

1991-2  
B. C. U.

III 460 535

# **SPECTROSCOPIE OPTICA APLICATA**

**(APARATE ŞI METODE)**

**— CAIET DE LUCRARI —**

**Sub redacția Prof. dr. ATH. TRUȚIA**

**EDITURĂ UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI**

**1995**



BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITARĂ  
București

Cota 460 535

Inventar 793 597

b. 101662

CAIET DE LUCRĂRI DE  
**SPECTROSCOPIE OPTICĂ  
APLICATĂ**  
(APARATE ȘI METODE)

Sub redacția Prof. dr. Ath. Truția

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

1995

Referenți științifici: Prof. dr. Iancu Iova  
Conf. dr. Alexandrina Ioan

Biblioteca Centrală Universitară  
BUCUREȘTI  
Cota ... *111 460535* .....  
Inventar ... *793557* .....

*RUF 269/95*

Textele au fost elaborate de următorul colectiv:

Prof. dr. Ath. Truția: I; II-5; III-1, 2, 3, 4; IV-4, 5;

Conf. dr. L. Nasta: II-1; IV-2, 6;

Lect. dr. F. Iova: I; II-2, 3, 4; III-1, 2, 3, 4;

Asist. I. Ioniță: II-1; IV-2, 3;

Asist. D. Bejan: IV-1, 5, 6.

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universității București.  
Orice reproducere sau traducere, fie și parțială, precum  
și contrafacerile de orice tip, intră sub incidența Codului Penal.

ISBN - 973 - 9160 - 70 - 0

## PREFAȚĂ

Acest CAIET DE LUCRĂRI este la a treia sa editie, după cele din anii 1976 și 1987. Evident, în timpul care s-a scurs, s-au schimbat multe, atât în ce privește specificul subiectelor tratate cât și nivelul la care ele au fost abordate. Totuși, am păstrat, pe cât posibil, un nivel acceptabil, având în vedere că materialul este utilizat, în afara studenților facultății de fizică, și de o serie, foarte diversă, de practicanți ai metodelor spectroscopice din învățământ, cercetare și uzine.

Pregătirea de bază, presupusă, a celor care vor utiliza acest material, cuprinde, între altele, noțiuni de spectroscopie optică atomică și moleculară, la nivelul uneia dintre cărțile date în bibliografie.

În ce privește aspectele tehnice implicate, există o evoluție mare în ultimul timp, mai ales datorită apariției calculatoarelor. Ele nu modifică însă bazele propriu zise ale spectroscopiei, ci doar modul de prelevare și prelucrare a datelor. Calculatorul nu schimbă rezultatele analizei spectrale, dar le obține mai rapid, chiar mult mai rapid în unele cazuri și le face mai prezentabile.

Atâta vreme cât nu urmărim mare viteză și/sau o prelucrare și reprezentare moderne a rezultatelor măsurătorilor, aparatele ne-computerizate sînt la fel de bune ca cele modernizate. Acesta este cazul în foarte multe din laboratoarele românești, din mai toate domeniile care utilizează metodele spectrale. Ca atare, aici, sînt prezentate lucrările așa cum au fost ele înainte de valul computerizării.

Trecerea la forma sofisticată se poate face, însă, relativ simplu, prin utilizarea unor calculatoare independente (chiar din cele foarte mici, tip Z-80, 64 KB) prin intermediul unor interfețe realizabile pe plan local (cu un circuit 8255, dacă aparatul spec-

tral are un afisaj digital, sau cu un convertor analog/digital pe 8, 10 sau 12 biti, dacă nu are). Programele TEMPUS și COPERNICUS care au funcționat și funcționează în facultatea noastră au avut și rolul de a ne familiariza cu aceste transformări, pînă la realizarea lor practică, sarcina noastră fiind de a le răspîndi.

Metodele de analiză s-au și diversificat, în sensul că unele determinări se pot face și pe alte căi. Totuși, analizele optico-spectrale prin emisie, absorbție, luminescență sau Raman rămîn, pe departe, cele mai utilizate atît la noi cît și pe plan mondial. În țara noastră există o vastă rețea de astfel de aparate.

Prezentul material este destinat tuturor celor care doresc să se antreneze în domeniu, pentru a utiliza cu eficiență aparatura existentă la noi, astfel încît să ne putem alinia, științific și aplicativ (industrial), la standardele internaționale.

București, 1 iunie 1994

Prof. dr. Ath. Truția

# I. STUDIU INTRODUCTIV

## MARIMILE CARACTERISTICE ALE APARATELOR SPECTRALE

Aparatele spectrale dispersive, destinate analizei prin emisie, servesc la descompunerea radiațiilor optice globale, date de sursele (izvoarele) spectrale, în radiațiile monocromatice (liniile spectrale) componente, adică la obținerea spectrului radiației emise de atomii (moleculele) dintr-un izvor spectral.

După sistemul dispersiv, aparatele spectrale pot fi [1-4]:

- aparate cu prismă;
- aparate cu rețea;
- aparate interferențiale.

### 1. APARATE SPECTRALE DISPERSIVE

#### 1.1. APARATE CU PRISMĂ

Obținerea spectrului cu ajutorul unui aparat cu prismă se bazează pe fenomenul de dispersie a radiației optice, adică de variație a indicelui de refracție,  $n$ , al unui mediu (în cazul nostru al prisme din sticlă, cuarț, etc.) în funcție de lungimea de undă a radiației care îl străbate.

Spectrul este constituit dintr-o serie de imagini monocromatice (de exemplu R,G,V, Fig.1) ale unei fante, F, numită fantă de intrare - o deschidere îngustă, cca.  $0,002 \times 2$  cm, paralelă cu muchea A, a prisme P - iluminată de sursa utilizată, S.

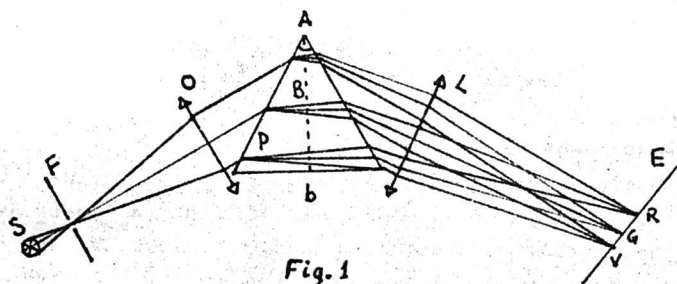


Fig.1

Fanta de intrare se găsește în planul focal al unui sistem optic convergent, de obicei acromat, obiectivul colimator, O, astfel că după trecerea prin acest obiectiv, fascicolul emis de punctul central al fantei, situat pe axul optic al obiectivului O, se transformă în fascicol paralel de raze care străbate prisma în planul secțiunii ei principale. Montajul se face astfel încît radiația de lungime de undă mijlocie din spectrul sursei S, să fie perpendiculară pe planul bisector, B, al unghiului refringent, A, al prisme P.

La ieșirea din prismă (sau sistem de prisme), fascicolul de radiații străbate un al doilea sistem convergent, neacromat, obiectivul de focalizare, sau al camerei, L, în al cărui plan focal, E, înclinat, se formează imaginile reale, monocromatice, ale fantei, adică liniile spectrale R,G,V. Inclinarea planului focal mărește spațiul ocupat de spectru ușurînd observarea lui.

Se știe că o prismă se comportă ca un sistem optic stigmatic numai pentru un fascicol paralel de raze, străbătînd prisma în planul secțiunii ei principale și la minim de deviație, adică perpendicular pe B. Dar, datorită aberațiilor cromatice ale lentilei colimatoare (prezente într-o anumită măsură chiar atunci cînd ea este un acromat), condiția de astigmatism nu va fi riguros îndeplinită decît pentru o singură radiație (sau 2-3 radiații, în cazul acromatului) din spectru.

## 1.2. APARATE CU REȚEA

În esență, aceste aparate pot fi aproape identice cu aparatele cu prismă, dacă rețeaua e prin transmisie. Diferența apare însă cînd în loc de prismă, elementul dispersiv este o rețea plană de difracție prin reflexie (Fig.2), iar în loc de lentile de colimare și focalizare se folosesc oglinzi concave.

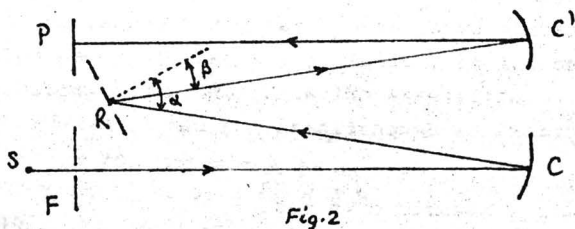
Sistemul are avantajul că distanța focală a oglinzii concave e independentă de lungimea de undă, deci problemele legate de corecțiile aberației cromatice ale colimatorului și lentilei de focalizare sînt eliminate. În plus, nu mai este necesar să se schimbe distanța fantă-oglinză colimatoare sau placă spectrală-oglinză, cu schimbarea lui  $\lambda$ , nici chiar atunci cînd lungimile de undă ale radiațiilor, cu



care se lucrează, sînt foarte diferite.

Prin urmare, principalele componente ale unui spectrograf cu rețea plană și două oglinzi concave sînt: fanta  $F$ , oglinda colimatoare  $C$ , rețeaua de difracție  $R$ , oglinda focalizatoare  $C'$  și caseta cu placa fotografică,  $P$ . (Există și aparate cu rețea plană și o singură oglindă - autocolimație - de ex. spectrograful PGS-2, "ZEISS", sau aparate cu rețea concavă, "autofocalizantă" fără lentile sau oglinzi).

Remarcăm că spre deosebire de spectrografele obișnuite, cu prismă unică, aci, fanta și caseta fotografică sînt de aceeași parte a aparatului. Cînd se dorește schimbarea domeniului spectral se rotește doar rețeaua; adică se schimbă unghiul de incidență  $\alpha$  (Fig.2).



Razele de lungime de undă  $\lambda$  sînt difractate de către rețea după unghiul  $\beta$ , în conformitate cu ecuația rețelei plane:

$$\sin \alpha \pm \sin \beta = nk\lambda \quad (1)$$

unde:  $n$  este reciproca constantei rețelei,  $d$ ,  $n = 1/d$ , iar  $k$  este ordinul spectrului.

### 1.3. MĂRIMI CARACTERISTICE ALE ELEMENTELOR DISPERSIVE ȘI ALE APARATELOR SPECTRALE CU PRISMĂ ȘI CU REȚEA

Dispersia unghiulară  $D_u$ , a unei prisme sau rețele plane, se definește ca raportul  $D_u = di'/d\lambda$ , unde  $di'$  este diferența unghiurilor de emergență din prismă sau rețea, a două radiații a căror diferență de lungime de undă este  $d\lambda$ .

Pentru prismă, la deviație minimă, avem relația:

$$\frac{di'}{d\lambda} = 2 \frac{dn}{d\lambda} \sin\left(\frac{A}{2}\right) \frac{1}{\cos i'} \quad (2)$$

Pentru rețeaua plană:

$$\frac{di'}{d\lambda} = \frac{kn}{\cos i'} \quad (3)$$

Se observă că la prismă  $\frac{di'}{d\lambda}$  variază cu  $\lambda$  (pentru că  $\frac{dn}{d\lambda}$  variază cu  $\lambda$ ) pe când la o rețea, pentru un ordin dat de interferență, se obțin spectre cu dispersie unghiulară practic constantă (pentru  $i'=0$  sau  $i'$  foarte mici), pentru că  $\cos i'$  variază foarte puțin în aceste cazuri.

Puterea de rezoluție cromatică  $R$ , a prisme (rețelei) se definește ca raportul  $R = \frac{\lambda}{d\lambda}$  unde  $d\lambda$  este intervalul spectral dintre două linii spectrale apropiate ce mai pot fi separate, la limită, în spectru, cu acea prismă (rețea), iar  $\lambda$  este lungimea de undă medie a acestora. Aici se utilizează criteriul lui Rayleigh (a se vedea).

Pentru o prismă se demonstrează [4] că:

$$R \pm b \frac{dn}{d\lambda} \quad (4)$$

unde  $b$  este baza prisme, adică baza secțiunii ei principale (Fig.3), iar  $\frac{dn}{d\lambda}$  dispersia materialului din care e confecționată prisma.

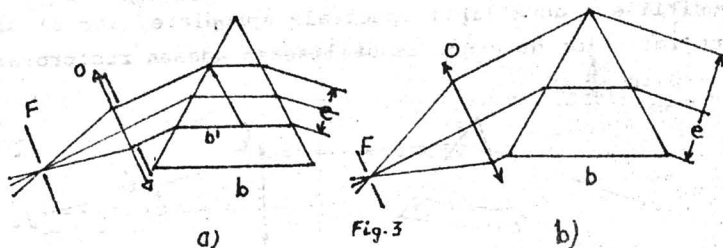
Pentru un material dat, în vederea măririi lui  $R$ , ar trebui mărită întreaga prismă sau numai unghiul refringent  $A$ , pentru a se obține o bază mai mare.

În primul caz sîntem limitați de găsirea unui material (bloc de sticlă optică, cuarț, etc.) de dimensiuni mari și omogen, iar în al doilea caz de fenomenul de reflexie totală ce s-ar produce cu razele incidente pe fața a doua a prisme, prin interiorul ei.

Totuși, pentru a putea mări puterea de rezoluție cromatică, se poate face ca radiația supusă analizei să strabată succesiv mai multe prisme. În acest caz, baza utilă, care intră în relație, va fi egală cu suma bazelor prismelor străbătute de lumină.

Trebuie menționat, în legătură cu aceasta, că neiluminarea

Întregii suprafețe a prisme este echivalentă cu reducerea bazei ei la  $b'$ , deci, cu reducerea puterii de rezoluție corespunzătoare (Fig.3a). Iluminarea corectă a unei prisme este arătată în Fig.3b (cînd e este maxim).



Valori mari ale dispersiei se obțin în apropierea marginii domeniului de transparență al materialului prisme. Din acest motiv, pentru domeniul vizibil, se folosește sticla, care absoarbe sub cca.4000 Å. Cuarțul e mai puțin bun pentru acest domeniu, din cauză că banda lui fundamentală de absorbție este situată cam pe la 1700 Å și deci, în vizibil, raportul  $\frac{dn}{d\lambda}$  e mic.

În cazul rețelei plane, expresia puterii de rezoluție [1] este:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = kN \quad (5)$$

unde N este numărul total de trăsături al rețelei (indiferent de desimea lor) care contribuie la difracție, adică numărul celor iluminate (din nou, o iluminare defectuoasă reduce puterea de rezoluție a elementului dispersiv).

Comparînd expresiile pentru puterea de rezoluție în cazul prisme și al rețelei, se observă că, în timp ce la prismă puterea de rezoluție variază cu lungimea de undă ( $\frac{dn}{d\lambda}$  variază) fiind mai scăzută la lungimi de undă mari, la rețea, pentru un ordin dat de difracție, puterea de rezoluție e practic constantă în tot spectrul. Aceasta face ca rețelele să fie preferate prismelor, mai ales cînd se lucrează la lungimi de undă mari (vizibil, roșu), unde rezoluția

și dispersia prismei scad foarte mult.

Am analizat caracteristicile elementelor dispersive, prismă și rețea. Să le vedem acum pe cele ale aparatelor spectrale dispersive.

Dispersia liniară,  $D_1$ , a unui aparat spectral este definită ca raportul  $D_1 = \frac{dx}{d\lambda}$ , în care  $dx$  reprezintă distanța, pe spectrogramă, între pozițiile a două linii spectrale apropiate, iar  $d\lambda$  diferența între lungimile lor de undă. Se utilizează adesea reciproca:  $\frac{d\lambda}{dx}$  dată în  $\frac{\text{nm}}{\text{mm}}$ , sau în  $\frac{\text{Å}}{\text{mm}}$ .

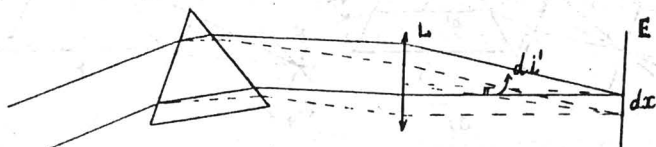


Fig. 4

După cum se poate vedea în Fig.4, unghiurile de dispersie fiind foarte mici, se poate scrie:

$$D_1 = \frac{dx}{d\lambda} = f \frac{di'}{d\lambda} \quad (6)$$

unde  $f$  este distanța focală a obiectivului de focalizare (camerei), iar  $di'$  este unghiul dintre direcțiile după care sînt deviate cele două radiații spectrale separate cu  $d\lambda$ .

În figura 5 este trasat mersul razelor pentru două linii spectrale, prin două lentile de focalizare alternative,  $L_{1,2}$ , cu distanțe focale  $f_2 > f_1$  ( $E_1$  și  $E_2$  fiind planele focale respective, în care se formează spectrul).

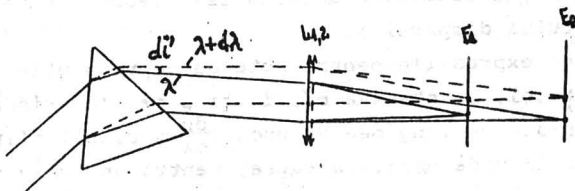


Fig. 5

Se observă că pentru o prismă (rețea) dată, dispersia liniară

crește direct proporțional cu distanța focală a obiectivului de focalizare. Se mai vede că dispersia liniară depinde și de înclinarea ecranului pe care se formează spectrul. (De obicei lentila  $L$  nu este -cum am mai spus- un acromat, tocmai pentru a obține un plan focal înclinat, deci o dispersie liniară mai mare).

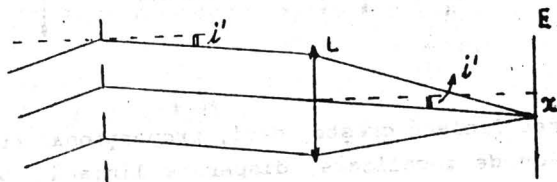


Fig. 6

În cazul rețelei plane  $D_1 = f \operatorname{tg} i'$  (vezi Fig.6). Derivând această expresie în raport cu  $\lambda$  se obține pentru dispersia liniară următoarea relație:

$$\frac{dD_1}{d\lambda} = f \frac{d(\operatorname{tg} i')}{d\lambda} = \frac{f}{\cos^2 i'} \frac{di'}{d\lambda} = \frac{fkn}{(\cos i')^3} \quad (7)$$

Se observă că dispersia liniară, practic constantă în lungul spectrului, este mai bună la rețele când lucrăm la  $\lambda$  mari, deoarece în acest domeniu dispersia liniară la prismă scade foarte mult.

Spectrele normale, obținute cu ajutorul rețelelor concave astfel încât raza emergentă să aibă întotdeauna  $i' = 0$ , au prezentat o deosebită importanță, deoarece dispersia liniară, riguros constantă, a aparatelor spectrale dispersive de acest tip, a permis determinarea foarte precisă a lungimilor de undă ale liniilor spectrale din domenii cercetate pentru prima dată.

Mărirea liniară transversală,  $\gamma$ , a unui sistem optic este definită ca raportul  $\gamma = y'/y$  unde  $y'$  este mărirea liniară a imaginii, (liniei spectrale), iar  $y$  mărirea obiectului, adică a fantei.

Din figura 7 reiese că: cu cât distanța focală a obiectivului colimator,  $O'$  ( $O''$ ), e mai mare, cu atât mărirea e mai mică ( pentru un obiectiv dat al camerei  $L$ ). Dimpotrivă, cu cât distanța focală a obiectivului de focalizare (al camerei,  $L$ ) e mai mare, (la o valoare dată  $O', O''$ ) cu atât mărirea e mai mare, așa cum se vede în Fig.8,

unde punem, pe rînd, pe  $L_1$ , respectiv  $L_2$ .

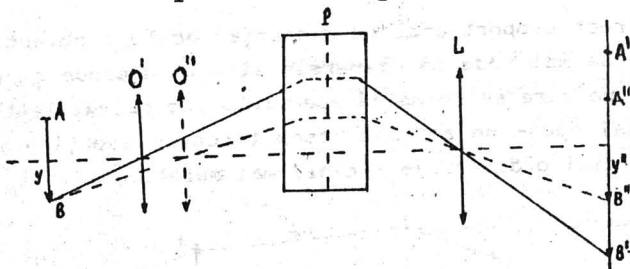


Fig. 7

Mărirea liniară crește, deci, proporțional cu distanța focală a obiectivelor de focalizare, dispersia liniară crește, de asemenea, dar iluminarea imaginii scade cu pătratul lui  $f$ , deoarece același flux de radiație cade pe o suprafață mai mare. Cu alte cuvinte, luminizitatea aparatului spectral scade foarte repede cu distanța focală a lui  $L$ .

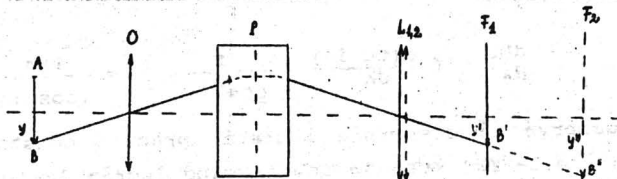


Fig. 8

## 2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL MĂRIMILOR CARACTERISTICE ALE UNUI APARAT SPECTRAL CU PRISMĂ

Dispozitivul experimental cu care se lucrează reprezintă ceea ce se numește în mod curent un spectroscop, spectrograf sau monocromator. Modul în care piesele lui componente sînt manevrate în scopul obținerii celei mai mari clarități în spectru se numește *punere la punct a aparatului spectral*, obținerea condițiilor optime de lucru, operație care se execută înainte de a efectua măsurătorile propriu-zise, cu aparatul spectral.

Montajul (Fig.9) folosește două bancuri  $B_1$  și  $B_2$  care sînt articulate la mijloc pe o piesă triunghiulară, și care formează

între ele un unghi variabil. Celălalt capăt al lui  $B_1$  se sprijină pe o piesă reglabilă în înălțime. Bancul  $B_2$  se sprijină cu capătul opus triunghiului pe o șină  $S'$  care permite deplasarea acestuia astfel încît spectrul obținut să poată fi observat pe toată întinderea lui (în vizibil) ca și reglarea pe înălțime. Talpa triunghiulară mai susține o tijă cilindrică, pe care se află o masuță circulară. Pe această masuță se vor monta platformele pe care sînt fixate prismele, P.

La începerea lucrului se va verifica orizontalitatea sistemului  
Se va realiza montajul din Fig.9.

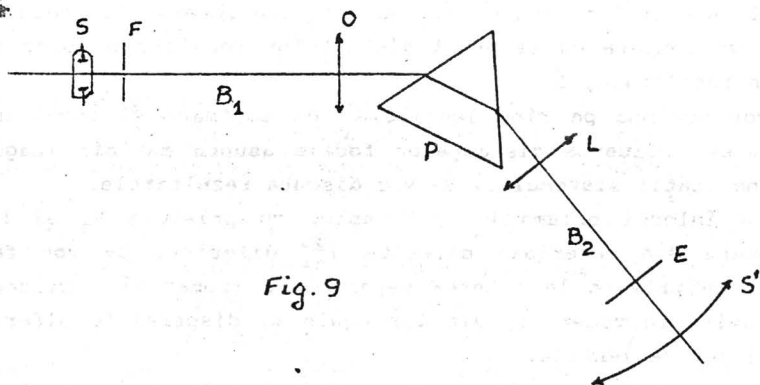


Fig.9

Pe bancul  $B_1$  se fixează în suporturi : sursa de lumină, S (lampa de Hg), fanta F, dreptunghiulară, lentila colimatoare, O, iar pe masuța centrală, prisma P (așezată la minimul de deviație), sau sistemul de prisme.

Pe bancul  $B_2$  se fixează : lentila obiectiv de focalizare L și, după caz, lupa Fresnel (cînd avem un spectroscop), ecranul E (spectrograf), sau fanta de ieșire (monocromator).

La început se va fixa prisma  $P_1$  - confecționată din sticlă cu o dispersie mai mare (mai refringentă), și ecranul E.

Se va folosi o pereche de lentile (colimator și de focalizare)

cu distanțe focale mijlocii și egale între ele și se va căuta să se obțină pe ecran spectrul bine pus la punct și bine iluminat. In acest caz, dacă lățimea fantei de intrare e aleasă corespunzător, dubletul galben bine separat al Hg, cu componentele: 5790,66 Å și 5769,60 Å, se va putea vedea cu ochiul liber pe ecran.

Se va studia influența punerii la punct a imaginii, a modului de iluminare a prisme, a dimensiunilor fantei, asupra separării dubletului și se vor discuta rezultatele.

Se înlocuiește ecranul cu lupa Fresnel și se măsoară intervalul dintre cele două linii ale dubletului galben al Hg.

Se schimbă obiectivul L, de focalizare și se măsoară din nou intervalul. Raportul mărimilor obținute pentru interval în cele două cazuri se va compara cu raportul distanțelor focale ale celor două lentile de focalizare, L.

Se vor schimba pe rând lentilele de colimare și focalizare, observându-se influența distanțelor focale asupra mărimii imaginii și a luminozității sistemului. Se vor discuta rezultatele.

Se va înlocui prisma  $P_1$ , succesiv, cu prismele  $P_2$  și  $P_3$ , confecționate din materiale diferite ( $\frac{dn}{d\lambda}$  diferit). Se vor face observații cu privire la puterea separatoare cromatică a prismelor studiate având în vedere bazele lor egale și dispersiile diferite, cu același set de lentile.

Se vor înlocui prismele simple cu sistemul de trei prismele confecționate din același material cu prisma  $P_2$  și lentila de focalizare atașată acestora. Spectrul se va observa pe ecranul situat pe un banc mic, mobil și se vor compara puterile de rezoluție cromatică în cele două cazuri (prisma simplă-sistem de trei prismele).

Se vor face aprecieri asupra separării minime posibile în diverse cazuri și se vor calcula puterile de rezoluție ale prismelor  $P_3$  și  $P_1$  pentru lungimea de undă dată de media celor două lungimi de undă corespunzătoare liniilor dubletului galben al Hg (5780 Å) folosind relația :

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = b \frac{dn}{d\lambda} \quad (8)$$



Pentru aceasta :

- a) se măsoară baza prisme;
- b) cu ajutorul unui goniometru se măsoară unghiul refringent,  $A$ , al prisme și unghiurile de deviație minimă ( $\delta_m$ ) pentru radiațiile Hg din vizibil;
- c) se trasează curba de dispersie  $n = f(\lambda)$  folosind relația:

$$n = \frac{\sin \frac{A + \delta_m}{2}}{\sin \frac{A}{2}} \quad (9)$$

d) se măsoară panta tangentei la curba  $n = f(\lambda)$ ,  $\left[\frac{dn}{d\lambda}\right]$ , în punctul (lungimea de undă) în care vrem să determinăm puterea de rezoluție cromatică a prisme ( $\lambda$  mediu a celor două radiații care compun dubletul, 5780 Å);

e) se calculează  $R$  potrivit relației (8) și apoi  $d\lambda$ ;

f) se compară rezultatele obținute cu efectul de separare observat experimental (prisma  $P_1$  nu separă dubletul, prisma  $P_3$  îl separă).

### 3. STUDIUL EXPERIMENTAL AL MĂRIMILOR CARACTERISTICE

#### ALE UNUI APARAT SPECTRAL CU REȚEA

Se va utiliza spectrograful cu rețea PGS-2 cu o lampă de Hg ca sursă spectrală. Înaintea determinărilor experimentale se va studia cartea tehnică a Spectrografului PGS-2 [5].

a) Se va observa spectrul obținut cu rețeaua de 651 tr/mm în ordinele  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$ . Ce se poate spune despre spectrele de ordin  $+$ , respectiv  $-$  ?

b) Se va măsura dispersia liniară în ordinul 1 și în ordinul 2 folosind dubletul galben al mercurului cu componentele 5790,66 Å și 5769,60 Å. Se va verifica dacă dispersia este dublă în ordinul doi.

c) Se va estima domeniul spectral liber prin observarea suprapunerii spectrelor de ordinul 2 și 3.

d) Se va calcula puterea de rezoluție teoretică în ordinul 1 și în ordinul 2. Se va estima intervalul minim  $d\lambda$  între două radiații care mai pot fi separate.

e) Se intercalează oglinda plană pentru trecerea dublă. Fascicolul este trimis, în acest caz, a doua oară pe rețea. Se obține, practic, aceeași dispersie ca la un spectrograf cu distanța focală dublă. Se vor relua punctele 1, 2, 3.

f) Schimbând rețeaua cu una de 1302 tr/mm se vor relua punctele anterioare, a) - e).

#### 4. COMPARAȚIE ÎNTRE APARATELE SPECTRALE CU PRISMĂ ȘI REȚEA

##### a) Domeniul spectral

În timp ce la un aparat cu prismă și cu rețea prin transmisie domeniul spectral este limitat de transparenta materialului din care e confecționată prisma (rețeaua), rețelele de difracție prin reflexie pot fi folosite din ultravioletul îndepărtat pînă la infraroșul îndepărtat, singurii parametri care variază cu domeniul spectral fiind numărul de trăsături pe unitatea de lungime și reflectivitatea suprafeței rețelei.

##### b) Dispersia

Comparînd spectrele obținute cu un aparat cu prismă și rețea, uzuale (ca material, constantă a rețelei și deschidere relativă), dispersia prisme e mult redusă în domeniul lungimilor de undă mari.

Așa cum am arătat, dispersia variază mult mai lent în lungul unui spectru (funcție de  $\lambda$ ) la rețea decît la prismă.

Pentru unghiuri mici de difracție, la rețea, dispersia poate fi socotită constantă. Se vor prefera, deci, rețelele la lungimi de undă mari (vizibil) și prismele la lungimi de undă mici. Orientativ, 3000 Å este punctul de echilibru.

##### c) Puterea de rezoluție cromatică

Dacă se ia în considerare faptul că dispersia unghiulară a unei rețele uzuale este superioară celei obținute cu o prismă, precum și faptul că în cazul rețelelor lărgimea utilă a fascicolului luminos poate fi mai mare decît în cazul prisme (se utilizează frecvent rețele cu lungimea porțiunii striate de 10 cm) și ținînd seama de faptul că puterea separatoare cromatică poate fi exprimată prin produsul între dispersia unghiulară și lărgimea utilă a fascicolului

luminos, rezultă superioritatea rețelelor în ceea ce privește puterea separatoare cromatică.

d) *Luminozitatea*

Deoarece în cazul rețelelor lumina difractată se răspîndește într-un număr oarecare de spectre (egal cu dublul ordinului maxim al rețelei de interferență, plus ordinul zero, foarte intens) pe cînd în cazul prismelor ea este concentrată într-un singur spectru, luminozitatea unui aparat spectral cu prismă este, prin urmare, mult mai mare decît cea a unui aparat cu rețea. Existența mai multor spectre la rețea produce suprapunerea capetelor spectrelor de ordine diferite ale acestora (dificultate care se elimină prin utilizarea filtrelor de ordin), ceea ce reprezintă un inconvenient apreciabil.

e) *Curbarea liniilor spectrale*

Se știe că într-un spectru obținut cu un aparat spectral cu prismă, liniile spectrale apar curbate, prezentînd convexitate spre lungimi de undă mari. (Acest aspect se explică ținînd seamă de deviația produsă de prismă pentru razele de lumină neconținute în secțiunea principală a prisme). În multe cazuri, forma curbă a liniei spectrale se poate compensa prin curbarea fantei, dar uneori ea constituie un inconvenient și, din acest punct de vedere, liniile spectrale, practic drepte, obținute cu o rețea, sînt de preferat.

## II. ANALIZA SPECTROCHIMICĂ PRIN EMISIE

### 1. ANALIZA CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ ÎN FLACĂRĂ

#### 1.1. GENERALITAȚI

Prima sursă spectrală utilizată în scopuri analitice (de către Bunsen, în anul 1858) a fost flacăra. La început ea consta dintr-un bec de gaz, cunoscut astăzi sub denumirea de bec Bunsen, iar mai târziu au fost obținute flăcările cu acetilenă, folosind drept combustant aerul și oxigenul.

Astăzi se cunosc o mulțime de combinații combustant-carburant, realizând o gamă largă de temperaturi (2100-3500 K) [6]. Aceste surse au remarcabile calități de reproductibilitate, dar sînt limitate în ceea ce privește numărul elementelor pe care le excită (cca.30) și a formei sub care trebuie să se prezinte mostra (numai soluții lichide, de obicei apoase).

Intr-un amestec de două gaze (de exemplu : acetilenă și aer) în anumite proporții, încălzit într-un punct al său la temperatura de aprindere a amestecului respectiv, se produce o reacție cu degajare de căldură care ridică temperatura amestecului pînă la cîteva mii de Kelvin (în exemplul dat, aproximativ 2600 K).

Pentru ca un astfel de amestec "aprins" să poată servi drept sursă spectrală el trebuie să îndeplinească anumite condiții [7]:

- să nu aibă spectru propriu sau acesta să fie cît mai redus;
- să funcționeze liniștit, într-un volum limitat, în aer liber;
- să se preteze la o introducere cît mai uniformă a mostrei;
- să nu aibă caracter nociv.

Prima condiție se realizează automat în flăcări, cu atît mai bine cu cît sînt mai reci, dar numai dacă gazele sînt pure. Totuși, se mai observă, în partea roșie a spectrului vizibil, un fond continuu, slab, care se datorește particulelor solide din gaze și recombinațiilor, iar în partea ultravioletă, mai ales benzilor OH-ului.

Spectrul de recombinare și benzile OH-ului nu pot fi practic înlăturate. Particulele solide se elimină, în mare măsură, prin filtrarea gazelor.

Funcționarea liniștită, uniformă, precum și limitarea volumului flăcării se realizează prin alegerea judicioasă a condițiilor de stabilizare a debitului de gaze și a formelor potrivite de arzătoare. Stabilirea debitului de combustant și carburant se face cu ajutorul a cîte două reductoare de presiune, de tip special, legate în serie, capabile să mențină presiunea gazului la o valoare dată cu o eroare de aproximativ  $\pm 0,005$  atm. pentru combustant și  $\pm 0,05$  mm coloana de apă pentru carburant, în timpul efectuării analizei.

Presiunea combustantului se măsoară de cele mai multe ori cu un manometru cu membrană metalică sau cu o coloană cu mercur, valorile obișnuite de lucru fiind cuprinse între 0,4 și 4 atm., iar măsurarea presiunii carburantului se face de obicei cu o coloană de apă, valorile uzuale ale denivelării fiind cuprinse între 15 și 70 mm. Valorile date pot varia cîteodată și în afara acestor limite depinzînd de diametrele duzelor arzătoarelor folosite.

Forma arzătoarelor folosite depinde, cum am spus, de condițiile de ardere și putem aminti unii din factorii importanți de care trebuie să se țina seamă cînd se proiectează un arzător:

- viteza cu care se propagă reacția și care trebuie echilibrată de viteza de curgere a gazelor, care poate fi, la rîndul său, controlată fie prin varierea debitului de amestec, fie prin varierea diametrului duzelor arzătorului, ori ambele;
- volumul pe care trebuie să-l aibă flacăra.

Rămîne de ales numai diametrul duzei arzătorului deoarece viteza de curgere a gazelor este limitată de volumul pe care trebuie să-l aibă flacăra.

## 1.2. APARATURA. INTRODUCEREA MOSTREI. PERFORMANȚE

Mostrele analizate în flacără sînt aproape exclusiv soluții apoase. Aceasta contribuie la succesul deosebit al flăcării în domeniul analizelor cantitative : soluțiile apoase permit realizarea unor etaloane bine controlate cantitativ și o introducere foarte

uniformă a acestora în sursa spectrală, ceea ce se realizează numai parțial și cu mari dificultăți, sau nu se realizează de loc, cu mostre solide (arc, scînteie).

Introducerea mostrei în flacără cuprinde mai multe etape: pulverizarea, uscarea (cristalizarea), topirea și evaporarea.

Oxigenul comprimat intră în pulverizator prin duza de combustibil a pulverizatorului I și produce pulverizarea soluției, obținându-se împrăștierea ei sub formă de ceață fină (Fig.1). Picăturile au diametre distribuite în jurul valorii de aproximativ  $20\ \mu\text{m}$ . Dispozitivul de pulverizare mai conține, uneori, și o bilă de sticlă așezată la 0,5-1 cm de duzele pulverizatorului, în curentul de picături, cu rolul de a le sparge pe cele mai mari.

Amestecul oxigen-ceață trece în vasul sferic II, unde, datorită micșorării vitezei de curgere, din cauza măririi secțiunii, o parte din lichidul pulverizat mai grosolan se depune pe peretele vasului și curge prin conducta de la partea inferioară a vasului.

Amestecul oxigen-picături fine trece apoi, împreună cu gazul combustibil, în vasul de amestec III și de aici în duza arzătorului IV, unde este aprins.

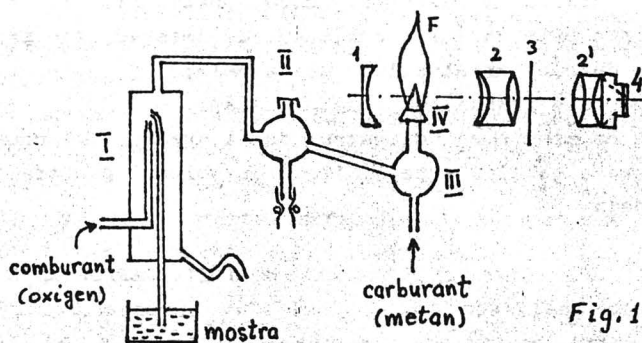


Fig. 1

Înainte de a pătrunde în sursă, picăturile pierd apa (care se evaporă datorită temperaturii ridicate a arzătorului), așa încît în

sursă pătrund vapori de apă și mici cristale reprezentând proba. Odată ajunse în sursă, cristalele se topește și apoi se evaporă.

O serie de elemente (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, In, Tl, Mn, Cu, Ag) se manifestă spectral, prin emisie, în flacără, pînă la o concentrație a soluției de  $10^{-5}$  mol/l; grupa următoare de sensibilitate (Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Rh) se oprește la  $10^{-4}$  mol/l; grupa a treia (Ba, Mg, Pd, Pb, Ra), la  $10^{-3}$  mol/l; a patra (Cd, Hg, Pt, Au) mai apare la  $10^{-2}$  mol/l; în sfîrșit, o ultimă grupă, din care face parte Zn, se excită, adică poate fi detectată în flacără, numai la concentrații foarte mari: 1 mol/l.

Potențialele de excitare ale atomilor cresc, în general foarte încet de la o grupă la alta, dar există destule excepții. Pe de altă parte se cunosc elemente (Al, Ti, V, Sr, Mo, W, Re, Ce, Bi, U, Hf, Ir, B, La) care au potențiale scăzute și ale căror spectre de emisie lipsesc din flacără, chiar atunci cînd se utilizează soluții saturate. Deci, potențialul de excitare al elementelor enumerate, nu poate explica, singur, variația sensibilității de decelare a diverselor grupe.

Principalele cauze pentru neapariția spectrelor sînt:

- valoarea temperaturii de evaporare a probei, sau a oxidului corespunzător (care se poate forma în sursă înainte sau după topirea particulelor de probă);

- dacă evaporarea a fost totuși realizată, valoarea energiei de disociere a moleculelor probei, sau oxidului corespunzător, rezultat din evaporare;

- dacă și disocierea a fost realizată, s-ar putea ca linia spectrală considerată să fie emisă cu mică probabilitate, ceea ce cere alegerea altei linii (dacă există), dacă nu, trebuie să eliminăm elementul respectiv din rîndul celor care se excită ușor în flacără.

Ultimul factor este mai puțin esențial și este valabil numai în puține cazuri, primii doi sînt însă hotărîtori. Pentru eliminarea tuturor acestor factori este nevoie de energii mai mari în sursă, adică de temperaturi mai înalte (folosirea altui izvor).

Pentru a obține cea mai bună precizie a măsurătorilor este necesar să se mențină constantă în timp, presiunea gazelor comburant

și carburant. Presiunea oxigenului se ia cît mai mare posibil deoarece randamentul pulverizării crește cu presiunea. Odată fixată presiunea oxigenului, se modifică presiunea gazului metan pînă la o valoare maximă numită "punct de întoarcere", după care se obține o scădere și apoi o nouă creștere a semnalului, dar de data aceasta pe seama radiației continue a carbonului rezultat din arderea incompletă. Ne întoarcem cu presiunea carburantului la valoarea cu care s-a obținut primul maxim și rămînem aici. Astfel se asigură un randament maxim de excitare și o bună constanță în timp a intensității spectrelor.

### 1.3. ANALIZA CALITATIVĂ ÎN FLACĂRĂ

O caracteristică importantă a spectrelor de flacără, în afară de faptul că sînt constante în timp, este aceea că ele sînt sărace, conținînd doar cîteva linii, sau benzi, pentru fiecare element.

Aceasta permite, pe de o parte, să putem recunoaște ușor un spectru, iar pe de altă parte, utilizarea unei aparaturi puțin dispersivă, adică ieftină, sau chiar eliminarea totală a acesteia, prin utilizarea filtrelor potrivite pentru fiecare element. Filtrele monocromatice sînt astfel alese încît fiecare să transmită într-o regiune a spectrului în care numai unul din toate elementele (care se excită obișnuit în sursă) emite o linie sau o bandă, în tot restul spectrului fiind opace (pe fiecare din ele este scris elementul corespunzător).

Analiza calitativă se face în aceste cazuri extrem de simplu: se introduce proba în sursă și se constată vizual, sau cu o celulă fotoelectrică, dacă prin filtru trece o radiație. În caz afirmativ, știm că proba conține elementul înscris pe filtru, și invers.

Dacă pentru analiză folosim un aparat dispersiv (spectroscop, spectrograf, monocromator), care dispune totdeauna de o scală gradată, în unități arbitrare, sau în  $\lambda$  (Å, nm), putem urma două căi:

#### a) Analiza calitativă prin comparație

Se vizează întîi spectrul flăcării libere de probă și se introduce apă distilată. Se constată apariția unei linii galbene (de fapt un dublet), aparținînd sodiului, care este totdeauna prezent în apă



și chiar în firele de praf din atmosferă. Suprapunem firul reticular al spectroscopului peste linia Na și notăm diviziunea citită. Introducem apoi, pe rînd, soluții de LiCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, etc. cercetînd, de fiecare dată, spectrul emis de ele (linii, benzi) notînd poziția la care ele apar pe scala gradată precum și culoarea, împreună cu unele aprecieri asupra intensităților corespunzătoare. După ce am notat pe rînd pozițiile liniilor pentru toate soluțiile simple, introducem în flacără proba necunoscută (de analizat) și notăm pozițiile, pe aceeași scală, ale tuturor componentelor acesteia. Coincidența unor valori ale scalei pentru probă și elementele cunoscute, citite anterior, reprezintă identificarea acestora din urmă în mostra de analizat.

#### b) Analiza calitativă cu ajutorul tabelelor

În primul rînd se face etalonarea aparatului în lungimi de undă (dacă aparatul nu are scala în  $\lambda$ ). Se studiază apoi spectrul probei, notîndu-se diviziunile la care apar liniile și din curba de dispersie (etalonare) se află lungimile de undă corespunzătoare.

Cu ajutorul tabelelor de linii spectrale [8] se găsesc elementele cărora aparțin aceste linii și prin urmare elementele din probă. Această operație se face cu anumite precauții. În tabele sînt date și unele caracteristici ca: intensitatea relativă, potențialul de excitare și persistența liniilor. Primele două caracteristici ajută la identificarea liniilor, iar cea de a treia atestă apartenența lor. Liniile persistente se mai numesc *linii ultime*, deoarece ele, rezultînd din tranziții de pe nivelele imediat superioare nivelului fundamental, sînt mai intense și dispar ultimele cînd concentrația elementului tinde către zero. În ordinea inversă a dispariției lor din spectru, ele se notează cu  $U_1, U_2, U_3, \dots$ , pentru liniile atomilor neutri,  $V_1, V_2, V_3, \dots$ , pentru ioni.

Pentru a fi siguri că un element există într-o probă, trebuie să ne asigurăm că în spectru există liniile ultime, din domeniul spectral analizat, ale acestui element.

Pentru o identificare mai rapidă, cînd utilizăm tabelele, trebuie să ținem seamă de următoarele:

1. se lucrează cu coloana de intensități de linii în arc, spectrele corespunzătoare fiind mai apropiate de cele de flacără;

2. liniile cu potențiale de excitare mai mari decât 4eV nu se observă, decit foarte rar, în flacără;
3. liniile de intensități relative, sub 200 în arc, nu apar în flacără decit la concentrații foarte mari;
4. spectrele aparținând exclusiv metalelor alcaline nu conțin benzi.

#### 1.4. ANALIZA CANTITATIVĂ

Determinările cantitative în flacără, se bazează pe legătura care există între concentrația probei și intensitatea radiației spectrale emise de către atomii acesteia. Metoda cea mai des folosită este metoda fotoelectrică.

Aparatul conține, pe lângă dispozitivul de pulverizare, un sistem optic de concentrare și filtrare a radiațiilor, precum și un sistem pentru măsurarea intensității radiației emise, constind dintr-un fotoelement cu seleniu și un galvanometru, Fig.1. Lumina flăcării, F, cade pe un filtru, 3, care lasă să treacă numai linia spectrală caracteristică elementului care se dozează, după care radiația cade pe stratul sensibil, 4, al fotoelementului. Acesta va da un semnal electric proporțional cu intensitatea radiației care, la rândul ei, este proporțională cu concentrația elementului de dozat.

Oglinda concavă 1 și sistemul condensor 2 și 2', au rolul de a mări fluxul radiant ce cade pe fotoelement, dând o imagine dreaptă și una inversă a flăcării pe fotoelement.

Mersul unei analize cantitative:

- a) se fac întâi o serie de probe etalon, soluții apoase, având concentrații,  $c_i$  cunoscute și conținând elementul care urmează să fie determinat;
- b) se introduc, pe rînd, în flacără, în ordinea crescătoare a concentrațiilor, cu ajutorul pulverizatorului, soluțiile etalon, notîndu-se deviațiile corespunzătoare, D, la galvanometru;
- c) cu aceste date se trasează curba de dozare  $D = f(c)$  (uneori e mai comodă o reprezentare  $D = f[\log(c)]$ );
- d) se introduce proba de analizat în flacără, în aceleași condiții și cu același filtru și se citește deviația corespunzătoare;
- e) valoarea acestei deviații permite, prin intermediul curbei de

dozare, trasată anterior cu etaloanele, determinarea concentrației elementului chimic respectiv.

Analiza în flacără are avantajul că, fiind vorba de soluții, contaminarea de la o probă la alta e minimă, singura precauție care trebuie luată este de a elimina prezența simultană a două elemente care interacționează chimic și care ar falsifica rezultatele. Pe de altă parte în cazul flăcării, mostrele fiind soluții, se elimină istoria probelor, foarte jenantă în alte surse, care utilizează probe solide (arc).

Pentru a pregăti celula fotoelectrică în vederea măsurătorilor este necesar ca aceasta să fie supusă unui flux uzual, un interval de timp (20-30 min.), timp în care se pulverizează o soluție de concentrație medie.

## 2. ANALIZA CALITATIVĂ 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, sînt limitate la cîteva 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 făcînd alcalinele și alte cîteva elemente care se excită ușor în flacără). Din acest motiv, spectrele atomice se mai numesc spectre "de arc". Liniile spectrale "de arc" sînt fine (datorită valorilor moderate ale cîmpurilor 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, s.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!

În cazul în care avem de efectuat o analiză a "urmelor" unor elemente, vom urmări îndeplinirea condițiilor unei maxime sensibilități de analiză.

Limita de sensibilitate a detecției în analiza spectrală fotografică este determinată în principal de următorii trei factori:

1. Concentrația "urmei" este atât de mică încât linia spectrală nu se detașează din variațiile radiației de fond.

2. Iradierea plăcii spectrale este atât de slabă încât nu este atins pragul sensibilității emulsiei fotografice, linia neînregistrându-se.

3. Linia de analiză este perturbată de alte linii, apropiate în spectru.

Punctul 1 este o limită de principiu, care nu poate fi trecută printr-o expunere prelungită. Sensibilitatea de detecție poate fi crescută numai prin ameliorarea raportului intensității liniei față de fondul continuu. Acest rezultat poate fi obținut utilizând exci-tarea sub gaz de protecție, aditivi de elemente tampon, etc. [9].

Fondul perturbator poate fi diminuat, deasemenea, prin aplicarea rezoluției temporale a descărcării [10].

Pentru a obține sensibilitate maximă trebuie să alegem o lărgime potrivită a fantei aparatului spectral. La lărgimi mici de fantă, limita de detecție de la punctul 1 este independentă de lărgimea fantei, deoarece luminozitatea liniilor și fondul cresc în aceeași proporție cu lărgimea fantei. La lărgimi mai mari ale fantei, doar fondul continuă să crească în intensitate, în timp ce intensitatea lini-

ilor rămîne practic constantă, sensibilitatea de detecție diminuînd.

Valoarea optimă a lărgimii fantei se poate determina numai prin experiență, în cazuri concrete (vezi paragr. 3 al acestei lucrări).

Punctul 2 nu constituie o limită de principiu pentru că se poate mări sensibilitatea mărind timpul de expunere, în cazul spectrelor de intensitate slabă.

Timpul de înregistrare poate fi redus dacă se respectă următoarele condiții:

- Se utilizează arcu continuu;
- Se lucrează corect cu spectrograful: în privința iluminării elementului dispersiv și utilizării ordinului de cea mai mare luminozitate (în cazul rețelei);
- Se iluminează "direct" fanta spectrografului;
- Se utilizează lărgimea optimă a fantei;
- Se folosesc plăci fotografice sensibile în domeniul ales;
- Se fac expuneri suplimentare, dacă pragul de detecție nu a fost atins.

Unele dintre aceste condiții pot avea efect negativ asupra reproductibilității rezultatelor analizei, dar în determinarea "urmelor" se acceptă acest inconvenient deoarece metoda permite, în final, obținerea unei mari sensibilități de detecție.

Limita 3 poate fi suprimată prin mărirea dispersiei și a puterii de rezoluție a spectrografului.

## 2.2. OBTINEREA SPECTROGRAMEI PENTRU ANALIZA CALITATIVĂ

Instalația PGS-2, folosită în laborator pentru obținerea spectrogramelor în vederea analizelor calitative, este formată din trei piese principale:

- spectrograful cu rețea;
- suportul pentru electrozi, cu sistemul de iluminare a fantei spectrografului;
- generatorul de impulsuri de joasă tensiune.

Spectrograful cu rețea plană, descris pe larg în acest paragraf, are atașat un sistem electromecanic de deplasare a plăcii fotografice, de acționare a obturatorului și de expunere a scalei.

Din exterior putem acționa asupra fantei, variindu-i lărgimea

sau rotind-o în jurul axei optice a sistemului, precum și a unghiului de incidență a fascicolului luminos pe rețea.

Suportul pentru electrozi este conectat, cu ajutorul a două cabluri de înaltă tensiune, la generatorul de impulsuri. Tensiunea pe electrozi se întrerupe la deschiderea ușilor incintei în care se găsesc electrozii (pentru protecția operatorului).

Generatorul de impulsuri produce, preponderent, descărcări de tip "arc electric", care pot fi modificate, într-o anumită măsură, în cea de descărcare în "scînteie". El permite obținerea următoarelor forme de descărcare:

- arc continuu în curent alternativ;
- arc intermitent în curent alternativ;
- arc continuu în curent continuu;
- arc intermitent în curent continuu;
- descărcare de condensatori (spre scînteie);
- arc continuu în curent continuu, filtrat.

Arcul intermitent se aplică adeseori pentru a proteja materialul electrozilor ușor fuzibili. În timpul întreruperilor, materialul se poate răci.

### 2.2.1. Descrierea și modul de utilizare a spectrografului cu rețea, PGS-2

Spectrograful PGS-2, cu rețea plană, poate fi folosit la analizele spectrale de emisie, în domeniul spectral 200 - 1000 nm (ultraviolet, vizibil și infraroșu foarte apropiat). Atomii materialului de studiat sînt excitați într-o descărcare în arc (sau scînteie) radiația fiind dirijată spre spectrograf printr-un sistem de iluminare. Schema optică a spectrografului este prezentată în Fig.1.

Razele de lumină din sursa (1) trec prin condensorii (2) și (3) căzînd pe fanta de intrare (4), fiind reflectate de o oglindă (5) pe partea inferioară (10) a unei oglinzi concave (11) cu  $f = 2 \text{ m}$ , în focarul căreia se găsește fanta (4). Razele paralele, reflectate, cad pe rețeaua plană de difracție (13). După difracție, prin reflecție, razele cad din nou pe oglinda concavă, în partea superioară (12) care le focalizează pe placa fotografică (14) așezată deasupra

și în spatele rețelei, unde se formează spectrul. Rețeaua este așezată astfel încît unghiul de incidență,  $i$ , este egal (sau aproape egal) cu unghiul de difracție,  $i'$ , - montaj Ebert.

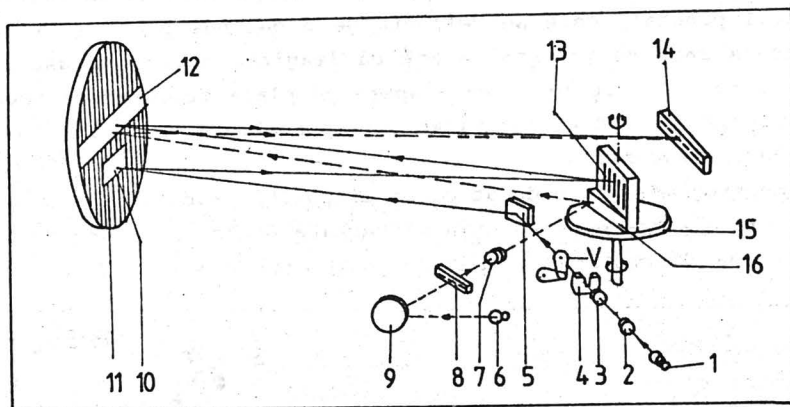


FIG. 1.

Relația rețelei este în acest caz:  $2 \sin i = nk$ , unde  $n$  este reciproca constantei rețelei,  $d$ ,  $n = 1/d$ , iar  $k$  este ordinul spectrului.

Rețeaua poate fi rotită ( $i$  variază) astfel încît pe placa fotografică se pot focaliza diferite domenii spectrale, în spectre de diverse ordine. Acest montaj are următoarele proprietăți:

- Dispersia și puterea de rezoluție cromatică ale spectrografului pot fi adaptate problemelor impuse prin utilizarea diferitelor ordine spectrale ( $k$ ) și prin schimbarea rețelelor (cu  $n$  diferit).

- Fanta este reprodusă stigmatic în planul plăcii fotografice, cu mărirea liniară 1.

- Sistemul de oglinzi este acromat, deci punerea la punct în funcție de  $\lambda$  nu este necesară. Ea se realizează pentru tot domeniul spectral prin reglarea distanței fantă-rețea.

- Câmpul imaginii este practic plan, deci nu e necesară curbarea plăcii spectrale.

- Liniile spectrale, practic, nu sînt curbate, dar pot fi inclinate, ca urmare a rotirii rețelei în planul ei. Inclinarea lini-

ilor poate fi compensată printr-o înclinare a fantei în sens opus. În spectrograf se mai găsește un mic proiector (7) cu ajutorul căruia e posibil să se proiecteze pe spectru o scală (8) divizată în lungimi de undă (nanometri), iluminată cu o lampă (6). Mersul razelor (pe Fig.1 punctat) care se reflectă pe o oglindă plană (16) legată de rețeaua care se rotește, arată că imaginea scalei se deplasează odată cu rotirea rețelei. Scala apare pe placa fotografică numai în cazul rețelei de 650 trăsături/mm corespunzătoare ordinului  $k = + 1$ , între 200 și 800 nm.

Spectrograful este dotat cu un dispozitiv suplimentar cu ajutorul căruia o parte din radiația difractată poate fi returnată pe rețea. Lumina difractată în direcția oglinzii plane S (Fig.2), este

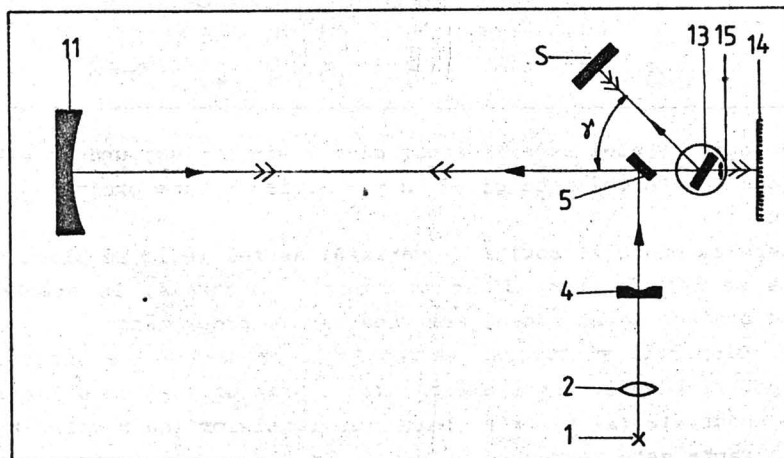


FIG.2.

reflectată spre rețea și nu revine în traectoria principală a razelor decât după o nouă dispersie. Astfel se produce spectrul de "dublă trecere", cu o dispersie de aproximativ două ori mai mare și cu o putere de rezoluție aproape dublă. Oglinda plană e înclinată așa încît spectrul de "dublă trecere" se situează sub spectrul de "trecere simplă", care apare în același timp. Alături de spectrul de "dublă trecere" mai apar spectre de "treceri multiple", acestea avînd



însă o intensitate foarte redusă.

Rețeaua standard cu care se lucrează în analizele curente, în laborator, este o rețea plană cu 651 trăsături/mm, cu unghiul de înclinare, de fapt strălucire, "blaze",  $\alpha = 5,6^\circ$ . Pentru o astfel de rețea, distribuția de intensitate în figura de difracție este reprezentată în Fig.3.

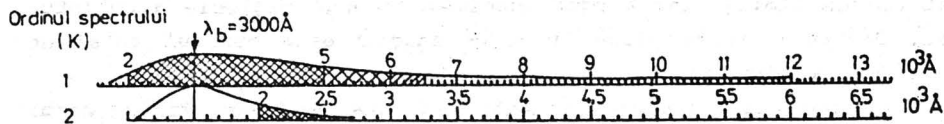


FIG.3.

În ordinul  $k = 1$ , lungimea de undă  $\lambda_b$  (de "blaze") - pentru care se obține maximum intensității în figura de difracție - este  $\lambda_b = 3000 \text{ \AA}$ , iar domeniul spectral corespunzător maximumului principal de difracție, pentru o singură fantă (maximumul modulator al intensității) [11] este cuprins între 200 și 600 nm, acesta fiind domeniul în care se poate lucra cu spectrograful în ordinul 1, în condiții de luminozitate bună.

Dispersia lineară reciprocă este, în ordinul 1, de  $7,4 \text{ \AA/mm}$ , suficientă pentru analizele curente.

Unghiul de rotire a rețelei (de incidență), poate fi variat între  $-70^\circ$  și  $+56^\circ$ .

Pentru ca radiația cu  $\lambda = 300 \text{ nm}$  să apară în centrul plăcii fotografice, unghiul de incidență,  $i$ , trebuie să fie de  $5,6^\circ$ . Determinarea acestei valori a unghiului  $i$  constituie, pentru studenți, o bună aplicație a teoriei rețelei plane cu unghi de "blaze".

Domeniile spectrale "blaze" se situează la ordine "pozitive", (indicații albe pe scala dreaptă și pe tamburul de rotire al rețelei).

Scala de  $\lambda$  va apărea în domeniul  $2,3^\circ - 16,3^\circ$  al unghiurilor.

În cartea tehnică a aparatului [5] este prezentată schema așezării, în scala lungimilor de undă, a spectrelor de diverse ordine (de la  $k=1$  la  $k=13$ ), corespunzătoare diverselor unghiuri de incidență. Se poate analiza astfel modul de suprapunere a spectrelor de di-

fracție de diferite ordine. Pentru separarea domeniilor spectrale, care se suprapun, este necesară folosirea filtrelor de ordin [5].

### 2.2.2. Puterea de rezoluție și dispersia liniară a spectrografului

a) Puterea de rezoluție,  $R$ , a spectrografului este dată de raportul  $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ , unde  $\Delta\lambda$  este intervalul de lungimi de undă cel mai mic între două linii spectrale pe care spectrograful le mai poate separa, la limită, iar  $\lambda$  este lungimea de undă mijlocie a dubletului. Pentru o rețea plană,  $R = kN$  unde  $N$  este numărul total de trăsături al rețelei.

Rețeaua utilizată are o lungime striată de 70 mm. Ținând seama de scăderea puterii de rezoluție datorată lărgimii finite a fantei spectrografului se obține, în domeniul UV, în primul ordin, în mijlocul plăcii fotografice, un interval de  $\Delta\lambda = 0,10 \text{ \AA}$ , iar în vizibil, în aceleași condiții,  $\Delta\lambda = 0,15 \text{ \AA}$ .

b) Dispersia liniară reciprocă este definită ca:

$$D_k = \frac{d\lambda}{dx} = \frac{\cos i'}{fkn} \quad (1)$$

unde  $x$  este coordonata de-a lungul spectrului.

La mijlocul plăcii ( $i = i'$ ):

$$D_k(0) = \frac{\cos i}{fkn} \quad (2)$$

Intr-un punct oarecare  $x$ , unde  $x$  este distanța de la mijlocul plăcii la punctul curent, dispersia este ușor diferită. Ea este dată de relația :

$$D_k(x) = D_k(0) \pm 0,000116 \cdot \lambda / 10^3 \cdot x \quad (\text{\AA}/\text{mm}) \quad (3)$$

In relația (3)  $\lambda$  este lungimea de undă la mijlocul plăcii.

Pentru a obține o rezoluție cât mai bună, fanta de intrare a spectrografului trebuie să fie de lărgime mică. Aceasta nu înseamnă oricât de mică, deoarece, sub anumite limite, intensitatea spectrului diminuează puternic fără ca puterea de rezoluție să se mărească

semnificativ - limita datorată difracției pe fantă.

În tabelă 1 se observă în ce măsură lărgimea liniilor, sau puterea de rezoluție și luminozitatea liniilor, depind de lărgimea fantei, dată în multipli ai unei fante de referință de lărgime  $d_0$  (minimă):

$$d_0 = m\lambda = f/w \cdot \cos i \cdot \lambda \quad (4)$$

unde  $m$  este deschiderea colimatorului,  $w \cdot \cos i$  - lărgimea activă a rețelei. La PGS-2 ( $f = 2075$  mm,  $w = 70$  mm) obținem :

$$d_0 = 30/\cos i \cdot \lambda \cdot 10^{-4} \mu\text{m} \quad (5)$$

Tabela 1

Puterea de rezoluție și luminozitatea în funcție de lărgimea fantei

Lărgimea fantei	Lărgimea liniei	Puterea de rezoluție (normată la 1)	Luminozitatea
0,0 $d_0$	1,00 $d_0$	0,00	0,00
0,5 $d_0$	1,05 $d_0$	0,95	0,11
1,0 $d_0$	1,21 $d_0$	0,83	0,42
1,5 $d_0$	1,58 $d_0$	0,63	0,70
2,0 $d_0$	2,07 $d_0$	0,47	0,86
3,0 $d_0$	3,01 $d_0$	0,33	0,94

Tabela 2 \*

Ordin / $\lambda$ (Å)	3000	4000	5500
$k = 1$	9	12	16,5
$k = 2$	9	13	19,4
$k = 3$	10	16	37,0

\* În tabelă 2 sînt date valorile  $d_0 = m\lambda$  (în  $\mu\text{m}$ ) pentru diferitele lungimi de undă și diferite ordine, în cazul rețelei cu 651 tr/mm.

Urmărind, ca scop, rezoluția maximă, sau o intensitate mare, în practică se aleg lărgimi de fante cuprinse între  $d = 1d_0$  și  $d = 2,2d_0$  pentru analize calitative și  $d = 50 \mu\text{m}$  și  $d = 80 \mu\text{m}$  pentru analize cantitative când pentru interceptare este necesar ca liniile spectrale să fie uniform înegrite.

### 2.2.3. Sistemul de iluminare

Pentru analizele spectrale, mersul razelor, de la izvorul spectral pînă la fanta de intrare, este de mare importanță.

Orice spectrograf are condensori pentru așa numita iluminare intermediară și pentru iluminare directă.

Sistemul de iluminare intermediară, cu trei condensori (fig.4), are avantajul că o imagine a sursei de lumină se poate observa pe o diafragmă intermediară, în afara spectrografului. Această imagine servește la centrarea sursei de lumină și la evitarea intrării în

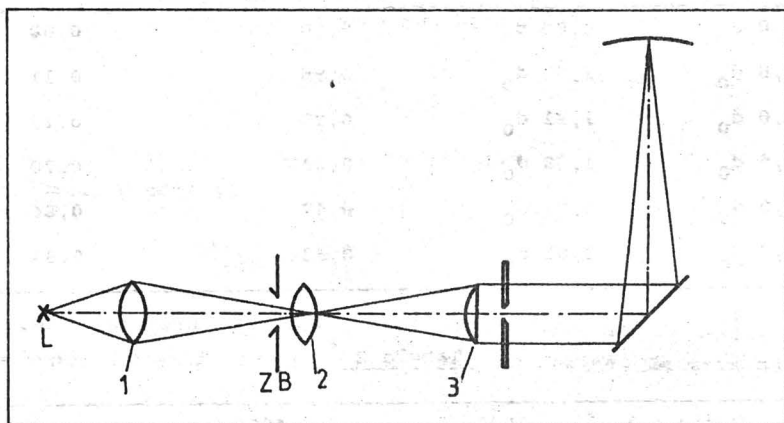


FIG.4.

aparatul spectral a radiației dintr-o anumită parte a sursei (electrozi incandescenti, de exemplu), care ar produce un fond (zgomot) dăunător.

Acest sistem de iluminare este necesar în analizele cantitative deoarece astfel fanta este iluminată omogen și sursa de lumină este

reprodusă pe diafragma de deschidere a aparatului, întregul proces de descărcare putînd fi înregistrat. Figura 4 prezintă sistemul de iluminare intermediară. Sistemul acromat, 1, formează imaginea mărită de aproximativ trei ori a sursei de lumină în spatele diafragmei intermediare ZB, a sistemului acromat, 2.

Condensatorul 3, care se găsește în sistemul adaptat fantei, mărește imaginea intermediară de 6 ori, astfel că mărirea totală este 18. Acromatul 2, formează imaginea aperturii sistemului 1 pe fantă.

Metoda iluminării directe, adică a formării imaginii sursei direct pe fanta spectrografului, cu un singur condensor, nu este recomandată pentru analize cantitative deoarece ea nu permite controlarea în totalitate a procesului de descărcare și astfel reproductibilitatea rezultatelor nu este bună, iar linia nu este iluminată uniform pe înălțimea sa.

În analizele calitative, pentru punerea în evidență a unor concentrații extrem de mici de substanță (urme), este însă puțin important să se obțină o mare precizie a reproductibilității, dar este foarte important să obținem, după cum am văzut, o mare sensibilitate a detecției. Aceasta se realizează măbind gradul de iluminare pe fantă, prin iluminare directă.

În laborator, studenții vor primi indicații privind alegerea valorilor optime ale parametrilor înregistrărilor fotografice.

### 2.3. INTERPRETAREA UNEI SPECTROGRAME

Toate liniile spectrale care apar în sursele uzuale, ale tuturor speciilor de atomi sînt cunoscute și tabelate [8].

Pentru a efectua o analiză calitativă este suficient să determinăm lungimile de undă ale liniilor emise de o probă complexă și să căutăm în tabele apartenența lor la speciile de atomi respective. Deci o analiză calitativă implică măsurarea lungimilor de undă ale liniilor spectrale.

În vederea efectuării unor astfel de măsurători, folosim un etalon de linii spectrale care este, de exemplu, fierul pentru oțeluri, [12], cu lungimi de undă cunoscute.

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) [4].

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

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", prin interpolare.

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, [8].

Pentru o atribuire corectă ne vom orienta și după intensitățile liniilor observate pe placă, care vor trebui să corespundă celor înscrise în tabele.

Pentru a avea certitudinea că elementele găsite în acest fel există în proba de analizat, se va urmări apariția 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 sînt cele mai probabile). În tabelele standard ele sînt notate cu  $U_1, U_2 \dots$ , pentru tranzițiile atomice și cu  $V_1, V_2 \dots$ , pentru tranzițiile ionice.

### Analiza calitativă de orientare - parțială

În acest caz scopul lucrării este acela de a testa prezența în probă a elementului X. Aceasta se efectuează verificînd prezența în spectru a liniilor sale "ultime" ( $U_1$  mai întîi, 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 otel de exemplu) peste fotografia, de aceeași mărime a liniilor fierului dintr-un anumit domeniu spectral (cel dorit), fotografie pe care sînt notate și pozițiile liniilor diverselor elemente de aliere. (Fotografiile sînt făcute cu același tip de aparat spectral și sînt mărite în aceeași proporție). Se observă astfel, prin suprapunerea celor două imagini prezența (sau absența) liniiei urmărite.

### 3. ANALIZA CANTITATIVĂ ÎN SCÎNTEIE

#### 3.1. GENERALITAȚI

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 scînteie ca sursă pentru analizele cantitative s-a realizat odată cu folosirea unui motor sincron de întrerupere în circuitul electric al scînteii, asigurîndu-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 decît a arcului (10000-30000 K), favorizînd apariția liniilor ionice.

Intensitățile liniilor spectrale vor fi mai mici decît 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 lățesc și se deplasează întrucîtva față de cele din flacără sau arc. Din aceste motive scînteia 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 scînteie este potrivită pentru analizele cantitative, deoarece energia particulelor accelerate în cîmpul electric dintre electrozi, este suficientă pentru a produce evaporarea simultană a tuturor componentelor probei, repetîndu-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 condiții-



le de bază ale analizei spectrale cantitative.

Relația fundamentală între concentrația  $c$ , a unui element în plasmă și intensitatea  $i$ , a unei linii spectrale emise de acest element, e dată de relația:

$$i = \sqrt{\frac{b}{a} c} \quad (\text{relația Scheibe-Lomakin}) \quad (1)$$

unde  $a$  și  $b$  sînt constante peste un domeniu relativ îngust de concentrații [9]. Valoarea lui  $a$  depinde de mai mulți factori, printre care: constantele fizice ale atomului respectiv și ale liniei spectrale corespunzătoare și compoziția chimică a materialului. Valoarea lui  $b$  diferă de la element la element dar, în general,  $b \sim 1$ .

O relație matematică similară cu (1) este:

$$i = A c^n \quad (\text{relația Malpica}) \quad (2)$$

În această relație  $A$  depinde de compoziția materialului și de temperatura plasmei, în timp ce  $n$  se schimbă în funcție de factorii care influențează procesul de emisie, în domeniul valorilor  $0,1-1,5$ .

Intensitatea liniilor spectrale nu depinde doar de concentrația elementului în plasmă, ci și de influența autoabsorbției. Aceasta crește cînd concentrația elementului crește. Astfel, intensitatea liniei spectrale nu crește liniar, ci mai puțin, peste o anumită valoare a concentrației. Pentru a elimina aceasta, orice expresie derivată trebuie să conțină un termen care să includă comportarea dependentă de concentrație a autoabsorbției. Un exemplu este relația:

$$i = A c^n e^{-\beta c} \quad (3)$$

Pentru a efectua o analiză cantitativă precisă, adică pentru a stabili cît 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, atît 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 sînt îndepărtate în spectru și ele nu diferă mult ca intensitate (cerințe legate de caracteristicile plăcii fotografice ca receptor selectiv și neliniar). Asemenea perechi de linii se aleg prin experiență [3].

Scriind relația (2) pentru cele două linii, notînd cu  $i_x$  și  $i_0$  intensitățile liniilor pentru elementul de dozat și pentru martor, respectiv, cu  $c_x$  și  $c_0$  concentrațiile corespunzătoare, vom obține pentru raportul intensităților :

$$\frac{i_x}{i_0} = \frac{A_x c_x^n}{A_0 c_0^n} \quad (4)$$

Dacă elementul martor este preponderent în probe, concentrația lui fiind mare și variînd puțin față de elementul de dozat, se poate considera  $c_0 = \text{constant}$ , și practic 100%. În acest caz, logaritmînd expresia (4) obținem :

$$\log \frac{i_x}{i_0} = k + n \log c_x \quad (5)$$

unde

$$k = \log \frac{A_x}{A_0} - n \log c_0 \quad (6)$$

Relația (5) reprezintă legătura dintre logaritmul rapoartelor intensităților celor două linii alese și logaritmul concentrației elementului de dozat. Această relație este folosită pentru trasarea dreptei de dozare utilizînd etaloane de concentrație pentru elementul de dozat. Din dreapta de dozare vom putea determina orice concentrație necunoscută pentru o probă oarecare, în limitele domeniului de concentrații ale etaloanelor.

### 3.2. DETERMINAREA RAPORTULUI DE INTENSITĂȚI A DOUĂ LINII SPECTRALE

În scopul determinării raportului de intensități pentru două linii spectrale înregistrate pe placa fotografică, este necesar să cunoaștem relația dintre înnegrirea  $S$  a plăcii fotografice și expunerea  $E = it$ , (unde  $i$  este intensitatea liniei spectrale, monocromatice, care produce înnegrirea, iar  $t$  - timpul de expunere).

Relația dintre expunere și înnegrire este foarte complicată și depinde puternic de condițiile de lucru, așa încât ea poate fi stabilită corect numai experimental. O curbă de înnegrire tipică este reprezentată în Fig.1.

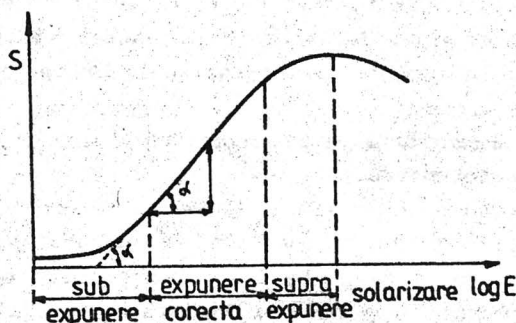


FIG.1.

Coeficientul de contrast al emulsiei fotografice este definit ca tangenta unghiului dintre porțiunea liniară a reprezentării grafice și axa expunerii :

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta S}{\Delta(\log E)} \quad (7)$$

Curba de înnegrire se poate trasa experimental folosind metoda atenuatorului în trepte. În acest procedeu, în fața fantei spectrografului se introduce un atenuator în trepte (având 3, 6, sau 9 trepte) astfel încât lumina care cade pe fantă este atenuată de-a lungul înălțimii acesteia. Atenuatorul constă dintr-un număr de

straturi alăturate semitransparente, de platină, depuse pe o lamă de cuarț, fiecare treaptă avînd o transmisie cunoscută  $\tau$  (în domeniul 100% - 4%) pe cît se poate la distanțe egale în scara  $\log \tau$ .

Este deosebit de important ca iluminarea fantei spectrografului, în dreptul tuturor fișiiilor filtrului, să fie aceeași, adică iluminarea uniformă a fantei, pe înălțimea ei, este absolut obligatorie.

Inregistrarea spectrelor se va face păstrînd aceleași condiții de lucru la toate probele (la generatorul de scînteie, spectrograf). Timpul de expunere se va păstra constant. Mai mult, înainte de fiecare expunere se va lăsa scînteia să funcționeze un timp - timpul de preardere - același de fiecare dată. În felul acesta ne asigurăm de un regim staționar al descărcării și astfel toate componentele probei vor apărea în spectru cu intensitatea corespunzătoare concentrației fiecăruia.

Innegrirea,  $S$ , produsă pe placă de radiațiile  $i_x$  și  $i_o$  se poate măsura cu un microfotometru [4].

Dacă pentru cele două linii alese (de exemplu pentru probe conținînd Mn) una a fierului, cealaltă a manganului, pentru toate probele și pentru toate treptele filtrului folosit expunerile sînt normale (adică lucrăm în porțiunea liniară a curbei de înnegrire) vom obține dependențele reprezentate în Fig.2.

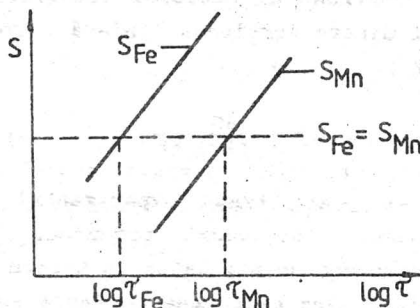


FIG.2

Cele două drepte sînt paralele întrucît liniile fiind apropiate în spectru, coeficienții de contrast din zonele respective ale emulsiei

fotografice au valori egale, sau foarte apropiate.

Cu reprezentarea din Fig.2, folosind metoda punctelor de egală înnegrire, vom determina valoarea raportului intensităților celor două linii spectrale. Punctele de egală înnegrire, obținute prin intersecția celor două drepte cu o dreaptă paralelă la axa absciselor,  $S_{Fe} = S_{Mn}$ , de abscise  $\log(\tau_{Fe})$  și  $\log(\tau_{Mn})$  respectiv, se vor determina pentru toate probele standard (de concentrații  $c_{Mn}$  cunoscute).

Pentru fiecare probă se va determina raportul:

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

Reprezentând acești logaritmi, funcție de concentrațiile cunoscute ale etaloanelor, se va obține dreapta de dozare.

Făcând aceleași determinări și pentru probele de concentrații necunoscute, înregistrate pe aceeași placă, folosind dreapta de dozare, găsim concentrațiile necunoscute.

## 4. SPECTROSCOPIA CU ÎNALTĂ PUTERE DE REZOLUȚIE

### 4.1. GENERALITĂȚI

Puterea de separare,  $R$ , la aparatele cu prismă nu depășește decât în cazuri excepționale valoarea de  $10^4$ , iar la aparatele cu rețea - câteva sute de mii. 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, sînt 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 caror 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, 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.

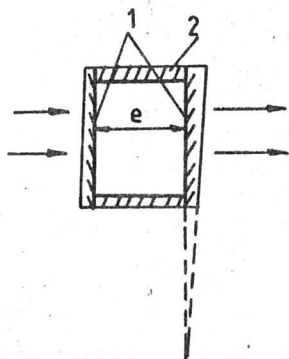


FIG.1

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 ale plăcilor, din timpul 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 [14], 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 sînt strînse de o lentilă, în planul focal al acesteia se vor observa inelele de interferență concentrice ale căror raze depind de unghiul de emergență (sau incidență),  $i$ , (Fig.2-b).

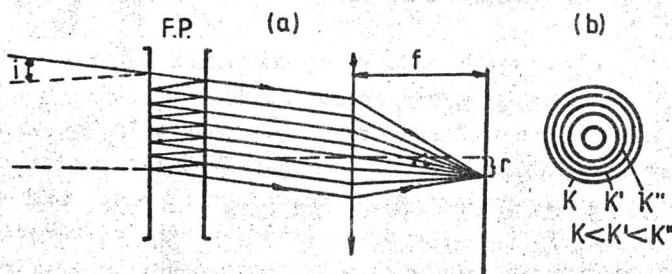


FIG.2.

Se știe că pentru o diferență de drum egală cu un număr întreg de  $\lambda$  ( $\delta=k\lambda$ ) 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 ( $i=0$ ):

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

Ordinul de interferență la centru este, după cum se vede, maxim și în general neîntreg,  $\epsilon$  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:

$$\Delta\lambda = \lambda^2/2d \quad (4)$$

Puterea de separare este  $R = KN_{ef}$  (5)

$$\text{iar } N_{ef} = \frac{\pi \sqrt{r}}{1 - r} \quad (6)$$

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 aprox. 92 și 98% [15].

#### 4.2. TIPURI DE MONTAJE CU ETALON FABRY - PEROT

##### a) cu înregistrare fotografică

Datorită domeniului spectral liber 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 un filtru interferențial. În Fig.3 se poate urmări schema dispozitivului experimental, compus dintr-un etalon, FP și un spectrograf, SP.

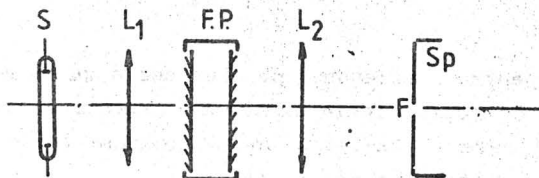


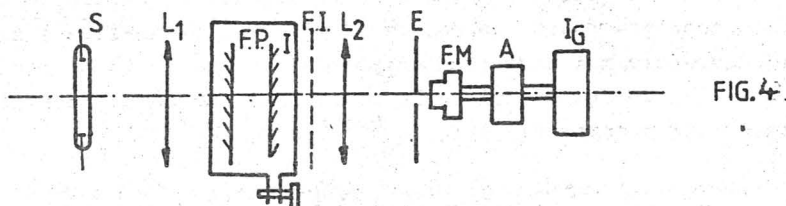
FIG.3

Sursa spectrală, S, trebuie să emită linii foarte fine. Ea poate fi



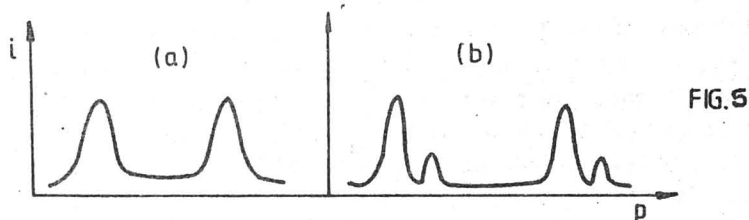
un tub cu descărcare în vapori de Hg la presiune joasă, cu electrozi externi, excitarea făcându-se cu ajutorul unei surse de înaltă frecvență. Fluxul de lumină este proiectat de lentila  $L_1$  pe etalonul FP. Figura de interferență este proiectată cu lentila  $L_2$  pe fanta unui spectrograf cu putere 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 liniei, arcele de cerc de pe linie 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



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 D, 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 sim-

plă, fără structură și Fig.5-b - pentru o structură fină, de dublet.



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 (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.

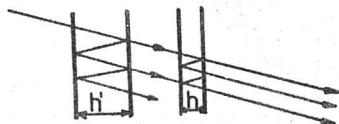


FIG.6

Pentru radiația care trece prin primul etalon, al doilea trebuie să satisfacă condiția de maxim, alfel 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 sînt legate de reglarea foarte exactă a raportului grosimii etaloanelor pentru a se produce coincidența maximelor, de alinierea lor riguroasă, cît și de pierderile mari de intensitate care se produc la trecerea luminii prin cele două etaloane.

#### 4.3. DETERMINAREA ORDINULUI DE INTERFERENȚĂ LA CENTRU [16]

Spectrograma obținută cu un spectrograf cuplat cu un etalon F.P. pentru liniile spectrale ale mercurului cu lungimile de undă  $\lambda$ ,  $\lambda'$ ,  $\lambda''$ ,  $\lambda'''$ , 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.) :

$$\begin{aligned} 2e \cos i_{n+1} &= (k-n-1)\lambda \\ 2e \cos i_n &= (k-n)\lambda \end{aligned} \quad (6)$$

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

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

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

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

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

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

Relația de lucru (9) va permite determinarea excedentelor fracționa-

re pentru fiecare din liniile spectrale utilizate:  $\lambda$ ,  $\lambda'$ ,  $\lambda''$ ,  $\lambda'''$ .

Putem exprima ordinele la centru (neîntregi), pentru toate liniile spectrale, în funcție de una singură, întrucît se pot scrie relațiile:

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

sau,

$$\begin{aligned} K'+\varepsilon' &= (K+\varepsilon)\lambda/\lambda' \\ K''+\varepsilon'' &= (K+\varepsilon)\lambda/\lambda'' \\ K'''+\varepsilon''' &= (K+\varepsilon)\lambda/\lambda''' \end{aligned} \quad (11)$$

$\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\varepsilon'''$  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  $\lambda$ , 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,  $k + e$ . Se calculează apoi și ordinele la centru pentru celelalte linii spectrale. Datorită impreciziei măsurărilor 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 cîte 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 măsurărilor 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, 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.

Scăzînd 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.

Presupunînd că avem mai multe componente ale structurii și fiecare formează un sistem propriu de inele, vom avea corespunzător:  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \text{etc.}$  De notat că, întrucît diferențele în  $k_0$  sînt practic nesemnificative, diferențele dintre pătratele diametrelor inele-

lelor 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:

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

unde  $i$  este componenta spectrală.

Diferența excedentelor fracționare pentru două componente este:

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

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:

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

Această diferență nu depinde de ordinul de interferență.

Pe baza celor stabilite mai sus se poate construi un tabel dreptunghiular [17] (numit Tabelul lui Tolanski, după numele celui ce 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 sînt trecute și diferențele  $\Delta$  pentru ordinele vecine ale fiecărei componente, și diferențele  $\delta$  dintre componentele vecine, din fiecare ordin.

Toate mărimile  $\delta$ , pe o linie orizontală, trebuie să fie aceleași. Se calculează valorile medii  $\langle \delta_{ab} \rangle$ ,  $\langle \delta_{bc} \rangle$ ,  $\langle \delta_{cd} \rangle \dots$ , ca și valoarea medie  $\langle \Delta \rangle$ . Din relația (19) diferențele dintre lungimile de

Tabela 2.

Componenta spectrală	Numărul de ordine al inelului									
	1		2		3		4		5	
a	$D_{1a}^2$	$\Delta_{12}$	$D_{2a}^2$	$\Delta_{23}$	$D_{3a}^2$	$\Delta_{34}$	$D_{4a}^2$	$\Delta_{45}$	$D_{5a}^2$	
	$\delta_{ab}$		$\delta_{ab}$		$\delta_{ab}$		$\delta_{ab}$		$\delta_{ab}$	
b	$D_{1b}^2$	$\Delta_{12}$	$D_{2b}^2$	$\Delta_{23}$	$D_{3b}^2$	$\Delta_{34}$	$D_{4b}^2$	$\Delta_{45}$	$D_{5b}^2$	
	$\delta_{bc}$		$\delta_{bc}$		$\delta_{bc}$		$\delta_{bc}$		$\delta_{bc}$	
c	$D_{1c}^2$	$\Delta_{12}$	$D_{2c}^2$	$\Delta_{23}$	$D_{3c}^2$	$\Delta_{34}$	$D_{4c}^2$	$\Delta_{45}$	$D_{5c}^2$	
	$\delta_{cd}$		$\delta_{cd}$		$\delta_{cd}$		$\delta_{cd}$		$\delta_{cd}$	
d	$D_{1d}^2$	$\Delta_{12}$	$D_{2d}^2$	$\Delta_{23}$	$D_{3d}^2$	$\Delta_{34}$	$D_{4d}^2$	$\Delta_{45}$	$D_{5d}^2$	

undă ale componentelor de structură vor fi date de relațiile:

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

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.

## 5. SPECTROSCOPIE ZEEMAN

### 5.1. GENERALITĂȚI

Stările de energie ale atomilor hidrogenoizi depind exclusiv de numărul cuantic principal  $n$ , cărora le corespund spectre de linii simple [18, 19], în toate problemele practice. Dacă analizăm însă spectrele acestor atomi cu aparate dispersive având mare putere de rezoluție, ca 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, desplicarea 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 aparatului spectral uzual.

Stările nici unui atom liber nu se descompun însă după valorile diferite ale numărului cuantic  $m$ , proiecțiile lui  $l$ . Aceasta se întâmplă numai într-un câmp extern.

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

Teoria efectului Zeeman [19,20], verificată experimental, arată că pot exista două grupe mari de efecte în cadrul acestui fenomen. Ele constau în așa numitele efecte Zeeman *normal* și *anormal*.

Primul proces desplicarea liniilor spectrale în trei componente, are loc în câmpuri magnetice slabe și se referă exclusiv la stări de *singlet*, sau cu alte cuvinte nu la atomi cu un singur electron ori alții care n-au astfel de stări. Efectul Zeeman anormal se împarte, la rândul său, în două categorii: după cum se produce în câmp slab sau în câmp tare. El se observă la atomi având alte stări decât *singlet*. În cazul câmpului slab desplicările sînt relativ complexe. La câmpuri intense desplicările se simplifică din nou, devenind asemănătoare cu cele ale efectului Zeeman normal. Să ne ocupăm de ele pe rînd.



## 5.2. EFECTUL ZEEMAN NORMAL

Conform teoriei [19, 20, 21], numărul de componente în care se descompun singleții (stările avînd 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,  $J = L$ , așa că ne ghidăm după  $L$ ). Astfel, în cîmp magnetic,  $H$ , slab, termenii (stările) 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, ș.a.m.d.

Distanța  $\Delta E$ , în scara energiei (numerelor de undă  $\Delta\tilde{\nu}$ ), 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  $\mu_B$  este momentul magnetic unghiular (magnetonul lui Bohr),  $m_0$ , masa de repaus a electronului,  $e$ , sarcina lui,  $c$ , viteza luminii în vid, iar  $\tilde{\nu}_L$  este așa numita frecvență Lorentz. Deci despicările în cîmp sînt egale în toate stările (nu depind de  $L$ ).

Datorită faptului că regula de selecție pentru numărul cuantic magnetic  $m$  este  $\Delta m = 0 \pm 1$ , rezultă că în spectru nu pot exista decît trei componente, indiferent de numărul de subnivele magnetice, Fig.1. Deci vom avea linia nedeviată cu frecvența  $\tilde{\nu}_0$  și cele două deviate față de linia fără cîmp, adică în general:

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

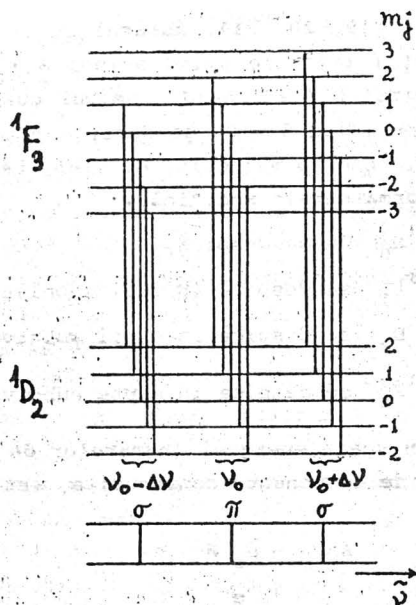


Fig. 1

Observate cu filtre polarizante, cele trei componente prezintă amplitudini avînd comportări specifice: linia centrală notată de obicei cu  $\pi$ , cea nedeviată, la o observare perpendiculară pe cîmpul magnetic, apare polarizată în lungul cîmpului  $H$ , iar celelalte două,  $\sigma$ , sînt polarizate perpendicular pe cîmp. Dacă observarea spectrului se face în lungul liniilor cîmpului magnetic extern (printr-o gaură practică în polii magnetului), numai cele două componente laterale se văd. Ele sînt polarizate circular spre dreapta și respectiv spre stînga. În acest caz componenta centrală, corespunzătoare tranzițiilor cu  $\Delta m = 0$ , nu se vede, din cauză că amplitudinea vectorului electric,  $E$ , din componenta undei electromagnetice (a radiației emise de sursa spectrală plasată în cîmp magnetic), vibrează chiar în direcția de observare și deci are componente nule în orice direcție dintr-un plan perpendicular pe această direcție.

### 5.3. EFECTUL ZEEMAN ANORMAL

#### Cazul câmpului slab.

Cum am spus la început, aici este vorba de atomi avînd stări cu multiplicități de spin mai mari decît unu, adică de termeni de dublet, triplet, etc. Noțiunea de câmp slab se referă la o despicare în câmp, mai mică decît despicerile naturale (de exemplu a dubletului alcalin) în atomul liber. În acest sens, limita pînă la care câmpul magnetic este considerat slab este variabilă de la un atom la altul. Astfel, un câmp magnetic de 10.000 Oerstezi este un câmp tare pentru hidrogen (despicări naturale  $\Delta\lambda \approx 0,1 \text{ \AA}$ ), iar unul de 50.000 Oerstezi este considerat a fi slab în cazul sodiului (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, ca înainte [18], prin relația:

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

Interacția dintre  $\vec{\mu}_l$  și  $\vec{\mu}_s$ , momentele magnetice datorate mișcărilor orbitale și de spin ale electronilor, provoacă precesia vectorilor  $\vec{\mu}_l$  și  $\vec{\mu}_s$  în jurul rezultantei  $\vec{\mu}_j$ . Cînd se calculează energia (2) de interacție (considerată ca o perturbare a stărilor atomului liber, fără câmp  $\vec{H}$ ), se utilizează f.d.u. ale acestor stări, neperturbate de către câmp. Prin urmare f.d.u. nefiind funcții proprii ale hamiltonianului problemei complete (perturbate), ceea ce se obține prin rezolvarea ecuației lui Schrödinger sînt valori medii. Făcînd media lui  $\vec{\mu}_j$  avem doua componente de discutat:  $\mu_{\perp}$  (perpendicular pe  $\vec{H}$ ) și  $\mu_{\parallel}$  (paralel cu  $\vec{H}$ ). Primul se anulează prin mișcarea de precesie, iar cel ce-al doilea este chiar media lui  $\mu_j$ ,  $\bar{\mu}_j$ . Un calcul simplu duce la expresia:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_j = \mu_{\parallel} &= \frac{eh}{4\pi m_0 c} \sqrt{j(j+1)} \left[ \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] = \\ &= \frac{eh}{4\pi m_0 c} \sqrt{j(j+1)} \left[ 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] = \\ &= \frac{eh}{4\pi m_0 c} \sqrt{j(j+1)} g \end{aligned} \quad (3)$$

unde am pus

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

g fiind așa numitul factor al lui Landé, (expresia este aceeași pentru J, L și S). Cum se vede, factorul lui Landé poate fi calculat dinainte pentru orice stare, având numere cuantice date. În tabelul 1, [19], sînt date valorile lui g pentru atomi și stări care vor servi părții experimentale.

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:

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

suplimentul de energie cîștigat de o stare în cîmp magnetic este:

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

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

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

și deci:

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

care duce la  $2j+1$  subnivele distincte, rezultate din ridicarea degenerării stării inițiale (fără cîmp). Aspectul spectrului depinde și de regulile de selecție care guvernează tranzițiile:  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Dacă se ia deplasarea Lorentz ca unitate avem:

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

reprezentînd distanța în scara numerelor de unda între două componente ale spectrului.

#### Cîmp tare

Trecînd la cazul cîmpului tare, semnalăm numai, că aici se ajunge la același tip de despiciări ca la efectul Zeeman normal, adică vom avea, pîna la urmă, o despiciare în trei a componentelor spectrale (despicierea nivelelor este dată de valoarea lui 1, și e mai complicată, avînd numerele de undă: inițial  $\tilde{\nu}_0$  ( $\Delta\tilde{\nu} = 0$ ) și deplasate,  $\tilde{\nu}_0 \pm \Delta\tilde{\nu}$  ( $\Delta\tilde{\nu} = \pm \mu_B H$ ) [21].

#### 5.4. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Se va utiliza un electromagnet "Dr. Weiss", capabil să producă un cîmp de 20.000 Oerstezi între polii săi conici, pe o porțiune mică a spațiului. Distanța dintre electrozi va fi de cca 8 mm, Fig.2. Între aceștia se va introduce, pe rînd, cîte un tub de descărcare, cu secțiune centrală mică (sub 8 mm), alimentat la o sur-

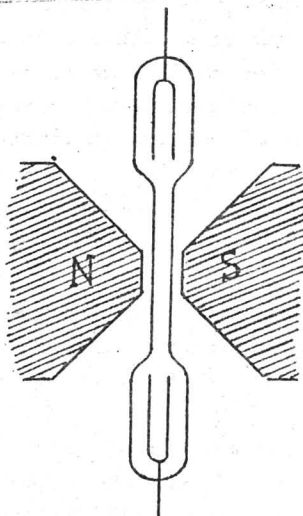


Fig. 2

să 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 (nearătat în figură). Pentru o înregistrare comodă, se va face o proiecție a regiunii centrale (în câmp) a tubului de descărcare, pe fanta de intrare a spectrografului, utilizînd o lentilă potrivită.

Se vor studia despicările 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. Se vor compara rezultatele cu cele din literatură [21], atît în ce privește aspectul general al despicărilor, cît și al distanțelor dintre componente.

### III. ANALIZA SPECTROFOTOMETRICĂ PRIN ABSORBȚIE

#### 1. SPECTROFOTOMETRIE OPTICĂ ÎN UV - VIS

##### 1.1. GENERALITĂȚI

În fazele solidă, lichidă și gazoasă, precum și în plasmă, se pot observa spectre de absorbție care aparțin atomilor, ionilor moleculelor, sau complexilor.

În gaze și în plasmă, acestea sînt spectre de linii, în starea solidă și în lichide ele constau, de obicei, din benzi relativ largi.

O linie de absorbție este caracterizată, de obicei, printr-o serie de mărimi determinate experimental. Dacă fluxul luminos  $\Phi_0(\nu)$  este trimis peste un strat absorbant omogen, de grosime  $d$ , atunci fluxul emergent  $\Phi_d(\nu)$  va fi atenuat de  $e^{-k_\nu d}$  ori, [4] adică,

$$\Phi_d(\nu) = \Phi_0(\nu) \exp(-k_\nu d) \quad \text{Legea Bouguer-Lambert} \quad (1)$$

Dacă stratul nu este omogen, atunci în locul produsului  $k_\nu d$  de la exponent, se va scrie integrala  $\int_0^d k_\nu(x) dx$ . Această mărime se numește *grosime optică a stratului*. În continuare, dacă nu este specificat altfel, vom considera stratul omogen. Mărimea  $k_\nu$  se numește *coeficient de absorbție*. Dimensiunea lui este  $[L]^{-1}$ . Coeficientul de absorbție se măsoară, de obicei, în  $\text{cm}^{-1}$ . Conform relației (1),

$$k_\nu = \frac{1}{d} \ln \frac{\Phi_0(\nu)}{\Phi_d(\nu)} \quad (2)$$

De obicei, cînd se vorbește despre conturul unei benzi de absorbție, se are în vedere dependența coeficientului de absorbție de frecvență sau de lungimea de undă, adică funcția  $k = k(\nu)$  sau funcția  $k = k(\lambda)$ .

Conform legii (1), absorbția depinde de produsul  $k_\nu d$ ,  $k_\nu$  fiind corelat cu numărul de centri absorbanti din volumul străbătut de radiație. În cazul soluțiilor, extincția este proporțională cu

concentrația  $c$  (legea Beer), adică:

$$k_{\nu} = \epsilon_{\nu} c \quad (3)$$

relație în care  $\epsilon_{\nu}$  reprezintă coeficientul de extincție la frecvența  $\nu$ . Dimensiunea lui  $\epsilon_{\nu}$  depinde de unitățile alese pentru concentrația  $c$  și de cele ale grosimii stratului absorbant  $d$  (de ex. l/mol cm). Ca și extincția, coeficientul de extincție, poate fi zecimal sau natural, după baza logaritmului folosită în rel. (1).

Procesul absorbției luminii, în cazul soluțiilor, este descris deci de legea Lambert-Beer care se poate scrie sub forma:

$$E = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \epsilon c d \quad \text{sau} \quad \epsilon = \frac{E}{c d} \quad (4)$$

Aspectul curbei de extincție al unei substanțe poate fi dat de dependența lui  $\epsilon$  de lungimea de undă (sau  $\nu$ ), el fiind independent de concentrația și grosimea probei. Prin urmare, spectrul de absorbție, caracteristic pentru o substanță, este dat de dependența lui  $\epsilon$  de  $\lambda$ , calitativ prin forma curbei, cantitativ prin valorile lui  $\epsilon$  la lungimile de undă ale domeniului de absorbție. Din studiul lor se pot efectua atât *analizele calitative* cât și cele *cantitative prin absorbție*.

Dacă într-o soluție sînt prezente două sau mai multe specii absorbante (de obicei nu mai multe de 3-4), care nu interacționează între ele, extincția  $E$  a probei respective este egală cu suma extincțiilor parțiale (la fiecare  $\lambda$ ) corespunzătoare fiecărei specii [3]. Aceasta este proprietatea numită *aditivitatea extincțiilor*:

$$E = \sum E_i = E_1 + E_2 + \dots = \epsilon_1 c_1 d + \epsilon_2 c_2 d + \dots \quad (5)$$

Pe această proprietate se bazează dozarea într-un amestec de mai multe componente care nu interacționează între ele. Se poate determina concentrația fiecărui component în amestec, măsurîndu-se extincția pentru un număr de lungimi de undă egal cu numărul componentelor amestecului (de exemplu pentru trei componente, vom măsura extincția la trei lungimi de undă din domeniul absorbției com-



plexului). Cunoșcînd, din curbele de absorbție, valorile mărimii  $c$  pentru fiecare component în parte, vom avea de rezolvat un sistem de ecuații lineare în  $c_1, c_2, c_3 \dots$ .

În cazul în care în soluții există două sau mai multe specii absorbante care interacționează între ele chimic, sau prin formarea unor combinații complexe, ori atunci cînd avînd o singură specie, aceasta polimerizează, la concentrații mari, legea Lambert-Beer nu mai este respectată, ceea ce se observă prin abaterea de la o dreaptă a reprezentării  $E = f(c)$ , la o lungime de undă dată.

## 1.2. PROBLEMELE SPECIFICE SPECTROFOTOMETRIEI UV - VIS

Spectrofotometrul este aparatul spectral conceput, în primul rînd, pentru a măsura absorbția (extincția) sau transmisia radiațiilor optice de diferite lungimi de undă.

Adăugînd accesoriile, pentru unele tipuri de spectrofotometre se pot efectua și alte genuri de măsurători cum ar fi 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 inceptor, baleierea repetitivă, automată, schimbarea automată a probelor, etc.

În principiu, radiația optică, de lungime de undă dorită, cade pe o oglindă rotitoare care o direcționează, alternativ, către proba de măsurat, sau către proba de referință. Cele două semnale converg pe un fototub (Fig. 1). Radiația care ajunge la fototub, provenind de la proba de referință este sensibil egală în intensitate cu cea incidentă pe probă (eliminînd pierderile în probă și în solvent).

Aranjamentul de mai sus este convenabil în sensul că dacă proba e dizolvată într-un solvent, o cantitate practic egală de solvent poate fi plasată pe traiectoria de referință așa încît absorbția, eventuală, a solventului se anulează și instrumentul înregistrează numai absorbția datorată probei. De asemenea, prin așezarea unei cuve identice cu cea în care este plasată proba, pe traiectoria de referință, nu va mai trebui să măsurăm pierderile

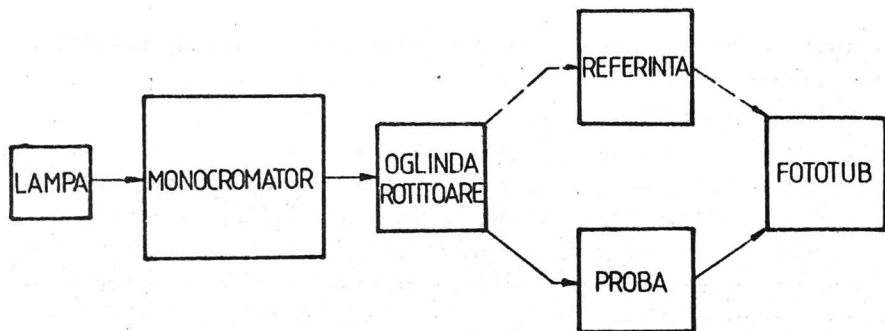


FIG. 1.

prin reflexie la suprafețele cuvei. Mici corecții în legătură cu modificarea indicelui de reflexie al soluției, față de cel al solventului, deci a reflexiilor pe fețele interne ale cuvelor, sau modificări ale grosimii solventului, în cele două cuve, prin prezența substanței absorbante într-una din ele, o diferență de valoare a fluxurilor care ating pereții posteriori ai celor două cuve, etc. ar mai trebui luate în considerare, dar ele sînt mici și de obicei se neglijează [4].

Transmisia probei, în procente, este dată de relația:

$$\%T = \frac{\text{fluxul radiant transmis de probă}}{\text{fluxul radiant transmis pe traiectoria de referință}} \times 100$$

Extincția unei probe este:

$$E = \log_{10} \frac{\text{fluxul radiant transmis de solvent}}{\text{fluxul radiant transmis de probă}} = \log_{10} \frac{1}{T}$$

### 1.3. SISTEMUL OPTIC AL SPECTROFOTOMETRULUI UV -VIS-SPECORD UTILIZAT IN LABORATOR

Sursele de radiații sînt: o lampă cu deuteriu, care emite un

spectru continuu în domeniul UV ( $54000\text{ cm}^{-1}$ - $28000\text{ cm}^{-1}$ ) și o lampă cu incandescență, care emite în vizibil ( $30500 - 12500\text{ cm}^{-1}$ ) un spectru continuu foarte intens.

Sursele de radiații, (1) și (2) (Fig.2), sînt reproduse, pe rînd, de oglinda toroidală (4), pe fanta de intrare (5) a monocromatorului. Schimbarea lămpii se efectuează, automat, prin introducerea oglinzii plane (3), atunci cînd se trece de la zona UV la VIS.

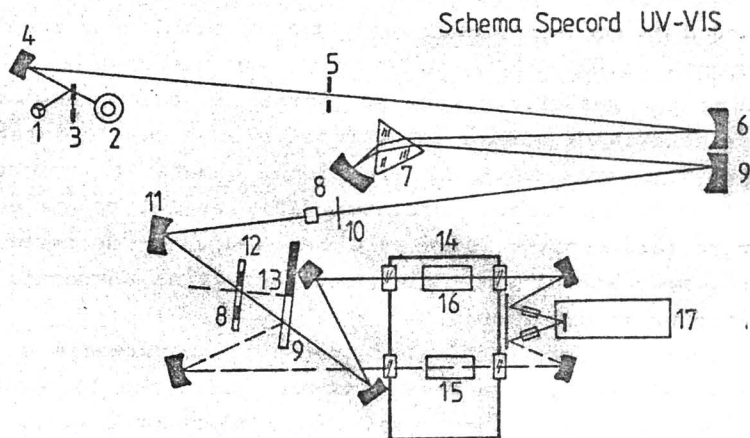


FIG. 2.

Monocromatorul (5 - 10) separă spectrul continuu în radiații monocromatice. Fascicolul de lumină care intră prin fanta (5) de intrare, cade pe o oglindă concavă (6) care formează, la infinit, imaginea fantei, astfel încît un fascicol de raze paralele strabate prisma (7), confectionată din cuarț sintetic, care descompune lumina. După reflexia pe oglinda Littrow (8), prisma este traversată a doua oară de radiații astfel că se obține o dispersie dublă. Oglinda concavă (9) focalizează fascicolul paralel de radiații monocromatice pe fanta de ieșire (10), în planul căreia se produce spectrul. Unghiurile de incidență, pe oglinzile concave, sînt astfel alese încît să nu se producă aberația de coma.

Variația frecvenței se efectuează prin pivotarea oglinzii Littrow în jurul unei axe paralele cu muchia prisme, astfel încât să se obțină o relație liniară între unghiul de rotire și frecvența radiației. Fantele de intrare și de ieșire sînt cuplate între ele, se deschid unilataral, deschiderea fiind comandată automat [22]. Fanta de ieșire a monocromatorului (10) este reprodusă de oglinda toroidală (11) pe un disc modulator (chopper) (12) care transformă lumina monocromatică, continuă, în lumină alternativă cu o frecvență de 400 Hz. Printr-o oglindă rotitoare (13) cu două sectoare, unul reflectător, altul gol, această lumină întreruptă este trecută, alternativ, pe traiectoria de referință (cînd partea reflectătoare nu se găsește în calea fascicolului) și pe traiectoria de măsură (cînd fascicolul este reflectat de oglindă), cu frecvența de 25 Hz. În timpul comutării, traiectoria razei este blocată de discul modulator (12), astfel că se produce o separare fără echivoc între cele două semnale - de referință și de măsură. Modulatorul și oglinda rotitoare sînt antrenate, solidar, de către un motor sincron.

Radiația monocromatică, întreruptă, traversează camera cuvelor (14) alternativ, ca rază de măsură (15), sau de referință (comparație) (16), căzînd apoi pe fotomultiplicatorul (17). Diferențele de intensitate între cele două fascicule, sînt eliminate printr-o diafragmă de corecție de 100% , care pătrunde în raza probei cu o anumită profunzime (cea necesară egalării celor două intensități, în ambele fascicule avînd cuve identice, cu solvent). Semnalul fotomultiplicatorului conține, cu un decalaj de timp, valorile de măsură și de comparație (referință). În raport cu modularea radiației (e vorba de întreruperea cu 400 Hz.), după o amplificare suficientă, cele două semnale sînt separate de către un demodulator electronic transistorizat și redresate, ele prezentîndu-se astfel sub forma de tensiuni continue analoge, al căror raport se formează electronic, iar rezultatul este înregistrat de un înregistrator (ca transmisie sau extincție).

Programul de lărgire automată a fantelor diminuează unele dintre deficiențele sursei, monocromatorului și fotomultiplicato-

rului, care depinde de frecvență.

Mecanismul reglării frecvențelor la monocromator și al deplasării carului de înregistrare, sînt cuplate printr-un angrenaj - schimbător de viteze - care permite reglarea diferiților timpi de înregistrare, cu scalele de înregistrare [22].

#### 1.4. LĂRGIMEA BENZII SPECTRALE PASANTE, REZOLUȚIE ȘI ZGOMOT

Lărgimea benzii pasante se definește ca lărgimea domeniului spectral care iese din monocromator la o valoare aleasă  $\nu$  (sau  $\lambda$ ).

Monocromatorul nu filtrează exact radiația de o singură frecvență, ci fanta de ieșire este traversată de o bandă de frecvențe. Distribuția energiei luminii, aproape monocromatică, funcție de frecvență, prezintă, aproximativ, forma unui triunghi al cărui vîrf se situează la frecvența nominală, respectiv reglată (Fig.3).

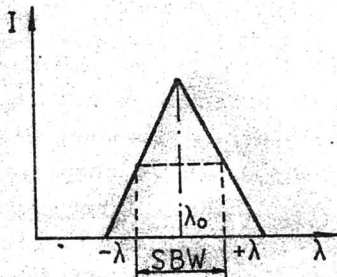


FIG. 3.

Pentru a caracteriza gama de frecvențe a cărei întindere depinde de dispersia prisme și de lărgimea fantelor monocromatorului, se utilizează *semilărgimea benzii pasante*,  $S$  - lărgimea la semilărgimea intensității, pentru radiația ce trece prin fanta de ieșire. Baza triunghiului, uneori numită *interval spectral liber*, este dublul lui  $S$ .

Rezoluția care poate fi obținută este, în anumite circumstanțe, limitată de zgomot, care crește odată cu scăderea lărgimii fantei. Rezoluția poate fi studiată raportîndu-ne la graficul din figura 4, care reprezintă  $S = f(\lambda)$ .

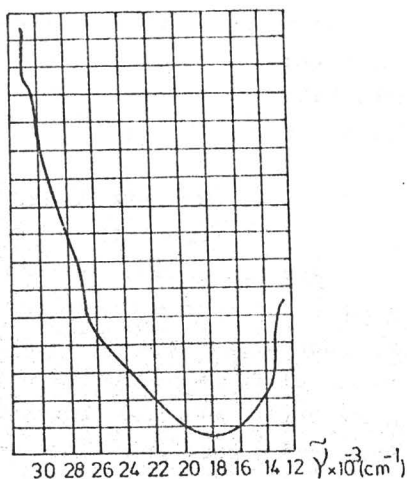
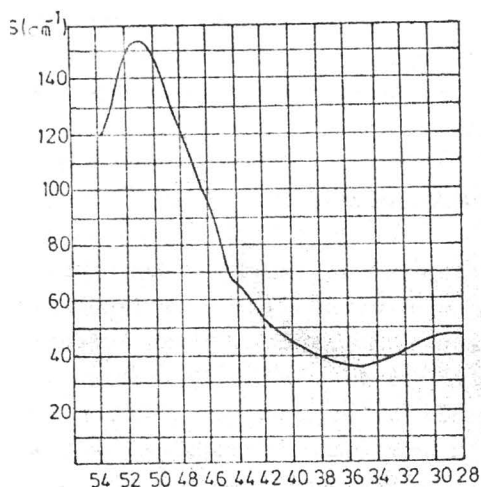


FIG.4.

În general, se consideră că dacă lărgimea benzii pasante,  $S$ , depășește  $1/10$  din lărgimea benzii de măsură,  $S_m$ , rezoluția nu e suficientă pentru a înregistra o asemenea bandă cu profilul ei corect. Forma unei benzi de absorbție complexe, poate fi modificată de eventualele componente (benzi) laterale, nerezolvate, ceea ce duce la deplasarea frecvenței maximului de absorbție înregistrat. Deci condiția unei bune rezoluții ar fi, într-o primă aproximație,  $S \leq S_m/10$ .

Experimental, în lucrările de spectrofotometrie din laborator, se va urmări realizarea acestei condiții pentru fiecare caz în parte.

În această lucrare se vor obține spectre ale unor substanțe pure, comparându-se cu cele din literatură [23] și se vor doza amestecuri de două sau trei componente.

În cadrul lucrării de spectrofotometrie în UV-VIS amintim că, în afara spectrofotometrelor cu dublu fascicol, de tipul celui prezentat, există și spectrofotometre cu un singur fascicol. Un

asemenea spectrofotometru este cel a cărui schemă este reprezentată în Fig.5 (VSU-2G Zeiss), care lucrează în domeniul 200-1600 nm, cu sursele și receptorii corespunzători.

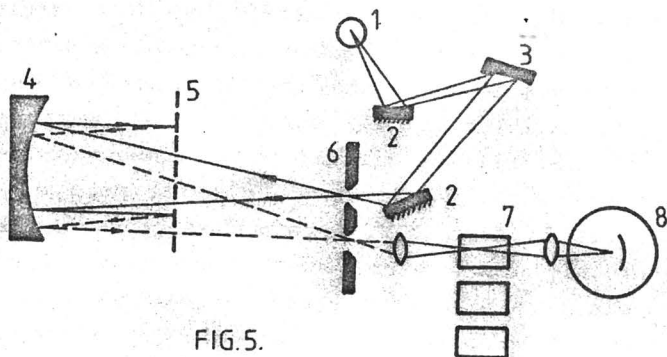


FIG.5.

Sistemul de măsurare punct cu punct folosește o metodă de zero, cu compensație electrică [24] și este prezentat în Fig.6..

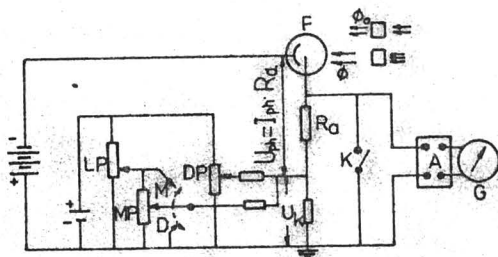


FIG.6.

Principiul de măsură este următorul: fluxul de radiație  $\phi$ , după ce a strabătut proba, sau martorul (după cum s-a deplasat compartimentul cuvelor în calea singurului fascicol de ieșire), cade pe celula fotoelectrică F, amplificat și aplicat pe unul din brațele punții electrice (Wheatstone) din figură. Pe rezistența  $R_a$

se produce o cădere de tensiune  $U_{ph}$  (proporțională cu fluxul luminos recepționat de celulă). Galvanometrul, G, măsoară această tensiune.

Dacă între pământ și capătul lui  $R_a$  (vezi figura) se aplică o tensiune  $U_k$ , de sens contrar lui  $U_{ph}$ , variabilă, printr-un potentiometru, se poate anula diferența de potențial măsurată de galvanometrul G. Se poate stabili astfel o legătură de directă proporționalitate între  $\phi$  și  $U_k$ .

Măsurătorile de transmisie se efectuează astfel: se compensează mai întâi tensiunea  $U_k^0$ , când pe celulă cade fascicolul  $\phi_0$  (martorul în fascicol). Interpunînd proba în fascicol (în locul martorului), la aceeași lungime de undă, fluxul care cade pe fotocelulă va fi  $\phi$ ; tensiunea de compensare va fi  $U_k$ , în general mai mică decît în cazul precedent. În aceste condiții, la compensare se va citi, pe scala de măsură, direct transmisia (raportul  $\phi/\phi_0$ , în procente).

Acest sistem de măsură este mult mai laborios, mai puțin precis și nerecomandat pentru măsurători, într-un domeniu spectral larg, din aceste motive.



## 2. SPECTROFOTOMETRIA IN INFRAROSU

### 2.1. GENERALITĂȚI

Spectrofotometria în domeniul infraroșu se bazează pe o tehnică asemănătoare cu cea folosită pentru domeniile ultraviolet și vizibil. Există însă și câteva deosebiri, după cum urmează:

a) Sursele de radiații sînt specifice domeniului infraroșu în care se manifestă spectrele de vibrație și rotație ale moleculelor (2-1000  $\mu\text{m}$ ), ele trebuind să emită o radiație de spectru continuu și de intensitate suficientă în acest domeniu. Sursa ideală pentru aceasta ar fi corpul negru care, după cum se știe, nu există în natură. Pentru măsurători fine, de mare precizie (etalonări), se folosește radiația termică a unor corpuri care se apropie de corpul negru: cavități sferice sau cilindrice incluse în blocuri care asigură menținerea unei temperaturi constante, ai căror pereți sînt înnegriți cu oxizi metalici (Cu, Cr, Ni, Co) și care comunică cu exteriorul prin deschideri relativ mici, prin care iese radiația. Aceste corpuri nu pot fi folosite ca surse uzuale deoarece ele nu rezistă la măsurători de lungă durată. În practică se folosesc corpuri solide încălzite la incandescență, cu ajutorul curentului electric. Toate sursele de infraroșu emit radiații parțial polarizate. Principalele surse folosite în practica actuală sînt: *Lampa Nernst*, utilizată mai ales în spectrofotometria în infraroșul apropiat și mijlociu. Ea este formată dintr-o mică vergea ceramică cu lungimea de cca. 3 cm și cu diametrul de 3 mm, în compoziția căreia intră preponderent oxidul de zirconiu și adausuri de pămînturi rare. Temperatura normală, de lucru, este de 1700 K [25]; vergeaua de carbură de siliciu, *Sursa Globar* (sau *silita*); materiale ceramice (oxid de aluminiu).

Pentru infraroșul îndepărtat (peste 50  $\mu\text{m}$ ), se utilizează *Sita Auer*, din oxid de toriu, încălzită, cu gaz, la 1800 K. În infraroșul foarte îndepărtat (200 - 1000  $\mu\text{m}$ ) se utilizează radiațiile filtrate ale lampii de cuarț cu vapori de mercur. Lămpile cu filament de wolfram (asemănătoare becurilor puternice de automobil sînt surse adecuate pentru infraroșul apropiat. (pîna la 3  $\mu\text{m}$ ).

b) În ceea ce privește aparatura spectrală, trebuie specificat că limitele domeniului spectral sînt determinate de calitățile optice (transmisia și puterea de rezoluție) ale elementului dispersiv. Aparatele ieftine, accesibile oricărui laborator, sînt dotate, de obicei, cu o singură prismă, de NaCl, și acoperă domeniul 2 - 15  $\mu\text{m}$  (5000 - 667  $\text{cm}^{-1}$ ). Aparatele cu performanțe ridicate sînt prevăzute cu seturi de mai multe prisme, sau rețele de difracție și pot acoperi domeniul 0,83 - 40  $\mu\text{m}$  (12000-250  $\text{cm}^{-1}$ ). Aparatele de înaltă performanță acoperă domenii mai întinse, de exemplu de la 1  $\mu\text{m}$  pînă la 200  $\mu\text{m}$  (10000-50  $\text{cm}^{-1}$ ), prin utilizarea prismelor de LiF, CaF<sub>2</sub>, NaCl, KBr, CsI, KRS-5, etc. și diverse rețele de difracție [25].

Piese optice destinate formării imaginilor în sistemul optic al spectrofotometrului sînt aproape totdeauna oglinzi concave, foarte rar lentile, asigurîndu-se astfel focalizări precise, independente de lungimea de undă a radiației.

Întreaga optică (prisme, cuve, geamuri) este, de obicei, higroscopică și cere precauții speciale de întreținere și lucru: uscarea aerului din incinta monocromatorului, uscarea probelor, etc.

c) Detectia radiațiilor infraroșii (întrerupte), se face cu receptoare termice în care energia radiantă se transformă, după absorbție, în căldură. Căldura dezvoltată în receptor este transformată, prin diferite metode, în impulsuri electrice. Cele mai utilizate receptoare termice sînt: Termoelementul în vid, Bolometrul și receptorul pneumatic (Detectorul Golay).

Cel mai utilizat este termoelementul în vid cu geam de KBr, KRS-5, sau AgI. El are însă inerție mare, ceea ce pune probleme speciale amplificării semnalelor electrice primare, furnizate de aceștia (amplificatori acordați pe frecvențe joase, 10 - 15 Hz).

Spectrometrele de infraroșu prin transformată Fourier, folosite foarte mult în ultima vreme, cu surse laser de mare putere și detectori cu răspuns rapid, 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  $\text{cm}^{-1}$  (domeniul spectral liber) cu o creștere a

raportului semnal/zgomot de  $2000\times$  față de cazul în care se folosește un aparat dispersiv obișnuit [26].

## 2.2. PROBLEMELE SPECIFICE SPECTROFOTOMETRIEI ÎN IR

Spectrofotometrul în IR măsoară spectrul de transmisie optică  $T$ , după principiul spectrofotometrului cu dublu fascicol prezentat anterior (1.1), pentru UV-VIS. În Fig.1 este prezentat spectrofotometrul de laborator, Specord 71 IR "Zeiss" (domeniul spectral  $4500-400\text{ cm}^{-1}$ ).

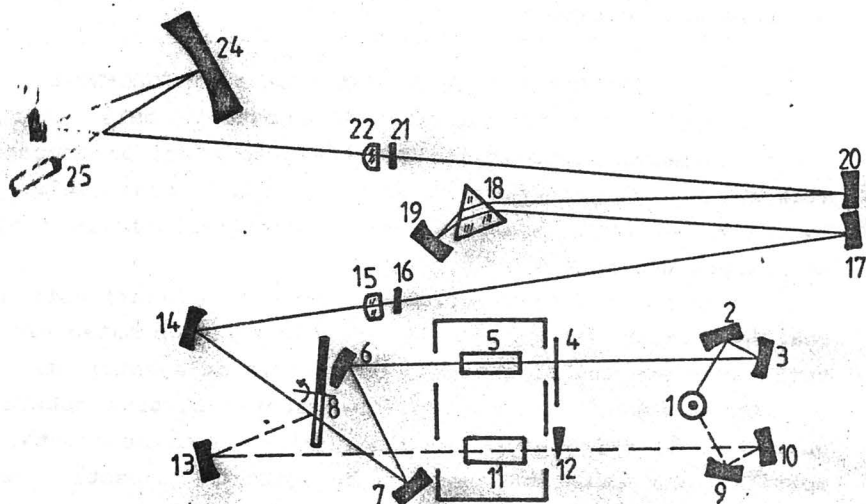


FIG.1

Pornind de la sursa de radiații, Lampa Nernst (1), două fascicule de radiații traversează proba (11) și martorul (referința), (5). În fascicolul de referință se găsește diafragma de măsură (4), cuplată mecanic cu înregistratorul, gradată în procente de transmisie optică, care echilibrează cele două fascicule. Fascicolul de măsurare poate fi atenuat, ca și la spectrofotometrul UV-VIS, prin diafragma de corecție la 100% (12).

După parcurgerea drumului prin compartimentul probelor, cele două fascicule, de măsurare și de comparație (referință), sînt reunite și focalizate alternativ, cu frecvența de 12,5 Hz, pe fanta de intrare (16) a monocromatorului. Chopperul (8), care produce comutarea fasciculelor, este cuplat cu demodulatorul, care asigură redresarea semnalului sincronizat și în fază cu comutarea parcursurilor luminii.

Lărgimile fantelor de intrare și ieșire, (16) și (21), sînt reglate printr-un program de fante astfel că, pentru oricare lungime de undă, să se obțină cam aceeași intensitate a radiației inițiale monocromatice.

### 2.3. ANALIZA SPECTRELOR BENZENULUI ȘI TOLUENULUI

Spectrul în infraroșu al unei substanțe este determinat de natura, numărul și pozițiile relative ale atomilor componenți, cu alte cuvinte de *structura moleculelor* care o constituie. Spectrul în infraroșu este, așadar, una din caracteristicile fizice cele mai importante pentru o substanță.

Prima consecință practică a acestei proprietăți este utilizarea spectrelor infraroșii la *identificarea substanțelor* prin compararea spectrului obținut, cu o serie de spectre etalon.

Orice impuritate chimică (cu excepția cîtorva substanțe care nu absorb în infraroșu) introdusă într-o altă substanță, duce la apariția unor benzi suplimentare în spectrul respectiv; de aici, o a doua aplicație analitică a spectrofotometriei în infraroșu: controlul purității substanțelor. Sensibilitatea metodei poate fi considerabil mărită utilizînd *procedeele compensării*. În cuva probei se introduce substanța impurificată, iar în cuva de referință substanța pură. În cazul soluțiilor se folosește, evident, același solvent. Se obține astfel spectrul impurităților. Procedeele constituie așa numita *spectroscopie diferențială calitativă*.

Bazată pe legea lui Beer și pe proprietatea de aditivitate a extincțiilor (vezi 1.1.), analiza cantitativă este o aplicație deosebit de importantă a spectrofotometriei în infraroșu.

Hidrocarburile aromatice prezintă absorbții caracteristice în regiunea 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  (vibrațiile de valență C-H), 650-900  $\text{cm}^{-1}$  (vibrații de deformare C-H), 1450-1650  $\text{cm}^{-1}$  (vibrații de valență C-C, vibrații de inel) [27]. Deși absorbțiile din hidrocarburile aromatice se suprapun, în unele regiuni, cu absorbțiile alchenelor, identificarea inelului aromatic nu prezintă dificultăți dacă se ține seamă de poziția și intensitatea benzilor în regiunile menționate.

Tabela 1

$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Notățiile Herzberg	Simetria	Intensitatea	Obs.
671	$\nu_4^{\text{H}1}$	$a_{2u}$	puternică	
793	$\nu_{17} - \nu_{20}$	$A_{2u}$	f. slabă	
962	-	-	f. slabă	
1037	$\nu_{14}^{\text{H}11}$	$e_{1u}$	puternică	
1143	$\nu_7 - \nu_{20}$	$E_{1u}$	f. slabă	
1240	$\nu_{11} + \nu_{20}$	$E_{1u}$	f. slabă	
1485	$\nu_{13}^{\text{CC}}$	$e_{1u}$	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	apar separat numai
3073	$\nu_2 + \nu_{16} + \nu_{18}$	$E_{1u}$	slabă	la dispersie mare
3095	$\nu_{12}^{\text{CH}}$	$e_{1u}$	puternică	

In lucrare se vor identifica absorbțiile caracteristice moleculelor de benzen ( $C_6H_6$ ) din unele amestecuri de hidrocarburi aromatice, folosind pentru identificarea lor datele prezentate în tabela 1, după Herzberg, pentru benzen pur [27].

### 3. SPECTROFOTOMETRIE PRIN REFLEXIE DIFUZĂ

#### 3.1. GENERALITĂȚI

Mediile abordate prin metoda reflexiei sînt cele opace.

Reflexia acestora poate fi de două feluri, după natura materialului: metalică sau dielectrică. Noi ne vom ocupa de dielectrici. Aici vom avea, de asemenea, două cazuri: suprafețe optice (reflexie regulată, după legile reflexiei) [14] și suprafețe rugoase (reflexie difuză) [28]. In ambele cazuri, însă, la dielectrici (cristale ionice, de exemplu) radiația optică incidentă pătrunde în material înainte de a fi reflectată (există și o componentă, mai puțin importantă, superficială, speculară).

Reflexia difuză, care apare deci ca urmare a penetrării unei părți din fluxul incident de radiații în interiorul probei, este prezentat în Fig.1.

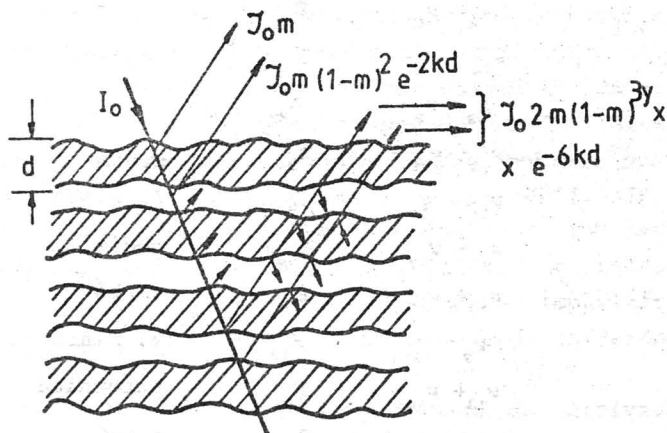


FIG.1

O parte din acest flux este returnată la suprafața probei, după absorbția și împrăștierea multiple de la marginea particulelor individuale ce compun proba. Atenuarea radiației prin absorbție în mediu se face conform legii Bouguer - Lambert:

$$I = I_0 \exp(-k\bar{d}) \quad (1)$$

unde:  $k$  - coeficientul de absorbție

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

Experimental, modul în care mărimea absorbției influențează reflectanța, a fost studiat prin determinarea reflectanței relativ la un standard alb ( $\text{BaSO}_4$ ), la probe de  $\text{KMnO}_4$  pur și de  $\text{K}(\text{Mn}, \text{Cl})\text{O}_4$  - cristale amestec.

Extincția în substanțele pure crește cu micșorarea dimensiunilor particulelor (cristalitelor), în timp ce la amestecuri extincția descrește considerabil, în aceleași condiții. Aceste observații pot fi înțelese prin luarea în considerație a profunzimii de penetrație a radiației în probă. Adâncimea de penetrație a radiației este considerabil mai mare în cazul cristalelor mixte decât în cel al cristalelor pure. Descreșterea extincției cu micșorarea dimensiunilor particulelor, în probe de cristale mixte, este în acord cu observația că substanțele slab absorbante apar mai luminoase când sînt mai fin divizate. Reflexia regulată în astfel de substanțe, este foarte mică. Substanțele pure, mai puternic absorbante, prezintă creșterea absorbției cu micșorarea dimensiunilor particulelor, datorită faptului că scăderea reflexiei regulate compensează adâncimea sporită de penetrare, astfel încît, chiar pentru particole foarte mici, reflexia regulată nu poate fi neglijată. Dacă se definește adâncimea medie de penetrare a luminii,  $\bar{d}$ , într-un strat absorbant, ca fiind distanța necesară pentru ca intensitatea să scadă de  $e$  ori, se poate defini un "absorbant puternic", o probă pentru care  $\bar{d} = 1/k < \lambda$  și un "absorbant slab", o proba pentru care  $\bar{d} = 1/k > \lambda$ .

Pentru absorbantii slabi,  $\bar{d}$  este mare și lumina pătrunde adînc în probă. Astfel, deși  $k$  este mic, radiația poate fi mult ab-

sorbită. In cazul absorbanților puternici  $\bar{d}$  este mic și o mare parte din radiație va fi reflectată regulat, la suprafața probei. Aceasta explică rezultatul, paradoxal, potrivit căruia materialele puternic absorbante pot absorbi foarte puțin, pe când cele slab absorbante pot absorbi o mare parte din radiația incidentă.

Se poate stabili o relație care leagă reflectanța  $R$ , a unei probe de tip pulbere cristalină, de mărimea particulelor, de indicele de refracție al materialului și de coeficientul absorbției optice absolute [29].

Presupunând că pulberea constă din particole identice, de diametru  $d$ , și eventualele neregularități sînt mai mici decît  $\lambda/2$ , condiție îndeplinită de majoritatea pigmentilor și mineralelor, relația este:

$$R = m \frac{2(1-m) \exp(-2kd)}{2kd - y \ln(1-m)} + 1 \quad (2)$$

In relația (2),  $m$  este coeficientul de reflexie la primul contact cu suprafața (vezi Fig.8),  $y$  - numărul de reflexii atenuatoare suportate de raza de lumină la trecerea prin probă,  $k$  - coeficientul de absorbție. Pentru valori ale indicelui de refracție  $n < 1,5$ , valoarea  $y = 2$  este satisfăcătoare, iar pentru  $n > 1,5$ , pentru  $y$  se folosește [19] expresia:

$$\frac{(1-m)^{y-1}}{y} = 1/2 + m/4 + m^2/6 + m^3/8 + \dots \quad (3)$$

### 3.2. APLICAȚII EXPERIMENTALE

O aplicație interesantă a spectroscopiei prin reflexie difuză este atribuirea corectă a benzilor de absorbție care apar în spectre din UV-VIS pentru solide care nu sînt solubile în solvenții transparenti uzuali, și care (în stare solidă) sînt opace chiar la grosimi mici. Metoda constă în obținerea spectrului prin reflexie difuză pentru pulberea solidă diluată în amestec cu altă pulbere, care nu absoarbe în regiunea spectrală de interes. Ca diluant se folosește oxidul de magneziu sau fluorura de litiu, mai bună în



domeniul UV (reflectă cu 10 - 20 % mai mult).

Pulberea solidă se macină cu diluantul, pînă la omogenizare, în așa fel încît extincția finală să fie sub 0,6. Pulberea este presată apoi, pîna cînd se obține o suprafață netedă și omogenă, într-o cavitate adîncă de 1-3 mm, practicată într-un suport solid. Acesta se va plasa în deschiderea sferei integratoare prin care trece fascicolul de măsură al spectrofotometrului (vezi 3.3 Fig.9). In calea fascicolului de referință se va plasa, într-o cavitate asemănătoare, diluantul, ca referință. Pentru sărurile higroscopice acest proces se efectuează într-o incintă uscată.

Dacă se măsoară spectrul de absorbție al unor compuși cu coeficienți mari de extincție pot apărea, uneori, benzi false, în special în UV. Aceste maxime de absorbție se caracterizează prin aceea că au o extincție de peste 0,8, și nu scad cu diluția. Pe baza acestor caracteristici ele pot fi, însă, ușor eliminate. Maximele de absorbție care se reproduc corect la diverse diluții (în general de la 1:5 pîna la 1:15, în rapoarte de volum), sînt considerate a fi reale. In lucrare se va analiza, sub acest aspect, spectrul iodurii de cadmiu diluate cu fluorură de litiu (sau oxid de magneziu).

In spectrul de reflexie difuză al substanței diluate apar benzi de absorbție la 325 nm, 260 nm și 225 nm. Monocristalele de  $CdI_2$  prezintă benzi de absorbție la 325 și 238 nm [28]. Deci, banda de la 325 nm poate fi atribuită, ușor, cristalului ca un întreg. Cele de la 260 și 225 nm trebuie să aibă o altă origine. Deoarece ele apar și în cazul pulberilor diluate, ele se datorează moleculelor de  $CdI_2$  localizate pe suprafața cristalină, dar nefăcînd parte din volumul rețelei cristaline.

Prin această metodă se pot detecta ușor schimbările de suprafață evidențiate în spectrele de absorbție difuză, schimbări ce nu caracterizează solidul respectiv ca întreg.

In cazul în care, lucrînd în regiunea UV a spectrului, mărimea particulelor și lungimea de undă a luminii incidente nu sînt comparabile, nu pot exista corelări între absorbție (extincție) și concentrație.

O altă aplicație a metodei este obținerea spectrelor de absorbție pentru complecși ce nu pot exista în soluții. Astfel de complecși, insolubili, sînt halogenurile anhidre ale metalelor de tranziție. În acești complecși, fiecare ion metalic,  $M^{2+}$ , este înconjurat, de exemplu octaedric, foarte strîns, de ionii de halogen  $X^-$ , formînd complecși de tipul  $[MX_6]^{4-}$  [30]. Spectrul apare, în principal, datorită tranzițiilor de câmp al liganzilor (cristalin), localizate pe ionul metalic.

Analizînd aceste spectre pentru complecși cu ioni de  $Co^{2+}$  sau  $Ni^{2+}$ , se pot determina parametri  $Dq$  și  $B$  (intensitatea câmpului cristalin și, respectiv, unul dintre parametri Racah [20,39]), pentru fiecare. Cunoscînd, din literatură [30], valorile parametrilor  $B$  pentru ioni metalici liberi respectivi, se poate calcula raportul  $\beta = B(\text{complex})/B(\text{ion liber})$ , care este o măsură a gradului de covalență al legăturilor metal-ligand [31]. Cu cît acest raport este mai mic decît 1, cu atît gradul de covalență este mai mare.

Se vor compara rapoartele obținute pentru complecși anhidri și pentru cei hidratați, de forma  $[M6H_2O]^{4-}$ , pentru ioni  $Co^{2+}$  și  $Ni^{2+}$  respectiv, comparînd gradele de covalență ale legăturilor metal-halogen în primul caz și metal-oxigen în cel de-al doilea.

În acest fel se va confirma seria liganzilor în ordinea creșterii lui  $\beta$ :  $F^- > H_2O > Cl^- > Br^-$  [31].

### 3.3. DISPOZITIVUL EXPERIMENTAL

Pentru obținerea spectrelor de reflexie difuză, în domeniul 200-800 nm, se va utiliza spectrofotometrul Cary 118, la care a fost adaptată o sferă integratoare. Schema optică a acestui spectrofotometru este prezentată în Fig.2. Radiația optică provenind fie de la lampa  $L_1$ , cu Deuteriu (pentru UV), fie de la  $L_2$ , cu tungsten-halogen (pentru VIS), este focalizată pe fanta de intrare,  $S_1$ , de către oglinzile A și B și lentilele C și D.

După ce trece prin fanta  $S_1$  radiația se reflectă pe oglinda concavă E, în al cărei plan focal se află  $S_1$ , ajungînd pe prisma  $P_1$  care are o față reflectătoare (aluminizată). Radiația dispersată se întoarce la oglinda E, care o focalizează pe fanta interme-

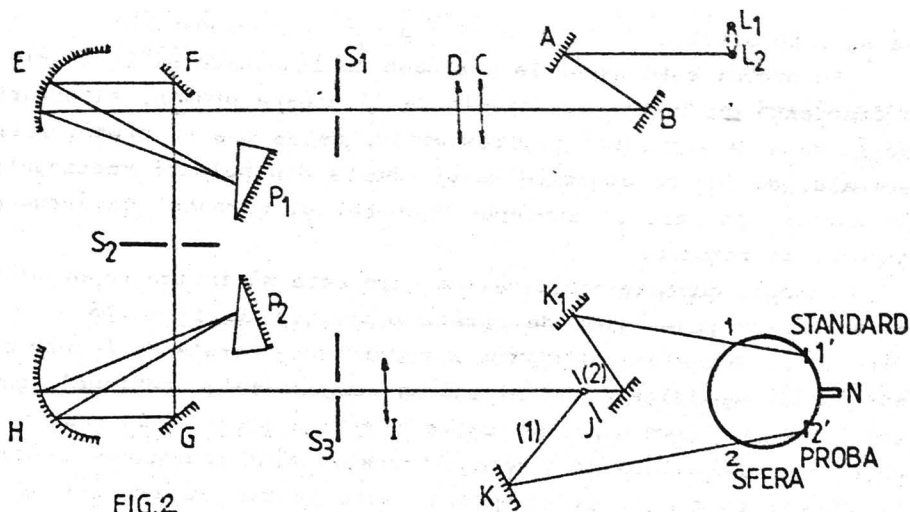


FIG.2

diară  $S_2$ . Prisma  $P_1$  este rotită de către mecanismul de selectare a lungimilor de undă astfel încât radiatia cu lungimea de undă dorită trece prin fanta  $S_2$  în a doua jumătate a dublmonocromatorului. Radiatia împrăștiată în prima jumătate este astfel oprită. Radiatia traversează apoi elementele optice similare primei părți, în ordine inversă, așa încât principalele aberații paraxiale ale oglinzilor sferice, E și H, sînt eliminate. Prismele sînt astfel orientate încît dispersiile lor să se adune.

O bandă pasantă foarte îngustă părăsește monocromatorul prin fanta de ieșire  $S_3$  și trecînd prin lentila I cade pe chopperul J (un disc rotitor cu patru sectoare: o oglindă plană, două sectoare opace și unul complet transparent, care se rotește cu frecvența de 25 de Hz. În funcție de poziția chopperului, la un moment dat, fascicolul este fie (1), reflectat de către oglinda toroidală K, fie (2), trecut către oglinda plană, auxiliară, apoi către oglinda toroidală  $K_1$ , sau (3), complet blocată. Oglinzile K și  $K_1$  direcționează razele prin compartimentul cuvelor, către fototubul N prin sferă. Razele sosesc la fototub, alternativ, de la proba și referința, producînd un curent electric în fototub.

Fantele  $S_1$  și  $S_3$  sînt variabile; ele controlează banda pasantă și intensitatea luminii care părăsește monocromatorul.

Fototubul este expus la perioade de iluminare și întuneric cu o frecvență de 50 Hz. Perioadele de iluminare provin, alternativ, de la raza de referință și, respectiv, de la cea de probă. Astfel, semnalul de ieșire al fototubului constă din pulsuri rectangulare de curent, pe care se suprapun zgomotul și curentul de întuneric generat de fototub.

Funcția echipamentului electronic este să indice raportul amplitudinilor pulsurilor de curent provenite de la probă și de la referință. Semnalele electrice alternative generate de fototub sînt mai întîi amplificate (eliminînd-se componentele continue, zgomotele) și apoi separate de către discriminatorul sincronizat cu chopperul. Semnalele de curent alternativ sînt redresate, semnalul de curent continuu, de la probă, este trimis la comparator, în timp ce cel de la referință este trimis la generatorul de funcție (integrator).

În acest fel, semnalul final este liniar și proporțional cu raportul semnalelor de referință și al probei (transmisia), sau cu logaritmul acestui raport (extincția).

Tensiunea de ieșire este transmisă la un sistem de display digital și la un înregistrator, printr-un filtru de zgomot [32].

Deoarece în multe cazuri va fi necesar să avem o bună rezoluție a măsurătorilor, este necesar să cunoaștem modul în care se poate calcula lărgimea benzii pasante  $S$  (vezi 1.4). Pentru spectrofotometrul Cary 118,  $S$  poate fi calculat [32] după formula:

$$S = D^{-1}(W + 0,005) + M + B \quad (4)$$

unde  $W$  este deschiderea geometrică a fantei (lărgimea ei), în mm, citită pe tamburul fantelor;

$D^{-1}$ , dispersia reciprocă (din graficul prezentat în prospectul aparatului);

$M$ , corecția datorată nepotrivirii curburii fantelor;

$B$ , corecția la limita de difracție.

Termenul 0,005 ține seamă de aberațiile sistemului optic.

Fig.3 prezintă  $S=f(\lambda)$  la un raport semnal-zgomot,  $S/N = 2000$ .

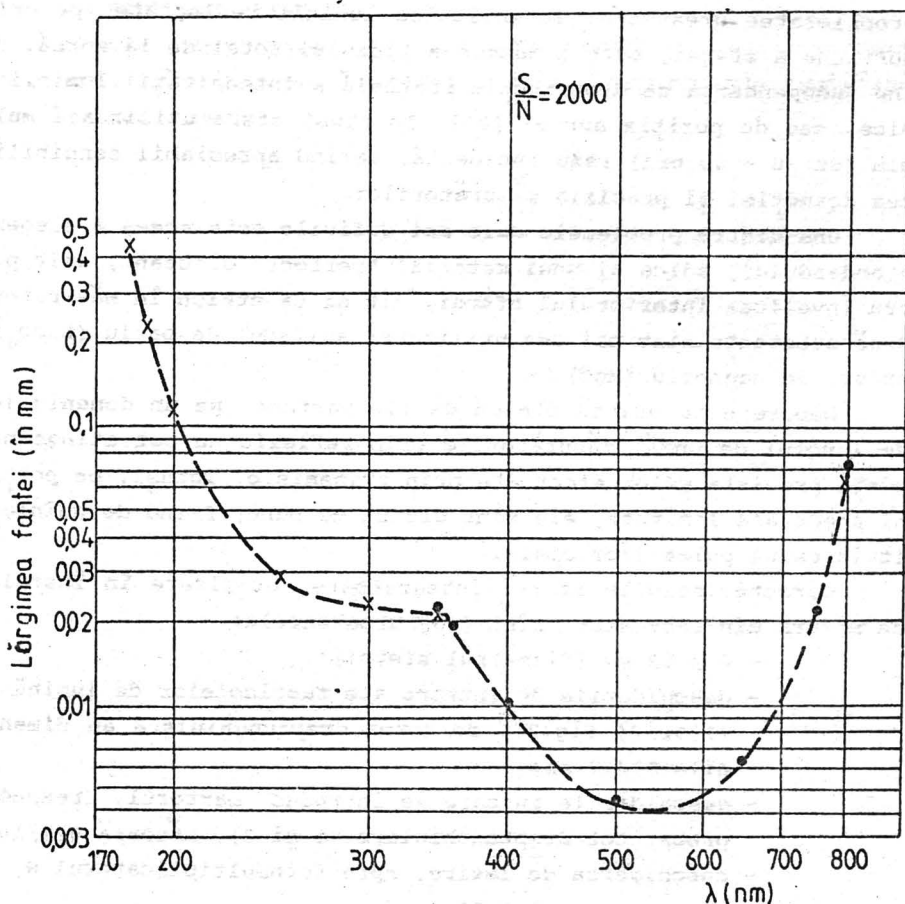


FIG. 3

*Sfera Integratoare* este un element special care completează aparatura spectrală obișnuită, pentru investigații prin reflexie difuză. Ea este o incintă ai cărei pereți sînt acoperiți cu un ma-

terial care reflectă difuz radiațiile din domeniul lungimilor de undă de interes, cu un coeficient de reflexie superior lui 0.98.

Utilitatea folosirii sferei integratoare este conținută în proprietatea următoare: intensitatea luminii reflectate, pe orice porțiune a sferei, este o măsură a fluxului total de la sursă, fiind independentă de distribuția spațială a intensității luminii emise, sau de poziția sursei [28]. În plus, sfera utilizează multiplu (de 20 - 40 ori) raza incidentă, mărind apreciabil sensibilitatea detecției și precizia măsurătorilor.

Una dintre problemele cele mai dificile este aceea a alegerii standardului, adică al unui material "perfect" difuzant, atât pentru învelirea interiorului sferei, cât și ca etalon în măsuratori. Două substanțe sînt mai des utilizate: sulfatul de bariu ( $\text{BaSO}_4$ ) și oxidul de magneziu ( $\text{MgO}$ ).

Deoarece nu există etalon de alb perfect, pe un domeniu larg de lungimi de undă, măsurătorile prin reflexie nu pot atinge niciodată precizia celor efectuate prin transmisie. Totuși, pe porțiuni spectrale limitate, ele sînt destul de bune, fiind de neînlocuit în cazul pulberilor opace.

Caracteristicile sferei integratoare, utilizate în instalația de măsură din laborator, sînt [33] următoarele:

- $\Phi = 92$  mm (diametrul sferei);
- deschiderile de intrare ale fasciculelor de lumină (1 și 2; Fig.2), de formă dreptunghiulară au dimensiunile 11/17 mm;
- deschiderile în care se introduc martorul, respectiv proba, tot dreptunghiulare (1 și 2), măsoară 6,5/16,5 mm
- deschiderea de ieșire, spre fotomultiplicatorul N, circulară, are  $\Phi = 22$  mm.

Toate deschiderile împreună, reprezintă 3,6 % din aria interioară a sferei ( $226 \text{ cm}^2$ ). Cu cât aria deschiderilor e mai mică, față de aria totală a sferei, cu atât sfera asigură măsurători mai precise. O proporție de 6 - 8 % a deschiderilor e satisfăcătoare.

Studiile spectrofotometrice se vor efectua prin metoda comparației, deoarece erorile introduse sînt mai mici decît în cazul

utilizării metodei substituției [28].

In metoda comparației proba și etalonul constituie, simultan, părți ale peretelui sferei, în timpul măsurătorilor; într-o sferă ideală ele sînt egal iluminate.

In metoda substituției, standardul și mostra se așează succesiv în fascicol, măsurîndu-se, de fiecare dată, intensitatea radiației și făcînd apoi raportul lor.

## 4. SPECTROSCOPIE PRIN ABSORBȚIE ATOMICĂ

### 4.1. GENERALITĂȚI

Absorbția atomică reprezintă o metodă relativ nouă în domeniul spectroscopiei analitice [4]. Ea s-a realizat prin înlăturarea principalului defect al flăcării ca sursă spectrală (capacitatea foarte mică de excitare a atomilor), prin folosirea acesteia drept mediu de absorbție. În acest fel, în loc de a utiliza fracția excitată a atomilor mostrei ( $10^{-4}$  din total, în mod uzual), cum se întâmplă în emisie, recurgând la analiza prin absorbție, se utilizează practic toți atomii probei din flăcără, deci de cel puțin  $10^4$  ori mai mulți, ceea ce dă eficiență metodei.

Metoda spectrală a absorbției atomice este deosebit de eficientă întrucât păstrează toate calitățile flăcării (constanța, realizare ușoară a etaloanelor și a introducerii probelor, etc.) și este mult mai sensibilă.

Probele nevolatile sau nedisociabile la temperatura flăcării nu pot fi însă analizate nici în acest caz; dar acestea sînt relativ reduse ca număr. Pentru extinderea metodei se utilizează flăcări mai calde, cum este cea cu  $\text{NO}_2\text{-O}_2$  sau cuptoare de grafit în atmosfera inertă, care au o capacitate de disociere mult mai mare decît o flăcără uzuală, aer-acetilenă, de exemplu.

Deosebirile dintre absorbția obișnuită utilizată în cazul soluțiilor și solidelor, și cea atomică, nu sînt decît de ordin practic. Așa cum pentru a pune în evidență conturul unei benzi de absorbție lucrăm cu fascicule monocromatice de radiații de lărgime spectrală mult mai mică decît lărgimea benzii de măsurat (de cel puțin 10 ori mai mică), în cazul absorbției atomice situația este principial aceeași numai că "banda" de măsurat este o linie spectrală, totdeauna extrem de îngustă față de o banda obișnuită, moleculară. Pentru a pune în evidență conturul acestei linii trebuie să dispunem de fascicule incidente cu lărgimi foarte mici, de ordinul  $10^{-3}$ -  $10^{-4}$  Å. Asemenea fascicule se pot obține cu monocromatoare de foarte mare putere de rezoluție (peste 500 000) și dispersie lineară reciprocă corespunzătoare ( $<1$  Å/mm).



O altă cale, cea mai răspândită de fapt, este cea prin care se utilizează un monocromator uzual și lămpi spectrale cu catod cavitatar, conținând vapori ai elementelor pe care vrem să le analizăm, la presiune joasă, practic linii cu lățimi de ordinul celor amintite mai sus, sau mai înguste.

Montajul tipic pentru absorbția atomică, relativ simplu, este prezentat în figura (1).

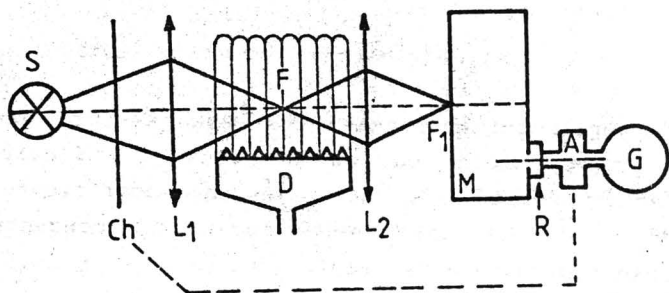


FIG.1

Radiația monocromatică provenind de la sursa spectrală  $S$ , este focalizată pe flacăra  $F$ , fixată pe un arzător special,  $D$ , care asigură o trecere prin spațiul flăcării de cca. 10 cm. Intre  $L_1$  și flacăra se interpune un chopper,  $Ch$ , acordat pe frecvența amplificatorului  $A$ . Flacăra în care se introduce proba de analizat joacă aici rolul cuvei din spectrofotometrele obișnuite. O parte din radiația la rezonanță este absorbită, proporțional cu cantitatea atomilor absorbanți.

Lentila  $L_2$  focalizează fascicolul primar, ca și pe cel dat de flacăra, pe fanta de intrare a monocromatorului și cade pe ~~un~~ fotomultiplicatorul  $R$ , care îl transformă în semnal electric. Semnalul amplificat acționează un galvanometru înregistrator,  $G$ .

În cazul utilizării metodei clasice de măsurare a absorbției (cu aparat spectral de mare rezoluție), se înregistrează spectrul pe un domeniu îngust, în cazul în care nu am introdus mostra în

flacără, obținându-se  $I_0(\nu)$ . Se introduce apoi mostra de analizat în flacără în mod obișnuit, prin pulverizarea soluției corespunzătoare, și se înregistrează din nou spectrul, pe același domeniu spectral, obținând profilul liniei spectrale  $I(\nu)$ . Logaritmare raportului  $I_0(\nu)/I(\nu)$  reprezentat la toate  $\nu$  din intervalul spectral măsurat, împărțit la mărimea  $(d)$  a drumului optic de absorbție în flacără, dă conturul liniei de absorbție  $K(\nu)$ .

$$K(\nu) = \frac{\log(I_0/I)}{d} \quad (1)$$

Aria suprafeței cuprinsă între curba  $K(\nu)$  și axa absciselor este proporțională cu concentrația în flacără a atomilor analizați. Această arie este o măsură a coeficientului integral de absorbție  $\int_0^\infty K_\nu d\nu$  care este legat de concentrația atomilor absorbanți prin relația, [10]:

$$\int_0^\infty K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_k f_{ki} \left(1 - \frac{g_k}{g_i} \frac{N_i}{N_k}\right) \quad (2)$$

unde  $f_{ki}$  este tăria oscilatorului pentru linia de absorbție,  $N_k$  și  $N_i$  - populațiile nivelelor inferior și respectiv superior între care are loc tranziția,  $g_i$  și  $g_j$  ponderile statistice ale nivelelor corespunzătoare.

În condițiile excitării termice, la temperaturi ce nu depășesc câteva mii de grade, mărimea  $g_k N_i / g_i N_k$ , răspunzătoare de "absorbția negativă", nu depășește o fracțiune de procent, așa că poate fi neglijată (practic toți atomii se găsesc pe starea fundamentală), întrucât absorbția atomică se observă mai ales la liniile de rezonanță. În acest caz relația (2) capătă forma:

$$\int_0^\infty K_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_k f_{ki} \sim 0,026 N_k f_{ki} \quad (3)$$

Prin simplitatea ei, această relație ar permite determinarea imediată a concentrației atomilor absorbanți. Din nefericire, nu pot fi realizate măsurători foarte precise ale coeficientului

integral de absorbție pentru linii înguste [4].

Un alt mod de a obține concentrația  $N$ , din măsurători de absorbție, este determinarea coeficientului  $K_0$  la centrul liniei de absorbție. Aceasta poate fi scrisă [10] ca:

$$K_0 = b \frac{2}{\Delta\lambda} \int K dv \quad (4)$$

unde  $b$  este un coeficient ce depinde slab de procesul de lărgire al liniei spectrale, luând valori între 0,318 - 0,467. Ținând seama de expresia (3) putem scrie:

$$K_0 = b \frac{2}{\Delta\nu} K N \quad (5)$$

unde  $K \approx 0,026 f_{ki}$  este caracteristic tranziției atomice respective.

Relația (5) poate fi folosită pentru determinări experimentale,  $K_0$  fiind determinat din spectru, utilizând relația (1). Mai operativ, se poate lucra cu etaloane de concentrație, mersul analitic fiind cel obișnuit [4].

Faptul că la temperatura flăcării atomii se găsesc practic în starea fundamentală ( $N_i/N$  fiind  $< 10^{-4}$ ) conferă metodei de absorbție superioritate netă, în ceea ce privește sensibilitatea, față de metoda emisiei, pentru analize spectrochimice la atomi.

Această superioritate se poate observa cantitativ din tabela în care sînt date rapoartele  $N/N_1$  pentru două temperaturi diferite, pentru cîteva specii chimice.

În acest sens, se poate da exemplul liniei de rezonanță a zincului, care nu apare în emisie, în flacără, în timp ce în absorbție, sensibilitatea este cam aceeași cu cea a emisiei solidului, ceea ce provine din faptul că în metoda absorbției nu se produce excitarea de către flacără a nivelului superior al tranziției, ci ea se face prin excitarea cu radiația primară, de la sursă. Acesta este un al doilea factor ce conferă absorbției atomice o foarte mare sensibilitate. Absorbția e independentă de temperatura flăcării (dacă moleculele probei sînt toate disociate și atomii liberi nu intră în combinații moleculare), în timp ce

intensitatea emisiei e puternic dependentă de temperatură (la echilibru termic :  $N_1/N_0 = g_1/g_0 \cdot \exp(-E_1/kT)$ ).

Pentru cazul particular al liniilor de rezonanță, semilărgimea liniei e independentă de N, dacă acesta nu este prea mare. Când N crește, experiența arată că și  $\Delta\nu$  crește, rezultînd, de aici, o neproporționalitate între K și N. Rezultă că reprezentarea  $\log I_0/I = f(N)$  - curba de dozare nu mai este o dreaptă ci prezintă o ușoară curbură către axa absciselor.

Analiza se poate face și pentru alte linii decît cele de rezonanță, în special la concentrații mari, unde fenomenele de reabsorbție pot deveni supărătoare cu liniile de rezonanță. In acest caz însă, sensibilitatea e mult mai mică, dar curba de dozare este o dreaptă.

TABELA

Speciile chimice	Lungimea de undă (Å)	$g_i/g_0$	Energia de excitare(eV)	$N_1/N_0$ T=299K	$N_1/N_0$ T=300K
Na	5890,0	2	2,104	$0,99 \cdot 10^{-5}$	$5,83 \cdot 10^{-4}$
Ba	5535,6	3	2,239	$6,83 \cdot 10^{-6}$	$5,19 \cdot 10^{-4}$
Sr	4607,3	3	2,690	$4,99 \cdot 10^{-7}$	$9,07 \cdot 10^{-5}$
V	4379,2	-	3,131	$6,87 \cdot 10^{-9}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$
Ca	4226,7	3	2,932	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$3,55 \cdot 10^{-5}$
Fe	3719,9	-	3,332	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$
Co	3526,9	-	3,514	$6,03 \cdot 10^{-10}$	$5,09 \cdot 10^{-7}$
Ag	3382,9	1	3,664	$5,85 \cdot 10^{-10}$	$6,99 \cdot 10^{-7}$
Cu	3247,5	2	3,817	$4,82 \cdot 10^{-10}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$
Mg	2852,1	3	4,346	$3,35 \cdot 10^{-11}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$
Pb	2833,1	3	4,375	$2,83 \cdot 10^{-11}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$
Au	2675,9	1	4,632	$2,12 \cdot 10^{-12}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$
Zn	2138,6	3	5,795	$7,45 \cdot 10^{-15}$	$5,50 \cdot 10^{-10}$

## IV. SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ

### 1. STRUCTURI MOLECULARE

#### 1.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Spectrele din regiunea infraroșu (IR), ale moleculelor, se datorează mișcărilor de rotație și de vibrație ale acestora. Deoarece cuantele de rotație sînt foarte mici, ele pot fi detectate ca atare (rotație pură) numai cu aparate ce pot măsura în domeniul infraroșu îndepărtat sau, dacă apar ca structură fină a nivelelor de vibrație, cu aparate IR uzuale.

Din spectrul de absorbție IR se pot obține informații importante privind structura (compoziția și simetria) moleculei. El este, deci, o caracteristică a substanței. Introducerea oricărei impurități duce la modificarea spectrului astfel că prin compararea cu spectre etalon putem verifica gradul de puritate al substanțelor folosite și identifica substanțele impurificatoare.

Frecvențele care apar în spectru corespund unei vibrații normale, multiplilor acesteia, sau combinațiilor de vibrații normale. O vibrație normală este o mișcare de oscilație armonică a tuturor atomilor moleculei, cu aceeași frecvență, în fază, după anumite direcții, cu amplitudini diverse.

Direcțiile de vibrație pot fi în lungul legăturii sau perpendicular pe ea, în planul moleculei sau perpendicular pe acest plan.

Vibrațiile se clasifică, astfel, în vibrații de alungire, sau întindere și vibrații de deformare:

- incovoiere
- forfecare
- legănare
- clătinare
- torsionare

Aceste tipuri de vibrații sînt exemplificate în tabela 1.

Prin compararea spectrelor unui număr mare de compuși organici, s-a observat că prezența anumitor tipuri de legături (de exem-

plu O-H, N-H, C-H, C-H, C=C, C=C) în molecule diferite, provoacă apariția constantă a unor benzi de absorbție în IR, care se modifică puțin de la un compus la altul. Aceste frecvențe sînt numite *frecvențe de grup*, iar grupările respective sînt denumite *cromofori*.

Frecvențele de grup sînt frecvențele de vibrație ale unei molecule ca un întreg, dar în care predomină o singură forță elastică corespunzătoare unei grupări cromofore.

Exemplul vibrațiilor moleculei HCN permite o definiție clară a noțiunilor de frecvență de grup, de vibrație de alungire (valență) și vibrație de deformare (fig.1).

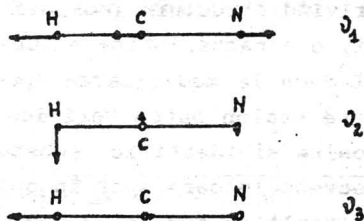


Fig.1

Se observă că modul  $\nu_1$  este o vibrație de alungire (valență), modul  $\nu_2$  este o vibrație de deformare, iar modul  $\nu_3$  corespunde unei vibrații a atomului de hidrogen față de grupul CN care este, practic, imobil. În acest caz se poate considera că vibrația normală  $\nu_3$  este localizată în legătura C-H și este determinată de constanta de forță și masa redusă a celor doi atomi.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

Diferențele ce apar la trecerea de la o moleculă la alta, pentru frecvența unei anumite grupări, se datoresc unor influențe mecanice (care nu modifică constanta de forță) sau a unor influențe electronice (care pot influența forma și frecvența vibrațiilor numai prin modificări ale constantelor de forță individuale, datorate unor modificări ale densității de electroni).

În multe cazuri notiunea de frecvență de grup își pierde sensul. O cauză principală este cuplajul dintre vibrațiile legăturilor adiacente, în cazul în care ele au aceeași simetrie.

Frecvența de grup a legăturilor simple X-Y este dependentă de masa atomilor constituenți și este maximă pentru legăturile X-H (X-un halogen), C-H, fiind  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ . Legăturile C-C, C-O, C-N, absorb în regiunea de frecvență mijlocie,  $700 \text{ cm}^{-1}$  -  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .

Constanta de forță a legăturilor duble X=Y este aproximativ dublă față de cea a legăturilor covalente simple. În consecință frecvențele vibrațiilor de valență ale legăturilor C=C, C=O, N=O, sînt cuprinse între  $1500 \text{ cm}^{-1}$  și  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

În legăturile triple X $\equiv$ Y, constanta de forță are o valoare de aproximativ trei ori mai mare decît constanta de forță a legăturilor simple X-Y; astfel, legăturile C $\equiv$ C, C $\equiv$ N, absorb între 2000 și  $2300 \text{ cm}^{-1}$ .

Vibrațiile de deformare au frecvențe mai mici decît cele de valență, avînd constantele de forță mai mici. Astfel benzile corespunzătoare C-H de deformare, apar în regiunea  $650$  -  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , suprapunîndu-se uneori peste vibrațiile de valență X-Y.

Un alt tip de frecvențe caracteristice corespunde vibrațiilor de schelet; de exemplu în cazul benzenului toți cei 6 atomi de carbon contribuie la anumite moduri de vibrație care nu sunt localizate într-o legătură (aceste vibrații sunt inactive în IR). Substituenții la nucleul aromatic nu modifică esențial frecvențele de schelet.

### Aplicație experimentală

Cu ajutorul spectrofotometrului Specord 71 IR descris în lucrarea III -2, Spectrofotometria în IR, se vor înregistra spectrele benzenului, toluenului, cloroformului și tetraclorurii de carbon.

Pentru benzen și toluen se vor pune în evidență frecvențele caracteristice pentru vibrațiile :

de întindere, C-H  
de deformare, C-H  
de valență, C-C  
de schelet

și se va remarca deplasarea foarte slabă a frecvențelor când se trece de la benzen la toluen ( $C_6H_5-CH_3$ ).

Se vor studia spectrele cloroformului ( $CHCl_3$ ) și tetraclorurii de carbon ( $CCl_4$ ) și se vor pune în evidență frecvențele caracteristice C-Cl,  $CCl_3$  la ambii compuși.

Tabela 1

Denumirea și schema diverselor tipuri de vibrații

Denumirea (lb. română)	Denumirea (lb. engleză)	Simbol	Schema vibrației
Vibrații de alungire sim. și antisim.	Stretching vibration	st	
Vibrații de încovoiere	Bending vibration	b	
Vibrații de forfecare	Scissor vibration	s	
Vibrații de clătinare	Wagging vibration	w	
Vibrații de legănare	Rocking vibration	r	
Vibrații de torsionare (de răsucire)	Twisting vibration	t	
Vibrații de respirație	Breathing vibration	br	

Tabela 2

Spectrul I.R al benzenului comparativ cu frecvențele obținute la toluen

Atribuirea	$\nu$ ( $cm^{-1}$ ) $C_6H_6$	Intensitatea	$\nu$ ( $cm^{-1}$ ) $C_6H_5CH_3$
$\nu_4(H_{\perp})$	671	intensă	697
$\nu_{17} - \nu_{20}$	793	slabă	
$\nu_{14}(H_{\parallel})$	1037	intensă	
$\nu_7 - \nu_{20}$	1143	slabă	
$\nu_{11} - \nu_{20}$	1240	slabă	
$\nu_{13}(CC)$	1485	intensă	1499, 1500
$\nu_{14} + \nu_{18}$	1617	slabă	1610



Tabela 2 (continuare)

$\nu_{18} + \nu_{19}$	1807	medie	
$\nu_{11} + \nu_{19}$	1964	medie	
$\nu_{10} + \nu_{17}$	2288	slabă	
			2867, 2917
			frecvențe ale vibrațiilor de alungire C-H din CH <sub>3</sub>
$\nu_{19} + \nu_{16}$	3045	intensa	3031
$\nu_2 + \nu_{16} + \nu_{18}$	3073	slabă	3066
$\nu_{12}(\text{C-H})$	3099	intensa	3088

Tabela 3

Frecvențe fundamentale ale CHCl<sub>3</sub> comparativ cu frecvențele CCl<sub>4</sub>

Atribuirea	$\nu(\text{cm}^{-1})$ CHCl <sub>3</sub>	$\nu(\text{cm}^{-1})$ CCl <sub>4</sub>
$\nu_6(\text{CCl}_3)$	260	
$\nu_3(\text{CCl}_3)$	364	
$\nu_2(\text{CCl})$	667	635
$\nu_5(\text{CCl})$	760	768, 797, 982
		1006, 1008, 1107
$\nu_4$	1206	1217, 1253
		1529, 1546, 1575
$\nu_1(\text{CH})$	3033	

## 2. SPECTROSCOPIE ELECTRONICĂ DE VIBRAȚIE

### 2.1. GENERALITĂȚI

Cînd se studiază spectrele diferitelor tipuri de descărcări electrice sau flăcări, se găsesc pe lîngă spectrele de linii, caracteristice atomilor (ionilor), și spectre de tip diferit, aparținînd gazelor moleculare. Cu o dispersie mică a aparatului, spectrele se văd ca domenii continue (benzi), mai mult sau mai puțin largi. În acest caz vorbim de spectre de benzi. În emisie, benzile moleculare și liniile atomice apar împreună, amestecate. În absorbție, (în cazul montajelor uzuale), la trimiterea prin gaz a unei radiații cu spectrul continuu, apar numai benzile.

Benzile au, de obicei, la un capăt, o margine netă, care se numește cap de bandă, unde intensitatea scade repede la zero, în timp ce în celalalt capăt intensitatea scade lent.

Aranjarea benzilor într-un spectru molecular nu arată ca o serie Rydberg, ca în cazul spectrelor atomice. În majoritatea cazurilor spectrele moleculare constau din serii de benzi a căror separare se modifică încet și care se numesc progresii.

### 2.2. CONSIDERAȚII TEORETICE

Pentru a afla energiile stărilor unei molecule biatomice trebuie rezolvată ecuația Schrödinger, mai pécis ecuația părții ei radiale [18,19,27]. Aici apare și energia potențială. Dependența energiei potențiale de distanța dintre nuclee este esențială pentru rezolvarea problemei. În figura 1 este desenată, cu linie continuă, curba potențială reală a unei molecule în starea fundamentală.

Modelul molecular cel mai simplu este cel al oscilatorului armonic. În acest caz energia potențială este o funcție simplă de distanța dintre nuclee,  $r$ :

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

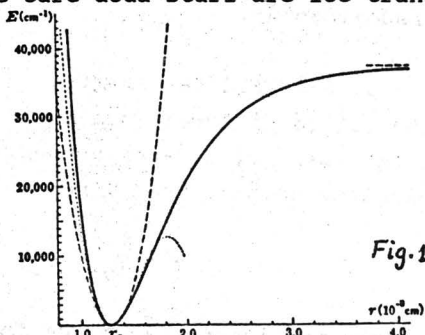
care este o parabolă, reprezentată cu linioare în fig. 1. În această aproximație energia stărilor de vibrație moleculară este:

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

iar termenii spectrali corespunzatori :

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

unde  $\nu_v$  este frecvența de vibrație, iar  $v$  este numărul cuantic de vibrație. Termenii spectrali sînt echidistanți, iar regula de selecție este  $\Delta v = \pm 1$ , astfel încît spectrul va fi format dintr-o singură linie, indiferent între care două stări are loc tranziția.



O aproximație mai bună face apel la oscilatorul anarmonic. În modelul oscilatorului anarmonic s-au încercat mai multe funcții, pentru energia potențială, cum ar fi cea cu  $(r - r_e)^3$ , reprezentată cu puncte în figura 1, dar cea mai bună este funcția lui Morse,

$$U(r) = E_e + D_e \left[1 - e^{-\beta(r/r_e - 1)}\right]^2 \quad (4)$$

unde  $E_e$  este energia electronilor cu nucleele fixe, iar  $\beta$  și  $D_e$  sînt constante pozitive ce trebuie să fie determinate. Semnificația constantei  $D_e$  este de energie totală de disociere a moleculei, măsurată de la minimumul curbei potențiale.

Rezolvînd ecuația radială, în cazul anarmonic, se obțin nivelele noi de vibrație:

$$E_v = h\nu_v \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2 \nu_v^2}{4 D_e} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (5)$$

iar de aici termenii spectrali de vibrație, mai apropiați de realitate:

$$G_v = \frac{E_v}{hc} = \nu_v \left( v + \frac{1}{2} \right) - \kappa \nu_v \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6)$$

unde  $\kappa$  se numește constanta de anarmonicitate.

Deci, în acest caz, nivelele de vibrație nu sînt echidistante, ci se înghesuie pe măsură ce crește  $v$  (Fig.2), iar regula de selecție se modifică și ea, devenind,  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  (Cu probabilități de tranziție tot mai mici, pe măsură ce crește  $\Delta v$ ,  $\Delta v = \pm 1$  fiind predominantă).

### 2.3. SPECTRUL DE VIBRAȚIE

Spectrul va fi format din linii care se răresc cînd mergem spre energii mari și a căror intensitate scade cu creșterea lui  $\Delta v$ . Numărul de undă al unei linii va fi dat de:

$$\nu = G_{v'} - G_{v''} \quad (7)$$

Liniiile cele mai intense apar, ca înainte, datorită tranzițiilor  $\Delta v = \pm 1$ , și care se pot scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \nu &= G_{v+1} - G_v = \Delta_1 G_{v+1, v} = \\ &= \nu_v \left( v + 1 + \frac{1}{2} \right) - \kappa \nu_v \left( v + 1 + \frac{1}{2} \right)^2 - \nu_v \left( v + \frac{1}{2} \right) + \kappa \nu_v \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 = \\ &= \nu_v [1 - 2\kappa(v + 1)] \end{aligned} \quad (8)$$

Concretizînd, tranzițiile  $v=0 \rightarrow v=1$ ,  $v=1 \rightarrow v=2$ , etc., vor fi date de expresiile:

$$\begin{array}{ll} 0 \rightarrow 1 & \nu_v (1 - 2\kappa) \\ 1 \rightarrow 2 & \nu_v (1 - 4\kappa) \\ 2 \rightarrow 3 & \nu_v (1 - 6\kappa) \\ 3 \rightarrow 4 & \nu_v (1 - 8\kappa) \end{array}$$

Deci, frecvențele liniilor scad liniar cu  $v$ , panta fiind  $(-2\kappa\nu_v)$ . În realitate există o nelinearitate care se manifestă însă numai la  $v$  mari.

Diferența de ordinul doi între termenii de vibrație este:

$$\begin{aligned}\Delta_2 G &= \Delta_1 G_{v+1, v} - \Delta_1 G_{v, v-1} = \\ &= \nu_v [i-2\kappa(v+1)] - \nu_v [1-2\kappa v] = \quad (9) \\ &= -2\kappa\nu_v = \text{ct.}\end{aligned}$$

Aceasta este o măsură a anarmonicității vibrației și se deduce din datele experimentale.

Frecvența corespunzătoare tranziției de pe primul nivel excitat de vibrație, pe nivelul fundamental, se obține cu (8) pentru  $v = 0$ :

$$\nu(1) = \nu_v(1-2\kappa) = \nu_v - 2\kappa\nu_v \quad (10)$$

Din relațiile (9) și (10) se pot calcula  $\nu_v$  și  $\kappa$ :

$$\nu_v = \nu(1) + |\Delta_2 G| \quad (11)$$

$$\kappa = \frac{|\Delta_2 G|}{2\nu_v} \quad (12)$$

#### 2.4. DISOCIEREA MOLECULEI

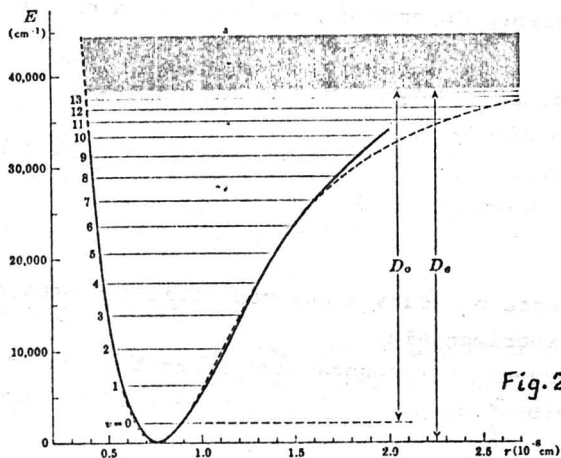
Din constanta de anarmonicitate se poate deduce valoarea energiei de disociere. Relațiile (5) și (6) dau:

$$\kappa = \frac{2\nu_v}{4D_e} \quad \text{sau} \quad D_e = \frac{h\nu_v}{4\kappa} \quad (13)$$

În realitate nu interesează  $D_e$  ci  $D_0$  (vezi Fig.2), pentru că molecula neexcitată se află pe cel mai scăzut nivel de vibrație ( $v = 0$ ), care nu coincide cu groapa de potențial.

$$D_e = D_0 + G(0) \quad (14)$$

$$D_0 = D_e - G(0) = D_e - \frac{1}{2} \nu_v \left(1 - \frac{1}{2} \kappa\right) \quad (15)$$



Diferența dintre  $D_e$  și  $D_0$  este foarte mică, astfel încât se poate calcula  $D_0$ , aproximativ, din formula (13) sau, riguros, cu formula (15).

Disocierea se produce când diferența între componentele spectrale vecine se anulează ( $\Delta_1 G = 0$ ). Relația (8) scrisă pentru  $v + \frac{1}{2}$  dă:

$$\Delta_1 G = \nu_v - 2\kappa\nu_v \left(v + \frac{1}{2}\right) = 0$$

sau,

$$v_{\max} = v_D = \frac{1}{2\kappa} - \frac{1}{2} \quad (16)$$

## 2.5. STRUCTURA VIBRAȚIONALĂ A TRANZIȚIILOR ELECTRONICE

Paragrafele 2, 3, 4 se referă strict la spectrele de vibrație pură ale moleculelor, care apar în domeniul spectral IR. În cadrul acestei lucrări se vor înregistra și prelucra spectre din UV, care sînt datorate interacției dintre stările electronice și cele de vibrație. Adică, vom ține seamă ca energiile electronice ale moleculelor se modifică după valorile lui  $r$ , distanța dintre nuclee.

In general, un termen spectral poate fi scris ca o sumă de termeni: electronic, de vibrație și de rotație:

$$T = T_e + G_v + F_J \quad (17)$$

Neglijind rotația (pentru că aparatul spectral folosit are o rezoluție insuficientă pentru a o pune în evidență), se găsește că numărul de undă al unei tranziții este:

$$\begin{aligned} \nu &= T'_e - T''_e + G(v') - G(v'') = \\ &= \nu_e + \nu'_v \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \kappa' \nu'_v \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \\ &\quad - \nu''_v \left( v'' + \frac{1}{2} \right) + \kappa'' \nu''_v \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 = \\ &= \left( \nu_e + \frac{\nu'_v}{2} - \frac{\kappa' \nu'_v}{4} - \frac{\nu''_v}{2} + \frac{\kappa'' \nu''_v}{4} \right) + \quad (18) \\ &\quad + \left[ v' \left( \nu'_v - \kappa' \nu'_v \right) - \left( \kappa' \nu'_v \right) v'^2 \right] - \\ &\quad - \left[ v'' \left( \nu''_v - \kappa'' \nu''_v \right) - \left( \kappa'' \nu''_v \right) v''^2 \right] = \\ &= \nu_{00} + \left( a' v' - b' v'^2 \right) - \left( a'' v'' - b'' v''^2 \right) \end{aligned}$$

unde  $\nu_{00}$ ,  $a'$ ,  $b'$ ,  $a''$ ,  $b''$  sînt niște constante iar  $v'$  și  $v''$  pot lua orice valoare 0,1,2,3..., deoarece orice tranziție între nivelele de vibrație, a două nivele electronice distincte, este posibilă (permisă).

In figura 3 este arătat spectrul de emisie de benzi al moleculei PN și indicate cîteva progresii (reprezentate pe liniile  $v' = 0$ ,  $v' = 1$ , etc.). Liniile întrerupte indică benzi neobservate.

La o reprezentare a spectrului, în funcție de numărul de undă, se observă o coincidență exactă între pozițiile relative ale benzilor din diferite progresii, astfel încît numerele de undă ale

2677.1 Å (PI)

2381.2 Å (AsI)

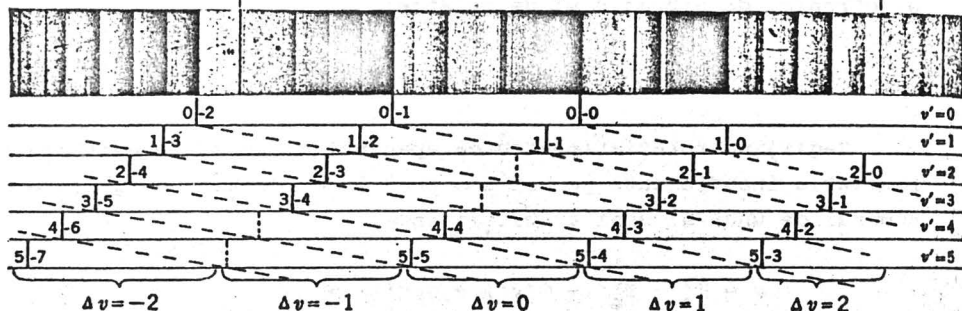


Fig.3

benzilor pot fi reprezentate de formula :

$$\nu = \nu_{v'} - ( a'' v'' - b'' v''^2 ) \quad (19)$$

unde  $\nu_{v'}$ ,  $a''$  și  $b''$  sînt constante pozitive ( $b'' \ll a''$ ) iar  $v''$  este un număr întreg care ia valorile  $0, 1, 2, \dots$ . Dacă  $b'' = 0$  și  $b'' \ll a''$  ecuația dă descreșterea, graduală, observată în separarea benzilor. Se aleg constantele astfel încît pentru banda cu cel mai mare număr de undă ( $v'' = 0$ ),  $\nu = \nu_{v'}$ . De exemplu, pentru progresia a doua din spectrul PN,

$$\nu = 40786,8 - (1329,38 v' - 6,98 v''^2) \quad (20)$$

Tabela 1 arată concordanța între numerele de undă observate și cele obținute cu această formulă. Menționăm că printr-o deplasare potrivită, toate seriile de benzi pot fi făcute să coincidă exact, adică în (19)  $a''$  și  $b''$  au aceeași valoare pentru toate progresiile și numai  $\nu_{v'}$  este diferit.

Progresiile prezentate deja, pentru care separarea benzilor descrește spre lungimi de undă mari, se numesc *progresii în  $v''$* .

Dacă luăm prima bandă ( $\nu_{v'}$ ) din fiecare progresie  $v''$ , obținem o nouă progresie, dar cu alte constante. Acum, separarea benzilor scade spre lungimi de undă mici. Ele pot fi reprezentate de:



$$\nu_{v'} = \nu_{00} + ( a' v' - b' v'^2 ) \quad (21)$$

unde  $v' = 0, 1, 2, \dots$ , iar  $\nu_{00}$ ,  $a'$  și  $b'$  sînt constante pozitive. Tabela 2 arată concordanța, în cazul progresiei în  $v'$ . Progresiile în  $v'$  sînt indicate în figura 3 cu linii întreprupte, înclinate.

**Tabela 1**

Progresie în  $v''$  din spectrul PN  
(  $v' = 1$  )

$v''$	obs.	calc.
0	40786,2	40786,8
1	39467,2	39464,4
2	38155,5	38156,5
3	36861,3	36861,5

**Tabela 2**

Progresie în  $v'$  din spectrul PN  
(  $v'' = 0$  )

$v'$	obs.	calc.
0	39699,1	39699,0
1	40786,8	40786,6
2	41859,9	41859,6
3	42919,0	42918,2
4	43962,0	43962,2
5	44961,3	44991,8
6	46007,3	46006,8
7	47005,6	47007,4

Dacă înlocuim  $\nu_{v'}$  din (21) în (19) obținem:

$$\nu = \nu_{00} + ( a' v' - b' v'^2 ) - ( a'' v'' - b'' v''^2 ) \quad (22)$$

Această formulă reprezintă toate benzile. Pentru  $v' = 0$  și  $v'' = 0$  avem  $\nu = \nu_{00}$ , numărul de undă al primei benzi, din prima serie, banda 0-0, care adesea este cea mai intensă bandă din sistem. Am obținut, empiric, relația (18). Dacă  $a'$  are semnificația de cuantă vibrațională a nivelului  $v'$ , iar  $b'$  de termen de anarmonicitate. Analog  $a''$  și  $b''$ . Pentru molecula PN :

$$\begin{array}{lll} \nu_{00} = 39699,0 & a' = 1094,80 & b' = 7,25 \\ & a'' = 1329,38 & b'' = 6,98 \end{array}$$

Numerele de undă ale benzilor dintr-un sistem se aranjează

curent în așa numitul Tabel al lui Deslandres (sau schema capetelor de benzi), (vorbim de capete de benzi deoarece vibrația e însoțită de rotație, care formează coada acestora), în care benzile fiecărei progresii în  $v'$  sînt puse într-o linie orizontală. Tabela 3 prezintă schema Deslandres pentru benzile moleculei PN. În tabelă apar și diferențele între numerele de undă ale benzilor. Trebuie remarcat că aceste diferențe sînt aproape constante atît pe orizontală cît și pe verticală.

În spectrograma din figura 3 anumite benzi, ale diferitelor progresii, formează grupări caracteristice de benzi (indicate prin acolade). Se vede și în schema Deslandres că benzile unei asemenea grupări se situează paralel cu diagonala din stînga-sus spre colțul dreapta-jos. Aceste grupări se numesc *secvențe*. Pentru benzile aflate chiar pe diagonala  $v' = v''$ , ele includ banda 0-0. Se constată că în multe cazuri ( $C_2$ , CN, etc.) benzile dintr-o secvență apar împreună. Dacă constantele  $a'$  și  $a''$  din (22) nu diferă prea mult, adică cuantele de vibrație în stările superioară și inferioară au aproape aceeași mărime, benzile care apar pe diagonale în schema Deslandres, sînt secvențe. Motivul pentru formarea secvențelor se vede din figura 4, care se aplică moleculei PN. Secvențele sînt indicate prin acolade. Este evident, din figura 4, că benzile unei secvențe apar împreună, cu atît mai apropiate, cu cît cuantele vibraționale ale stărilor superioară și inferioară sînt mai apropiate, ca valoare. Sistemele de benzi ale  $C_2$ , CN și  $N_2$  sînt exemple de secvențe cu grade diferite de compactizare.

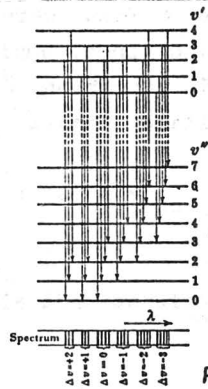


Fig. 4

Tabela 3

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	39,698.8	1322.3	38,376.5	1307.8	37,068.7	.....	.....	.....	.....	.....	.....
	1087.4		1090.7		1086.8	.....	.....	.....	.....	.....	.....
1	40,786.2	1319.0	39,467.2	1311.7	38,155.5	1294.2	36,861.3	.....	.....	.....	.....
	1072.9		1069.0		1071.6	.....	.....	.....	.....	.....	.....
2	41,859.1	1322.9	40,536.2	.....	37,932.9	1280.4	36,652.5	1266.3	35,387.2	.....	.....
			1061.2				1060.0		1069.2	.....	.....
3	.....		41,597.4	1309.1	40,288.3	.....	37,712.5	1266.1	36,446.4	1262.4	35,194.0
					1042.9		1042.9				1042.6
4	.....		41,331.2	.....	.....	.....	38,756.4	.....	.....	1238.3	34,998.3
											1029.4
5	.....		.....	.....	41,066.1	.....	.....	38,519.4	.....	.....	36,027.7
					1015.9					1225.6	34,802.2
6	.....		.....	.....	42,082.0	.....	.....	.....	.....	.....	.....
											34,807.1
7	.....		.....	.....	.....	.....	41,798.3	.....	.....	.....	1194.8
											33,412.6
8	.....		.....	.....	.....	.....	.....	41,522.6	.....	.....	.....
											998.7
9	.....		.....	.....	.....	.....	.....	.....	41,239.4	.....	.....
											34,411.3

## 2.6. DISPOZITIVUL EXPERIMENTAL

Molecula de CN este o moleculă instabilă și ia naștere în plasma unui arc electric între electrozi de carbune, 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 situează în domeniul ultraviolet și vizibil al spectrului, iar rezolvarea lor în capete de benzi se poate realiza cu un aparat spectral cu putere de rezoluție mijlocie. În acest scop se folosește un spectrograf PGS-2, cu rețea plană. Spectrul de referință este cel al fierului.

## 2.7. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

1. Se trasează curba de dispersie a spectrografului între 3300-4600 Å, domeniu ce cuprinde secvențele moleculei de CN.

2. Se determină lungimile de undă ale benzilor din cele patru secvențe care se văd pe placă: 3 benzi începând la 3600 Å, 5 benzi la 3800 Å, 6 benzi la 4200 Å și 6 benzi la 4600 Å.

3. Se calculează numerele de undă  $\nu$  (în  $\text{cm}^{-1}$ ) ale benzilor de la punctul 2.

4. Se introduc numerele de undă în schema Deslandres așezând secvența mai intensă pe diagonala principală.

5. Se fac diferențele pe linii și coloane între numerele de undă înscrise în tabel și se verifică constanța diferențelor (Fig.5). Dacă diferențele nu sînt constante, în limita erorilor experimentale, se introduce altă secvență pe diagonala principală și se fac din nou diferențele între linii și coloane.

6. Se reprezintă grafic diferențele de ordinul I în funcție de  $\nu$ , adică  $\Delta'_1, \Delta'_2, \Delta'_3$  în funcție de  $\nu'$  și  $\Delta''_1, \Delta''_2, \Delta''_3$  în funcție de  $\nu''$ . Intersecția cu ordonata dă  $\nu_e$  iar panta dă  $2\kappa_e \nu_e$  ( $=\Delta_2$ ), din care se obține  $\kappa_e$ , atît pentru ' cît și pentru ''.

7. Se determină  $D_e$  cu formula (13), rescrisă în  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_e/4\kappa_e$ ), pentru ' și pentru ''.

8. Se calculează  $\nu_{\max}$  cu formula (16).

9. Se va calcula energia stărilor de vibrație pentru fiecare

$\leftarrow \tilde{v}$

$\tilde{v}' \backslash \tilde{v}''$	0	1	2	3	
0	$\tilde{V}_{00}$	$\tilde{V}_{01}$	$\tilde{V}_{02}$	$\tilde{V}_{03}$	
1	$\tilde{V}_{10}$	$\tilde{V}_{11}$	$\tilde{V}_{12}$	$\tilde{V}_{13}$	$\Delta_1' = (1-2\alpha_e') \tilde{V}_e$
2	$\tilde{V}_{20}$	$\tilde{V}_{21}$	$\tilde{V}_{22}$	$\tilde{V}_{23}$	$\Delta_2' = (1-4\alpha_e') \tilde{V}_e$
3	$\tilde{V}_{30}$	$\tilde{V}_{31}$	$\tilde{V}_{32}$	$\tilde{V}_{33}$	$\Delta_3' = (1-6\alpha_e') \tilde{V}_e$

$\tilde{v} \downarrow$

Fig.5

valoare a lui  $v$  ( $G_v$  în  $\text{cm}^{-1}$ ).

10. Cunoscând distanța dintre nuclee la echilibru ( $r_e = 1,15 \text{ \AA}$ ) și valoarea stărilor energetice, se va trasa curba de potențial a moleculei CN, folosind relația (1) sau (4). În primul caz:

$$k = 4 \pi^2 \mu c^2 v_e^2 \quad [\text{dyne/cm}] \quad (23)$$

iar în al doilea caz :

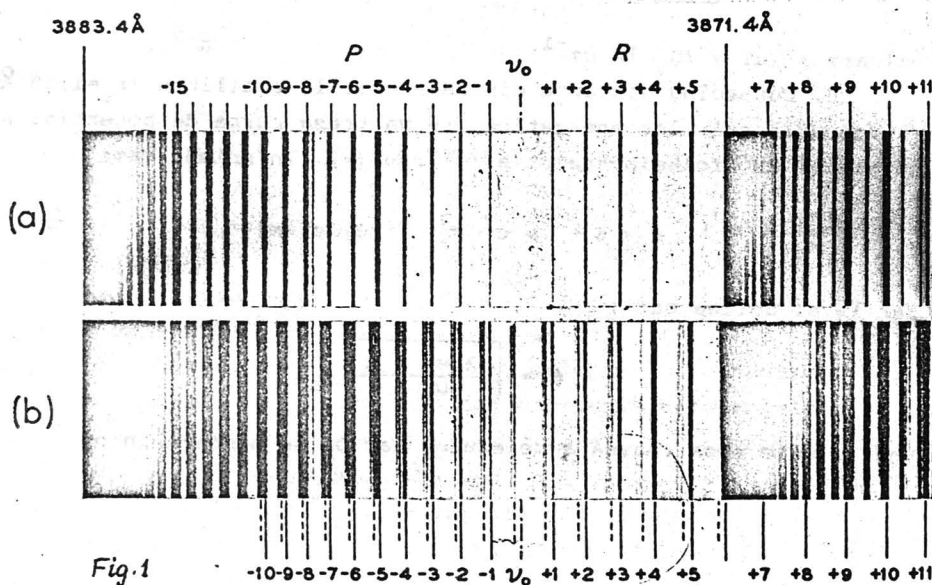
$$\beta = \sqrt{\frac{2 \pi^2 c \mu}{D_e h}} v_e \quad (24)$$

unde  $\mu$  este masa redusă a moleculei iar  $D_e$  se măsoară în  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. SPECTROSCOPIE ELECTRONICĂ DE ROTAȚIE. ANALIZA STRUCTURII DE ROTAȚIE A BENZII SPECTRALE CN-3883,4 Å

#### 3.1. STRUCTURA FINĂ

Cînd se folosesc spectrografe cu putere de rezoluție mare, se constată că majoritatea benzilor ( în emisie sau absorbție ) constau dintr-un număr de linii discrete, ca în figura 1 [34] (structura fină a benzii 0-0 a moleculei CN, la temperatură joasă și la temperatură intermediară ). În această figură liniile întrerupte arată pozițiile componentelor ramurii P, de întoarcere. La 3871,4 Å este capul de bandă 1-1, care se suprapune peste termenii înalți ai ramurii R.



În general, în aranjarea liniilor individuale într-o bandă, se constată o regularitate. În cel mai simplu caz se găsește o structură ca aceea a benzii CN din figura 1(a). Această bandă constă dintr-o serie de linii care se îndepărtează una de alta pe măsură ce crește distanța față de capul de bandă.

In tabela 1 sînt date numerele de undă ale liniilor benzii CN, împreună cu diferențele de ordinul întâi și doi, dintre liniile succesive. Deslandres a fost primul care a găsit că separarea liniilor succesive crește aproape liniar și că diferența de ordinul doi este constantă. El a găsit o formulă de tipul :

$$\nu = c + d m + e m^2 \quad (1)$$

unde c, d și e sînt constante, iar m este un număr întreg.

Tabela 1

Numerele de unda ale liniilor benzii CN 3883,4 Å [34]

m	obs. (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta_1 \nu$	$\Delta_2 \nu$	calc.
-24	25744,73			25744,43
-23	45,34	0,61	0,13	45,43
-22	46,08	0,75	0,17	45,91
-21	46,99	0,91	0,12	46,85
-20	48,02	1,03	0,14	47,92
-19	49,19	1,17	0,16	49,14
-18	50,52	1,33	0,13	50,49
-17	51,98	1,46	0,03	51,98
-16	53,47	1,49	0,43	53,60
-15	55,39	1,92	-0,05	55,35
-14	57,26	1,87	0,16	57,25
-13	59,29	2,03	0,15	59,26
-12	61,47	2,18	0,10	61,42
-11	63,75	2,28	0,13	63,72
-10	66,16	2,41	0,15	66,14
-9	68,72	2,56	0,07	68,71
-8	71,35	2,63	0,25	71,41
-7	74,23	2,88	0,08	74,24
-6	77,19	2,96	0,17	77,21
-5	80,32	3,13	0,08	80,32

Tabela 1 (continuare)

-4	83,53	3,21	0,16	83,55
-3	86,90	3,37	0,14	86,93
-2	90,41	3,51	0,11	90,44
-1	94,03	3,62		94,07
0				97,85
+1	25801,81			25801,77
+2	05,80	3,99	0,22	05,81
+3	10,01	4,21	0,01	10,01
+4	14,23	4,22	0,30	14,32
+5	18,77	4,52		18,77
+6	(23,88)			23,37
+7	28,06			28,09
+8	33,02	4,96	-0,01	32,94
+9	37,97	4,95	0,21	39,94
+10	43,13	5,16	0,11	43,07
+11	48,40	5,27	0,10	48,34
+12	53,77	5,37	0,14	53,74
+13	59,28	5,51	0,11	59,26
+14	64,90	5,62	0,08	64,93
+15	70,60	5,70	0,39	70,74
+16	76,69	6,09	-0,05	76,68
+17	82,73	6,04	0,14	82,75
+18	88,91	6,18	0,13	88,96
+19	95,22	6,31	0,10	95,36
+20	25901,63	6,41	0,22	01,78
+21	08,26	6,63	0,06	08,40
+22	14,95	6,69	0,22	15,15
+23	21,86	6,91	0,06	22,03
+24	28,83	6,97		29,05

Dacă îi dăm lui  $m$  valori pozitive și negative, prin alegerea potrivită a lui  $c$  și  $d$  putem începe numărătoarea ( $m = 0$ ) la orice



linie. Dar, se vede că într-un punct al seriei lipsește o linie (marcată cu  $\nu_0$  în fig. 1). Este convenabil să dăm liniei care lipsește valoarea  $m = 0$  (linia zero), adică  $c = \nu_0$ . Acest loc dintr-o bandă se mai numește lacună. Folosind datele din tabela 1 se obține formula :

$$\nu = 25797,85 + 3,848 m + 0,0675 m^2 \quad (2)$$

Valorile calculate cu această formulă sînt date în ultima coloană a tabelului 1. Coeficienții  $d$  și  $e$  se pot obține din graficul diferenței de ordinul I [  $\Delta_1 = (d + e) + 2 e m$  ] în funcție de  $m$ .

Seria de linii corespunzătoare valorilor pozitive ale lui  $m$  se numește ramura pozitivă sau ramura  $R$ ; aceea corespunzătoare valorilor negative se numește ramura negativă sau ramura  $P$ . Totuși, amîndouă împreună, formează o singură serie de linii, care pot fi reprezentate de una și aceeași formulă.

Dacă banda este înnegrită în partea opusă (spre violet) constanta  $e$  este negativă.

Ecuția (1) este ecuația unei parabole . Ea este reprezentată grafic pentru banda  $3883 \text{ \AA}$  (CN) în figura 2 [34] . Această reprezentare se numește Parabola lui Fortrat. În figura 2, intersecțiile liniilor orizontale, avînd  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , cu parabola sînt indicate prin cercuri mici. Abscisele acestor

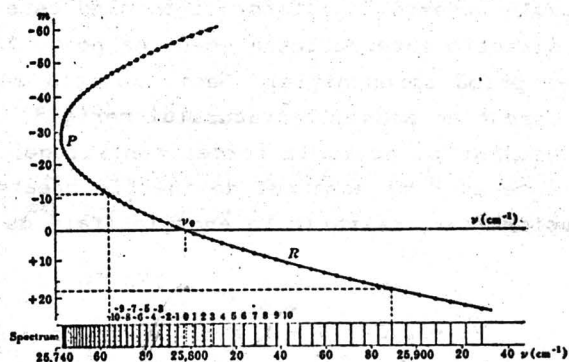


Fig.2

intersecției dau numerele de undă ale liniilor. Se vede clar cum se formează *Capul de bandă*. Punctul de întoarcere al parabolei corespunde capului.

Liniile părții de deasupra punctului de întoarcere, desenate punctat în spectrul teoretic din figura 2, apar în spectrogramă doar în figura 2(b), deci numai în anumite condiții. Ele pot fi reprezentate de aceeași formulă ca celelalte linii. În cazul prezentat, capul de bandă se află în ramura *P*, dar acest lucru nu se întâmplă la toate moleculele.

Sînt cazuri în care mai apare o ramură numită ramura *Q*. Toate benzile din unul și același sistem au același număr de ramuri. Pentru diferite benzi ale unui sistem, constantele *d* și *e* au valori puțin diferite și se modifică de la bandă la bandă cu o anumită regularitate. Adică, benzile unui sistem sînt toate înnegrite în aceeași direcție.

### 3.2. DISTRIBUȚIA DE INTENSITATE

Din analiza unei spectrograme, ca aceea din figura 1, se observă că intensitatea într-o ramură crește pînă la o valoare maximă și apoi scade gradat. Poziția maximului de intensitate depinde de temperatură. Acesta se deplasează spre *m* mare cu creșterea temperaturii.

### 3.3. CONSIDERAȚII TEORETICE

Molecula nu este un rotator rigid cînd este capabilă să vibreze pe direcția internucleară (deși ea poate fi descrisă astfel într-o primă aproximație). Deci, rotația moleculei poate fi descrisă corect de modelul rotatorului nerigid.

Ca rezultat al acțiunii forței centrifuge, distanța internucleară crește și deci momentul de inerție crește. Apare astfel un termen suplimentar, pătratic în energie (față de cazul rotatorului rigid):

$$F_J = B J ( J + 1 ) - D J^2 ( J + 1 )^2 \quad (3)$$

unde:

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 c \mu} \left( \frac{1}{r^2} \right) \quad (4)$$

Dacă molecula vibrează, termenul  $1/r^2$  trebuie mediat. Deoarece frecvența de vibrație este mare în comparație cu frecvența de rotație, se ia o distanță de echilibru  $r_0$ .

Datorită interacției vibrație- rotație termenii spectrali corespunzători vor fi dați de relația:

$$T = G_{\nu} + F_{\nu J} = \nu_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \nu_e \kappa_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + B_{\nu} J(J+1) - D_{\nu} J^2(J+1)^2 \quad (5)$$

iar diagrama de nivele va arăta ca în figura 3.

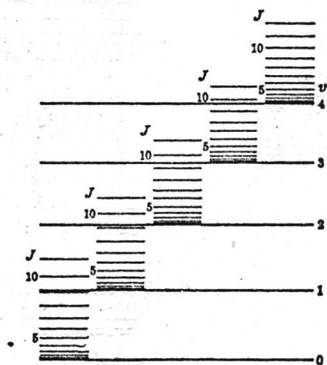


Fig.3

În cazul unei tranziții vibraționale  $\nu' - \nu''$ , putem scrie numărul de undă astfel:

$$\nu = \nu_0 + F_{\nu' J'} - F_{\nu'' J''} \quad (6)$$

unde  $\nu_0 = G_{\nu'} - G_{\nu''}$  este frecvența tranziției vibraționale pure ( $J' = J'' = 0$ ). Dacă neglijăm constanta rotațională,  $D \rightarrow 0$ ,

$$\nu = \nu_0 + B'_{\nu} J' (J' + 1) - B''_{\nu} J'' (J'' + 1) \quad (7)$$

Cu  $J = \pm 1$ , obținem :

$$\nu_R = \nu_O + 2B'_V + (3B'_V - B''_V)J + (B'_V - B''_V)J^2 ; \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

$$\nu_P = \nu_O - (B'_V + B''_V)J + (B'_V - B''_V)J^2 ; \quad J = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

Aici  $J''$  a fost înlocuit cu  $J$ . Aceste două formule reprezintă două serii numite ramurile  $P$  și  $R$ . Tranzițiile corespunzătoare sînt indicate în diagrama din figura 4. Spectrul rezultat este reprezentat sub diagrama de nivele. Se observă absența liniei de la  $\nu_O$ ,

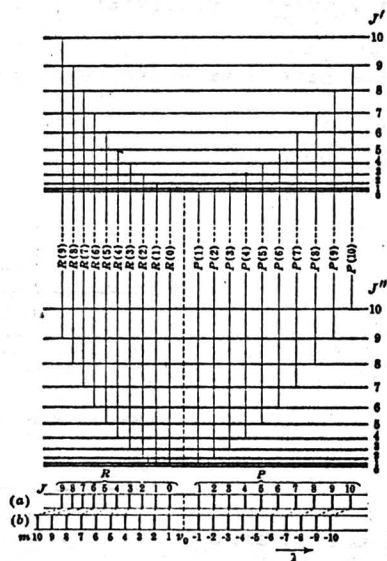


Fig. 4

care corespunde lacunii. Spectrul (b) corespunde situației cînd se neglijează interacția vibrație- rotație, atunci cînd  $B'_V = B''_V = B$ . Spectrul (a) corespunde cazului interacției, cînd  $B'_V$  diferă de  $B''_V$ , în particular  $B'_V < B''_V$ .

Cele două ramuri (8) și (9) pot fi reprezentate de o singură formulă :

$$\nu = \nu_O + (B'_V + B''_V) m + (B'_V - B''_V) m^2 \quad (10)$$

unde  $m$  este un număr întreg pozitiv care ia valorile  $1, 2, 3, \dots$

pentru ramura R (adică  $m = J + 1$ ) și  $-1, -2, -3, \dots$  pentru ramura P ( $m = -J$ ). Putem spune astfel că avem o singură serie de linii din care lipsește una la  $m = 0$  ( $\nu = \nu_0$ ). Formula (10) este exact formula lui Deslandres (1).

Constantele rotaționale  $B'_V$  și  $B''_V$  pot fi determinate direct comparând (10) și (1), de unde  $d = B'_V + B''_V$  și  $e = B'_V - B''_V$ . Astfel, ele se pot determina, folosind diferențele de ordinul I și II dintre numerele de undă ale liniilor succesive ale spectrului de rotație :

$$\Delta_1 \nu = \nu_{(m+1)} - \nu_{(m)} = 2B'_V + 2(B'_V - B''_V)m \quad (11)$$

și

$$\Delta_2 \nu = \Delta \nu_{(m+1)} - \Delta \nu_{(m)} = 2(B'_V - B''_V) \quad (12)$$

Astfel  $\Delta_2 \nu$  este o constantă. Valoarea sa medie dă  $2(B'_V - B''_V)$ . Interacția liniei ce reprezintă pe  $\Delta_1 \nu$  cu axa  $m = 0$  dă valoarea  $2B'_V$ . Variația intensității liniilor dintr-o bandă de vibrație-rotație în funcție de  $J$ , este explicată de distribuția termică a nivelelor de rotație, când populația unui nivel rotațional este

$$N_J = (2J + 1) e^{-BJ(J+1) \frac{hc}{kT}} \quad (13)$$

O astfel de funcție are un maxim pentru

$$J_{\max} = \frac{kT}{2Bhc} - \frac{1}{2} = 0,5896 \frac{T}{B} - \frac{1}{2} \quad (14)$$

deci a cărui poziție se modifică cu temperatura.

#### 3.4. INREGISTRAREA SPECTRULUI ȘI PRELUCRAREA DATELOR

În lucrarea de față se studiază structura de rotație a unei benzi a CN și anume cea care are capul la  $3883,4 \text{ \AA}$ .

Excitarea moleculei CN se face în plasma unui arc electric, în atmosferă liberă. Spectrul CN se înregistrează la adiacență cu spectrul de referință al Fe, excitat tot în regim de arc.

Pentru rezolvarea structurii de rotație se folosește un spectrograf cu rețea PGS-2.

După obținerea spectrogramei urmează etapele :

a) Cu ajutorul microscopului comparator "Abbe" se stabilește legătura între pozițiile liniilor fierului în spectrogramă și lungimile lor de undă și apoi se trasează curba de etalonare pe domeniul 3870-3900 Å .

b) Se determină lungimile de undă ale componentelor de rotație în banda CN, ce are capul la 3883,4 Å, tranziția 0-0 (locul lacunei este aici în dreptul celei de a șasea componente, măsurată de la al doilea cap de bandă, situat la 3871,4 Å).

c) Se calculează numerele de undă corespunzătoare liniilor de rotație.

d) Se fac diferențele între componentele consecutive ( $\Delta_1\nu$ ) și apoi diferențele de ordinul doi ( $\Delta_2\nu$ ).

e) Se face media valorilor  $\Delta_2\nu = 2e = 2(B'_V - B''_V)$  știind că  $e > 0$ , deoarece capul se formează spre  $\nu$  mici.

f) Se alcătuieste un tabel de forma tabelii 1. Numerotarea corectă se face prin atribuirea  $m = 0$  poziției unde  $\Delta_2\nu$  are cea mai mare valoare.

g) Se reprezintă grafic  $\Delta_1\nu$  în funcție de  $m$  și din ordonata la origine a dreptei obținute se află  $e = 2B'_V$ .

h) Folosind valoarea medie a lui  $\Delta_2\nu$  și pe cea a lui  $B'_V$ , se calculează  $B''_V$ .

i) Cu valorile lui  $B'_V$  și  $B''_V$  se calculează  $I$  și apoi  $r$ , știind că  $\mu_{CN} = 1,072 \cdot 10^{-23}$  g .

j) Se reprezintă grafic parabola Fortrat și se calculează  $m$  al capului de bandă .

k) Din parabola Fortrat se ia  $\nu_0$  și se compară valorile experimentale ale numerelor de undă cu valorile teoretice rezultate din (1) și apoi cu cele rezultate din (2) .

#### 4. DETERMINAREA TEMPERATURII UNEI FLĂCĂRI PRIN SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ

##### 4.1. GENERALITAȚI

Temperatura unei surse spectrale, în general, și a flăcării, în particular, se poate determina [6, 35-38] măsurând rapoartele de intensități ale unor radiații, atomice sau moleculare, emise de acea sursă. O condiție care trebuie respectată este ca 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 sînt distribuți 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 [18] 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;  
 $\nu_{ij}$  - 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;

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

de energie semnificativ ocupate în condițiile din flacără;

$k$  - constanta lui Boltzmann, iar

$E_i$  - energia de excitare a stării superioare, i.

#### 4.2. 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 sînt 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 logaritmare 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  $\nu_i$  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.

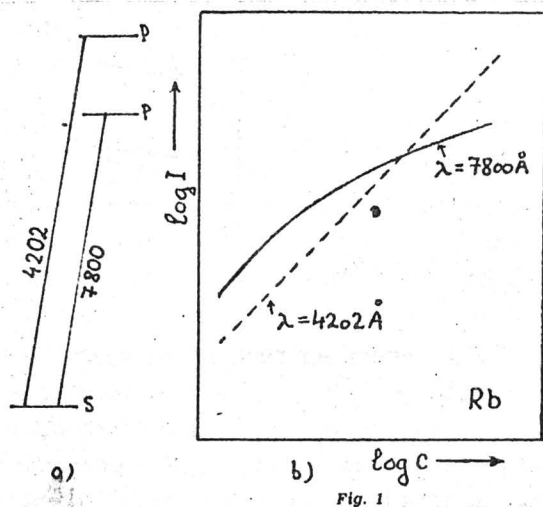
Pentru a realiza o determinare precisă a temperaturii sursei spectrale, folosind numai două radiații monocromatice, trebuie ca acestea să fie suficient de îndepărtate în spectru (peste 1 eV), pentru a estompa erorile de măsurare a intensităților liniilor. Această cerință este însoțită însă de un neajuns: receptorii uzuali de radiații sînt 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 sînt 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 utilizînd 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.

În cazul flăcărilor, de cele mai multe ori sub 3500 K, trebuie să lucrăm cu elemente ușor excitabile cum sînt alcalinele. Aici



însă abia se excită prima și eventual a doua stare superioară a atomilor. Radiațiile emise de flăcări rezultă, aproape 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 dispăre (scade) [36] 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.

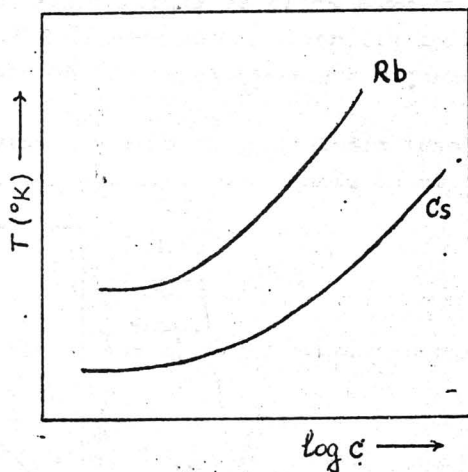


Fig. 2

#### 4.3. 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:

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

unde  $G(v)$  este energia de vibrație pe starea cu numărul cuantic  $v$ , iar  $a_1 = 1$  (în relația (1)), deoarece stările de vibrație nu sunt degenerare. 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 sînt răspîndite pe un domeniu spectral de cîteva 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, ducînd la falsificarea intensității componentelor de vibrație, deci la modificarea valorii măsurate.

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

#### 4.4. 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 avînd capul la 3064 Å, componentele sale de rotație întinzîndu-se pînă la aproximativ 3200 Å. 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  $\lambda$  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 rîndul lor avînd 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). Cînd separarea completă nu este posibilă, din cauza rezoluției ceva mai mici a aparatului spectral, se vor căuta componentele care apar izolat în spectru, deci care nu sînt influențate de prezența altora în același loc. Lucrul acesta se vede după aspectul spectrului înregistrat și înălțimea curbelor corespunzătoare: ele sînt mici la J (numărul cuantic de rotație) mici, cresc treptat și apoi scad uniform, înfășurătoarea maximelor avînd aspectul din figura 3.

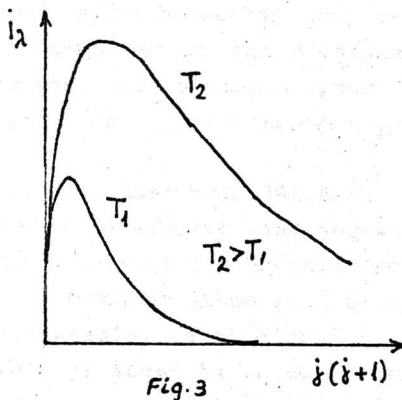


Fig. 3

În tabela 1 sînt 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  $Q_1$ , avînd în vedere că acestea apar ceva mai izolate, între celelalte. Nu cu toate componentele acestei ramuri se întîmplă acest lucru. Mai izolate în spectru sînt componentele avînd 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 ignorîndu-se. (Dacă rezoluția este mai bună, se pot lua mai multe componente, criteriul fiind puritatea lor, adică lipsa de influențe străine).

Tabela 1

J	J(J+1)	$\lambda$ (Å)	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

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):

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

sau mai pe scurt,

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

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 [38]. Valorile corespunzătoare în cazul nostru sînt date în tabela 1.

Logaritmiind și rearanjînd expresia (6'), obținem:

$$\frac{k}{B} \ln \frac{I}{i} = \ln C - \frac{1}{T} J(J+1) \quad (7)$$

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

#### 4.5. PARTEA EXPERIMENTALĂ

##### 4.5.1. Dispozitivul experimental

Sursa spectrală cu care se va excita banda radicalului neutru

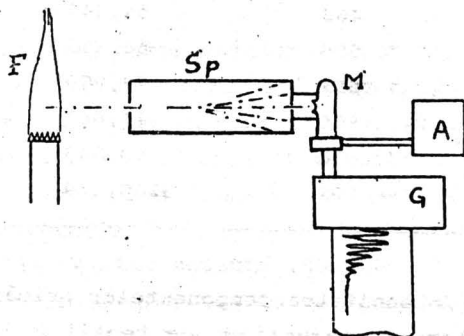


Fig. 4

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 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, fanta de ieșire a monocromatorului, în spatele căreia se așează fotomultiplicatorul).

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

#### 4.5.2. 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 3050 Å - 3200 Å.

- 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  $\frac{k}{B} \ln \frac{I}{I'}$  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:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I'} \quad (8)$$

- Rezultatele se trec în tabela 2 și apoi se reprezintă grafic relația,

$$\frac{k}{B} \ln \frac{I}{I_0} = f[J(J+1)] \quad (7')$$

figura 5.

Tabela 2

J	J(J+1)	$\frac{k}{B} \ln \frac{I}{I_0}$
4	20	.....
6	42	.....
8	72	.....
10	110	.....
13	182	.....
14	210	.....
15	.	
16	.	
19	.	

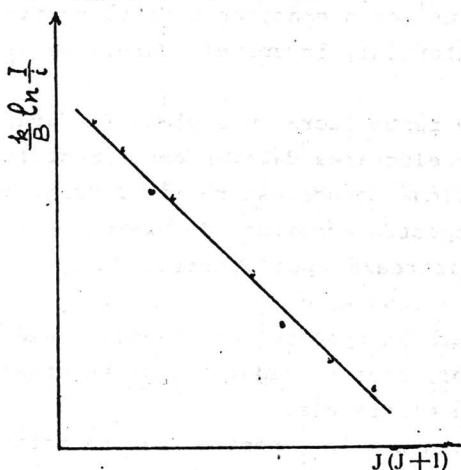


Fig. 5

- Din panta drepte se va deduce temperatura flăcării.

- 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.



## 5. SPECTROSCOPIE RAMAN

### 5.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Dacă radiația electromagnetică de energie  $h\nu$  interacționează cu o moleculă, ea poate fi împrăștiată elastic și ca urmare frecvența ei nu se modifică (*Efect Rayleigh*) sau poate fi împrăștiată inelastic, în care caz ea poate ceda sau lua energie de la moleculă (*Efect Raman*). Un foton incident poate pierde din energia sa, excitând vibrații sau rotații ale moleculei, sau poate dobândi energie, de la moleculă, dacă un mod normal de vibrație, sau rotație, a fost excitat în prealabil.

Deoarece vibrațiile și rotațiile moleculelor au frecvențe cuantificate, energia transferată poate avea numai valori bine determinate, specifice moleculei.

Mulțimea frecvențelor din radiația împrăștiată alcătuiesc *Spectrul Raman* al moleculei. Spectrul constă dintr-o componentă cu frecvența egală cu a radiației excitatoare și componente cu frecvențe mai mici (*Componente Stokes*), respectiv mai mari (*Componente anti-Stokes*) decât cele ale radiației incidente, figura 1.

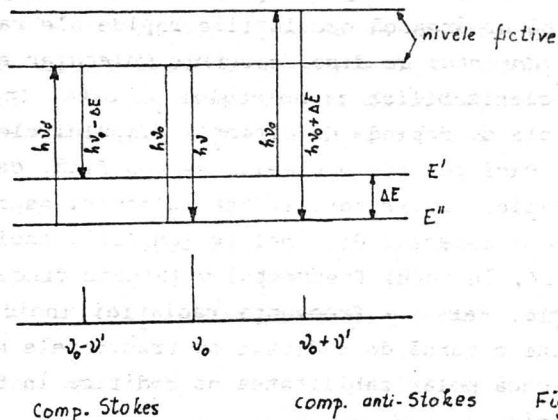


Fig. 1

Deși denumirea componentelor este aceeași ca la fluorescență, între cele două procese există o deosebire fundamentală: *Efectul*

Raman apare la orice frecvență a radiației incidente (fiind un proces de împrăștiere), pe cînd fluorescența apare numai pentru radiației care au o frecvență corespunzătoare diferenței de energie dintre stările permise ale moleculei.

Componentele Stokes sînt, în general, mai intense decît cele anti-Stokes deoarece ultimele sînt legate de popularea stărilor excitate ale moleculelor care, la temperatura camerei, este destul de redusă. De exemplu, pentru *Spectrul Raman de vibrație*, raportul intensităților este:

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_{\text{vib}}}{\nu_0 - \nu_{\text{vib}}} \right)^4 e^{-\frac{h\nu_{\text{vib}}}{kT}} \quad (1)$$

unde  $\nu_0$  este frecvența radiației excitatoare, iar

$\nu_{\text{vib}}$  este frecvența unui mod normal de vibrație [1].

Din punct de vedere clasic, dacă o radiație de frecvență  $\nu$  interacționează cu o moleculă, cîmpul electric al radiației, ce oscilează cu frecvența  $\nu$ , induce un moment de dipol electric în moleculă. Pentru radiațiile vizibile și ultraviolete numai electronii "sînt" efectul cîmpului și produc momentul de dipol (nucleii nu pot să urmărească oscilațiile rapide ale radiației incidente).

Momentul de dipol electric molecular este  $P = \alpha|E|$  unde  $\alpha$  este polarizabilitatea moleculei și este, în general, o mărime tensorială ce depinde de direcția cîmpului electric aplicat.

Dacă poziția nucleelor se modifică, ca urmare a rotației, sau vibrației, polarizabilitatea moleculei se modifică și ea, ușor și deci și momentul de dipol se modifică, oscilînd cu frecvențele  $\nu \pm \nu'$ , în jurul frecvenței  $\nu$  ( $\nu'$  este frecvența de rotație sau vibrație, iar  $\nu$  - frecvența radiației incidente). Astfel, molecula devine o sursă de radiații cu frecvențele  $\nu \pm \nu'$ , respectiv  $\nu$ , numai dacă polarizabilitatea se modifică în timpul vibrației sau rotației.

Pentru ca o moleculă să prezinte un *Spectru Raman de rotație* (în care transferul de energie să ducă la variația energiei de rotație a moleculei), polarizabilitatea trebuie să fie anizotropă și să se modifice în timpul rotației. Astfel, o moleculă ca  $H_2$  es-

te Raman activă pentru că polarizabilitățile în direcțiile paralelă și perpendiculară pe axa nucleară sînt diferite, pe cînd  $\text{CH}_4$  este inactivă deoarece polarizabilitatea ei este independentă de orientare (este sferic simetrică).

Pentru ca o moleculă să aibă un *Spectru Raman de vibrație* (în care transferul de energie să ducă la variația energiei de vibrație a moleculei), trebuie ca polarizabilitatea ei să se modifice în timpul vibrațiilor. O moleculă ca  $\text{H}_2$  este vibrațional Raman activă deoarece polarizabilitatea depinde de întinderea legăturii, pe cînd vibrațiile antisimetrice ale  $\text{CO}_2$  lasă molecula la aproximativ aceeași mărime și deci ele nu apar în *Spectrul Raman*.

În *Spectrul Raman* sînt valabile următoarele reguli de selecție:

- pentru tranzițiile vibraționale,  $\Delta J = \pm 1$  (aceeași regulă ca la spectrul din infraroșu);
- pentru tranzițiile rotaționale,  $\Delta J = 0, \pm 2$ , iar pentru unele molecule,  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
- dacă molecula are un centru de inversie, nici un mod normal de vibrație nu poate fi activ și Raman și infraroșu.

În cazul moleculelor poliatomice liniile Raman anti-Stokes se observă mai ușor decît la cele biatomice, deoarece prima stare excitată este mai apropiată de starea fundamentală decît la cele biatomice și este, deci, mai populată la temperatura camerei.

## 5.2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Ca sursă de lumină monocromatică se folosește un *Laser* care prezintă următoarele avantaje:

- buna concentrare a fascicolului pe probă și pe fanta monocromatorului;
- intensitate relativ mare.

Ca aparat spectral se folosește un dublu-monocromator cu rețele plane de difracție, GDM-1000, cuplat cu un înregistrator potențiomtric, K-101, printr-un fotomultiplicator, urmat de un amplificator acordat pe frecvența de 287,5 Hz, aceeași cu a unui chopper pus în fața fantei monocromatorului.

## Dublumonocromatorul cu rețea GDM - 1000

Două monocromatoare cu autocolimație (montaj Litrow), cu oglindă concavă și rețea cu 651 tras./mm, sînt așezate astfel încît dispersia celor două rețele se însumează, iar aberațiile de coma ale oglinzilor se compensează, obținîndu-se o imagine clară a fantei de intrare (1) în planul fantei de ieșire (10), Fig.2. Banda pasantă are lărgimea sub 0,5 nm pentru cazul iluminării întregii fante, care are o înălțime de 100 mm. Reglarea lărgimii fantelor de intrare și de ieșire (între 0 și 3 mm), se face continuu și simultan. Fantele de intrare și de ieșire sînt curbate ( $R = 1520\text{mm}$ ).

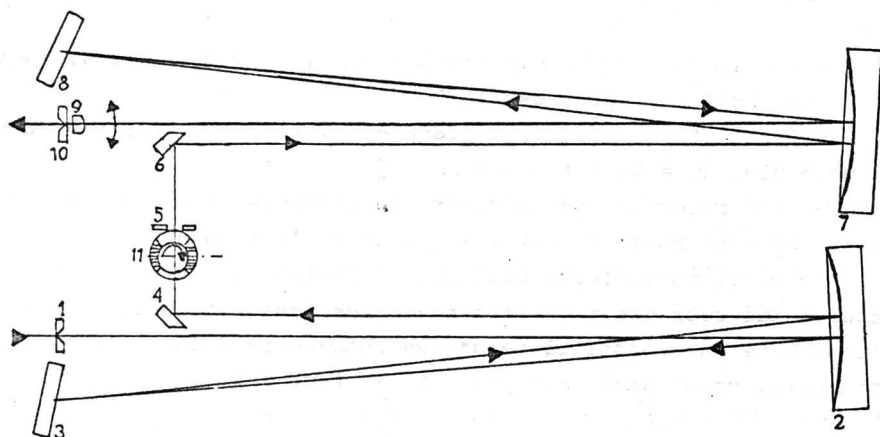


Fig.2

Aberațiile de sfericitate și astigmatism sînt neglijabile datorită distanței focale mari a oglinzilor ( $f = 1100\text{ mm}$ ) și a unghiului de incidență mic, pe care îl face raza centrală cu oglinda concavă. Curbura planului imagine este compensată cu o lentilă corectoare (9), așezată înaintea fantei de ieșire.

Folosirea, în condiții de luminositate maximă a aparatului spectral, în special pentru înregistrarea unor radiații de mică intensitate (de ex. la spectroscopia Raman), impune o iluminare compensatorie a fantei de intrare și a rețelelor.

Deoarece

$$\frac{y'}{y} = \frac{\sin n}{\sin n'} \quad - \text{relația lui Abbe} \quad (2)$$

unde  $\sin n$  este apertura în spațiul obiect (1), iar  $\sin n'$  este apertura în spațiul imagine (fixată la 0,05), valoarea limită a măririi este  $y'/y = 20$ .

În practică se admit mărimi de numai pînă la 5, deoarece la valori mai mari, aberațiile de sfericitate devin supărătoare. Această mărire nu este însă suficientă pentru iluminarea completă a fantei pe înălțimea de 100 mm și se recomandă folosirea unui *beam-splitter* care permite suprapunerea, în planul fantei de intrare, a mai multor imagini, astfel că fanta va fi iluminată complet și uniform.

În lipsa unui *Beam-splitter* utilizăm însă un artificiu, bun cîta vreme nu urmărim polarizarea radiației: iluminăm proba pe verticală astfel încît "urma" razei laser (ușor concentrată) în probă, este paralelă cu fanta de intrare a monocromatorului. Putem utiliza astfel cca. 25 mm de "urmă", pe care proiectînd-o mărită de 4 ori, acoperim fanta în întregime. În plus, deoarece fanta de intrare este curbă, iar "urma" proiectată este dreaptă, se utilizează o lentilă pusă în fața fantei de intrare, pe care o rotim convenabil, în jurul unui diametru vertical, curbînd astfel, ușor, "urma" pe care o suprapunem peste fantă.

Baleierea domeniului spectral se poate efectua manual sau automat, prin inscriptorul K 101.

Aplicațiile se vor indica în laborator.

## 6. SPECTRELE DE FLUORESCENȚĂ ALE UNOR COLORANȚI ORGANICI

### 6.1 CONSIDERAȚII GENERALE

Fluorescența face parte din grupul fenomenelor de fotoluminescență, adică al fenomenelor de reemisie a radiației de către substanțele asupra cărora cade un fascicol de radiație exterioară. Din aceeași clasă fac parte: fosforescența și efectul Raman.

Randamentul fluorescenței este foarte mare la coloranții organici, astfel încît acest proces a găsit o largă aplicabilitate în realizarea laserilor cu coloranți organici.

Materialele organice se caracterizează printr-o densitate mare de electroni  $\pi$ , care posedă următoarele proprietăți: sînt slab legați de restul moleculei, se excită fără dificultăți, excitația nu poate fi pierdută ca energie de vibrație a scheletului molecular. Datorită acestor caracteristici luminescența apare cu o eficiență mare.

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

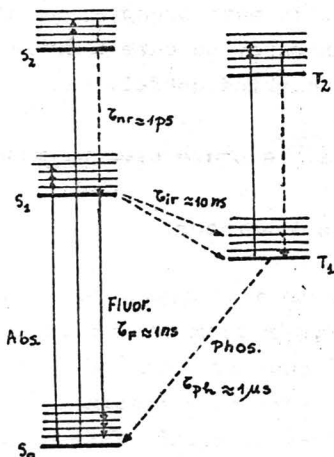


Fig.1

Starea fundamentală este un singlet ( $S_0$ ) pentru că electronii unei astfel de molecule, stabile, sînt împerecheați. La excitarea

cu o radiație optică, absorbția principală apare datorită tranzițiilor între  $S_0$  și stările de singlet  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  (și, în general, după  $S_3$  apare și excitația electronilor  $\sigma$ , mai puternic legați, care ascund excitația electronilor  $\pi$ ).

Stărilor de triplet,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , sînt situate mai jos decît stărilor de singlet corespunzătoare (conform regulii lui Hund) și datorită interdicției de intercombinație, în general, se excită slab prin procesul de absorbție.

Luminescența se produce prin tranziția de pe nivelul  $S_1$  pe  $S_0$  în special; ea poate apărea și de pe stările  $S_2$ ,  $S_3$  dar concurează procesul de conversie internă (tranziție neradiativă pe nivelul  $S_1$ ) care este foarte eficient. Aceasta se explică prin faptul că timpul de viață pe  $S_1$  este de  $10^{-9}$  s, mult mai lung în comparație cu perioada vibrațiilor moleculare ( $10^{-12}$  s), astfel încît molecula atinge echilibrul termic prin ciocniri care favorizează tranzițiile neradiative spre  $S_1$ , înainte de a apărea emisia de fluorescență de pe  $S_1$ . Astfel, este respectată legea Kasha; "nivelul de fluorescență este cel mai de jos din cele cu multiplicitatea specificată", care are drept consecință faptul că spectrul de emisie, timpul de fluorescență și eficiența cuantică a fluorescenței, sînt aproximativ independente de starea inițială, excitată. Unele molecule pot prezenta însă un spectru de excitație, adică de variație a intensității cuantice a luminescenței cu modificarea lungimii de undă a radiației excitatoare.

Alte caracteristici ale fluorescenței sînt:

- este un proces de emisie spontană;
- apare la frecvențe mai mici decît a radiației incidente (legea lui Stokes);
- spectrul de fluorescență dă informații despre nivelele de vibrație ale stării electronice celei mai coborîte;
- există o asemănare "de oglindă" între spectrul de absorbție și cel de emisie, cu atît mai mare cu cît similaritatea structurilor de vibrație, în starea fundamentală și în cea excitată, este mai mare (Fig.2).

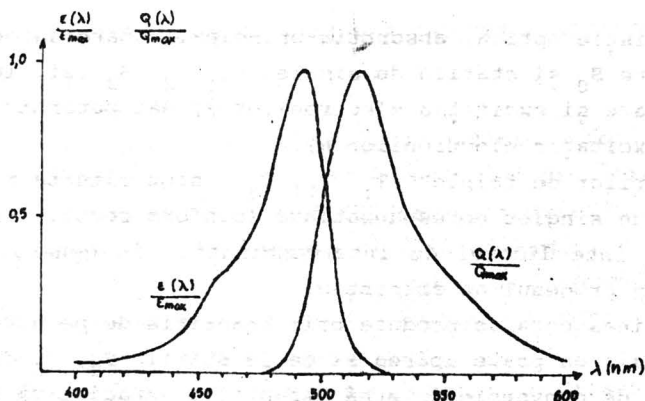


Fig.2

Eficiența fluorescenței este micșorată de existența proceselor neradiative. Aceste procese pot fi grupate în două clase mari: A) cele care sînt responsabile de relaxarea neradiativă către starea fundamentală,  $S_0$  (conversia internă) și B) cele care sînt responsabile de tranziția de intercombinație, către termenul de triplet,  $T_1$ .

A.1) Coloranții organici au eficiență mare de fluorescență mai ales datorită structurii lor planare, rigide. La creșterea temperaturii această rigiditate se pierde și conversia internă este foarte activă. De exemplu, eficiența (definită ca raportul dintre rata de tranziție radiativă  $\tau_f$  și cea de tranziție neradiativă  $\tau_{nf}$ )  $\Phi = \tau_f / (\tau_f + \tau_{nf})$  a rodaminei B în etanol este de 100 % la temperaturi scăzute și de cca. 40% la 25 °C. Ea scade la numai cîteva procente la temperatura de fierbere a etanolului. Aceste efecte pot fi atribuite mobilității grupelor de dietilamină [41].



2) Vibrațiile de valență ale hidrogenului, atașat grupelor cromofore, au frecvența potrivită pentru a produce tranziția de pe cel mai coborât nivel vibrațional,  $S_1$ , spre cel mai înalt nivel vibrațional,  $S_0$ , care se relaxează apoi 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 și este important pentru coloranți cu fluorescență în infraroșu.

3) Când o parte a moleculei organice este donoare, sau acceptoare, de electroni, poate apărea un transfer de sarcină între acest grup și gruparea cromoforă excitată, astfel încât excitația electronică se pierde.

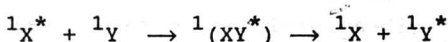
B.1) Existența unui atom greu în grupele cromofore duce la creșterea cuplajului spin-orbită, astfel încât regula de selecție  $\Delta S = 0$  nu mai este respectată.

Intensitatea fluorescenței depinde de starea fizică a probei: astfel, la lichide diluate, excitația poate sări de la o moleculă la alta printr-un proces rezonant; unii solvenți pot favoriza formarea de dimeri, trimeri, etc., de la o anumită concentrație în sus a colorantului (de exemplu, la rodamina B în apa, spectrul de absorbție depinde de concentrația de rodamină, apărînd un proces de dimerizare, care reduce eficiența fluorescenței). Fluorescența poate fi "stinsă" datorită cîtorva procese importante.

2) Interacția de transfer de sarcina e datorată 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: a) transfer radiativ rezonant între molecula de colorant excitată și moleculele mediului, dacă nivelele de energie au valori corespunzătoare. b) Transfer neradiativ de rază scurtă (6 - 15 Å), care duce la formarea unui complex cu timp de viață foarte scurt. Complexul se poate forma între molecula de colorant excitată (în starea  $S_1$ ) și o altă moleculă de colorant, în starea fundamentală (în care caz se numește excimer), sau o molecula de solvent în starea fundamentală (în care caz se

numește exciplex). Procesul poate fi reprezentat schematic astfel:



c) Transfer neradiativ de rază lungă (20 - 60 Å) bazat pe interacția dipol-dipol. Procesele neradiative de transfer sînt mult influențate de difuzie.

d) Substituirea unui atom ușor cu un atom greu aparținînd solvențului, care conduce la favorizarea tranzițiilor de intercombinație.

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

## 6.2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Observarea fluorescenței se face perpendicular pe direcția fascicolului incident pentru a nu fi necesară eliminarea influenței lui cu ajutorul filtrelor.

Aparatura conține:

- Un monocromator;
- un dispozitiv cu cuvă de măsură adaptat pentru observația la  $90^0$  a fascicolului de fluorescență.
- o celulă fotoelectrică.

În lucrare se va trasa spectrul de excitație pentru soluții de rodmină B 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 avînd concentrații variabile de fenol, începînd cu  $6 \cdot 10^{-2}$  g/ml în jos. La lungimea de undă corespunzătoare maximului din spectrul de excitație se va trasa curba  $I_{fl} = f(c_{inhib})$  pentru a se pune în evidență efectul soluției de fenol asupra fluorescenței rodaminei.

## BIBLIOGRAFIE

1. E. Bădărău, *Optica ondulatorie*, Ed. Univ Buc. 1948
2. R. Grigorovici, *Curs de optică - Optica geometrică*, Ed. Min. Inv. 1957
3. M. Giurgea, *Introducere în spectroscopia experimentală*, Ed. Tehnică, 1966
4. Ath. Truția, *Spectroscopia optică aplicată*, Ed. Univ. Buc., 1990
5. *Instrucțiunile de utilizare a instalației PGS-2, Zeiss-Jena*
6. R. Mavrodineanu și H. Boiteux, *Flame Spectroscopy*, J. Wiley, N. Y. 1965
7. Ath. Truția, *Introducere în spectroscopia experimentală*, Ed. Tehnica, 1966
8. A. N. Zaidel, V. K. Prokofiev, S. M. Raiski, *Tabliți spectralnih linii*, Gostehizdat, Moscova, 1952
9. J. Mika, T. Torok, *Analytical Emission Spectroscopy*, Akademiai Kiado, Budapest, 1973
10. A. N. Zaidel, G. V. Ostrovskaja, I. I. Ostrovsky, *Tehnică și practica spectroscopiei*, Ed. St. și Encicl., Buc., 1984
11. R. V. Ditchburn, *Light*, Blakies and son, London, 1963
12. *Atlas de spectre de arc și scînteie, accesorii PGS-2*
13. I. Iova, A. Ioan, A. Lupu, L. Nasta, M. Prodan, *Metrologia aplicată*, 12, 566 (1966)
14. A. Sommerfeld, *Optics*, Academic Press, N.Y., 1959
15. I. Iova, *Elemente de optică aplicată*, Ed. St. și Encicl., Buc., 1977
16. F. A. Korolev, *Spectroscopia visokoi razresaiuscei silf*, G.I.T.T.L., Moscova, 1953
17. S. Tolansky, *High Resolution Spectroscopy*, N.Y.-Chicago, 1947
18. Ath. Truția, *Spectroscopia atomică și moleculară*, Ed. Univ. Buc., 1975
19. M. A. Eliasevici, *Spectroscopie atomică și moleculară*, Ed. Acad.R.S.R, Buc., 1966

20. E. Condon, G. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, 1964
21. P. Zeeman, *Researches in Magneto-Optics*, Mc. Milan, London, 1913
22. *Instrucțiunile Spectrofotometrului Specord UV-VIS*, Zeiss-Jena
23. Landolt Bornstein, *Molekule*, Springer-Berlin, 1955
24. *Instrucțiunile Spectrofotometrului VSU-1*, Zeiss-Jena
25. M. Avram, Gh. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu*, Ed. Tehnică, Buc., 1066
26. G. A. Vanase, H. Sakai, *Progress in Optics*, vol VI, E. Wolf, Amsterdam, 1967
27. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol I, Van Nostrand, Princeton, 1955
28. W. Wendlandt, H. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience, N. Y., 1966
29. P. D. Johnson, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 978 (1952)
30. Ath. Truția, *Spectroscopia stărilor condensate*, Ed. Univ. Buc., 1978
31. F. Iova, *Stud. Cerc. Fiz.*, 7, 607 (1984)
32. *Instrucțiunile Spectrofotometrului Cary 118*, Varian
33. Ath. Truția, *Rev. Roum. Phys.*, 36 (10), 903 (1991)
34. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II, Van Nostrand, Princeton, 1959
35. Ath. Truția, *Stud. Cerc. Fiz.*, 4, 559 (1962)
36. Ath. Truția, E. Gutu, E. Comănescu, *Rev. Roum. Sc. Tehn. (El.-En.)*, 11, 255 (1966)
37. E. Bădărău, Ath. Truția, O. Zamfir, *Rev. Roum. Phys.*, 17, 297 (1972)
38. Ath. Truția, E. Gutu, E. Comănescu, *Stud. Cerc. Energ. și El-Teh.*, 17, 313 (1967)
39. *Instrucțiunile Dublumonocromatorului GDM-1000*, Zeiss-Jena
40. F. P. Schlafer, *Dye Lasers*, in *Topics in Applied Physics I*, Springer, Berlin, 1973
41. M. D. Lumb, *Luminescence Spectroscopy*, Acad. Press, London, 1978.

<b>I. STUDIU INTRODUCTIV</b>	
<b>MARIMILE CARACTERISTICE ALE APARATELOR SPECTRALE</b>	<b>5</b>
1. APARATE SPECTRALE DIȘPERSIVE	5
2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL MARIMILOR CARACTERISTICE ALE UNUI APARAT SPECTRAL CU PRISMA	12
3. STUDIUL EXPERIMENTAL AL MARIMILOR CARACTERISTICE ALE UNUI APARAT SPECTRAL CU RETEA	15
4. COMPARATIE INTRE APARATELE SPECTRALE CU PRISMA SI CU RETEA	16
<b>II. ANALIZA SPECTROCHIMICA PRIN EMISIE</b>	
1. ANALIZA CALITATIVA SI CANTITATIVA IN FLACARA	18
2. ANALIZA CALITATIVA IN ARC	25
3. ANALIZA CANTITATIVA IN SCINTEIE	38
4. SPECTROSCOPIA CU INALTA PUTERE DE REZOLUTIE	44
5. SPECTROSCOPIE ZEEMAN	54
<b>III. ANALIZA SPECTROFOTOMETRICA PRIN ABSORBTIE</b>	
1. SPECTROFOTOMETRIE OPTICA IN UV - VIS	61
2. SPECTROFOTOMETRIA IN INFRAROSU	71
3. SPECTROFOTOMETRIE PRIN REFLEXIE DIFUZA	76
4. SPECTROSCOPIE PRIN ABSORBTIE ATOMICA	86
<b>IV. SPECTROSCOPIE MOLECULARA</b>	
1. STRUCTURI MOLECULARE	91
2. SPECTROSCOPIE ELECTRONICA DE VIBRATIE	96
3. SPECTROSCOPIE ELECTRONICA DE ROTATIE	107
4. DETERMINAREA TEMPERATURII UNEI FLACARI	116
5. SPECTROSCOPIE RAMAN	126
6. SPECTRE DE FLUORESCENTA	131
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	<b>136</b>

VERIFICAT  
2007

VERIFICAT  
2017



---

Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 111/1994  
la Tipografia Editurii Universității București

---



ISBN 973-9160-70-0

Lei 1152