

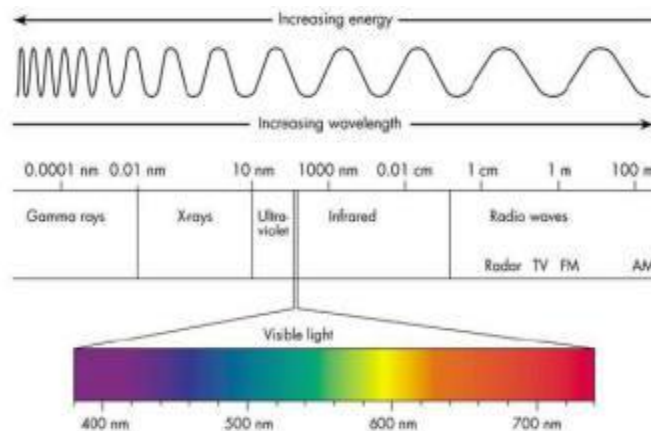
SPEKTROSKOPIJA

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije. Spektroskopija se koristi u mnogim granama prirodnih znanosti jer daje informacije o građi i sastavu tvari, njezinoj temperaturi, tlaku. Kao rezultat spektroskopskog istraživanja dobiva se spektar.

Za svako snimanje spektra, potrebno je imati: izvor zračenja, uzorak, monokromator i detektor. Elektromagnetsko zračenje se iz izvora usmjerava na uzorak, koji može apsorbirati, raspršiti, ili reflektirati svjetlo. Ukoliko uzorak emitira zračenje, izvor zračenja je sam uzorak. Zračenje sa uzorka se vodi prema monokromatoru, koji propušta samo jednu valnu duljinu prema detektoru. Kao monokromator se najčešće koristi optička rešetka. U starijim instrumentima se koristila i optička prizma, ali ona je nepraktična jer ima nelinearni lom svjetla. Detektor primljeno zračenje pretvara u signal, koji se može zapisati kao spektar.

Svjetlost je elektromagnetsko zračenje koje je vidljivo ljudskom oku. Ljudsko oko može u prosjeku vidjeti svjetlost s valnom duljinom u rasponu od 390 do 750 nm.

Elektromagnetsko zračenje možemo predložiti kao roj čestica koje se nazivaju fotoni. Svaki foton nosi određenu količinu energije. Cjelokupni raspon zračenja koje nastaje u svemiru nazivamo elektromagnetski spektar (sl. 1).



Slika 1. Spektar elektromagnetskog zračenja.

Elektromagnetska zračenja razlikuju se frekvencijom, odnosno valnom duljinom. Frekvencija ν i valna duljina λ povezane su jednačinom

$$v = \lambda \cdot \nu \quad (1)$$

gdje je v brzina širenja vala.

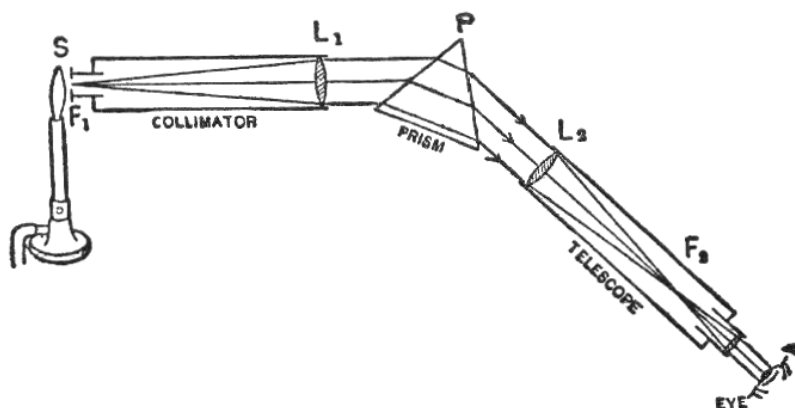
Sunce isijava najviše energije u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja. Vrlo vruća zvijezda emitira većinu svjetlosti u ultraljubičastom području. Vrlo hladna zvijezda (na temperaturi nižoj od 1000 K) većinu zračenja emitira u infracrvenom području.

Spektroskopija vidljivog zračenja koristi vidljivu svjetlost kao medij proučavanja. Vidljivo zračenje uzrokuje pobuđenje elektrona unutar atoma, molekula, kristalnih tvari ili amorfne tvari. Spektroskopijom vidljivog zračenja se proučavaju efekti prouzrokovani promjenom elektronske strukture atoma ili molekula te njihova elektronska struktura, kao i elektronska struktura kristaliničnih i amorfne tvari. Vidljivo zračenje emitiraju objekti čija je toplinska energija atoma ili molekula jednaka ili veća energiji pobuđenja njihovih elektrona. Ti objekti moraju biti na temperaturi većoj od oko 1000 °C.

Prvi detektor koji se koristio bilo je oko. Prvi spektroskopski uređaji bili su jednostavni monokromatori ispred kojih se stavljaio osvijetljeni uzorak. Takav uređaj se naziva spektroskop (grčki skopeo = gledam). Fotografski film i fotografske ploče se koriste u spektroskopskim uređajima nazvanim spektrografi (grčki grafo = pišem). U modernim spektroskopskim uređajima, spektrometrima i spektrofotometrima, se koriste fotomultiplikatori, a rjeđe fotoosjetljive diode i CCD detektori.

Spektroskop sa prizmom

Spektroskop se sastoji od kolimatora K, prizme P i dalekozora D (sl. 2). Kolimator ima funkciju dobivanja paralelnog snopa svjetlosti. Sastoji se od pukotine p kroz koju ulazi svjetlost iz izvora S, te konvergentne leće L_1 koja je od pukotine udaljena za svoju žarišnu daljinu. Pukotina se dakle nalazi u žarištu leće, pa se zrake, koje iz nje padaju na leću, lome paralelno s optičkom osi leće. Tako dobiven paralelni snop pada na prizmu P.



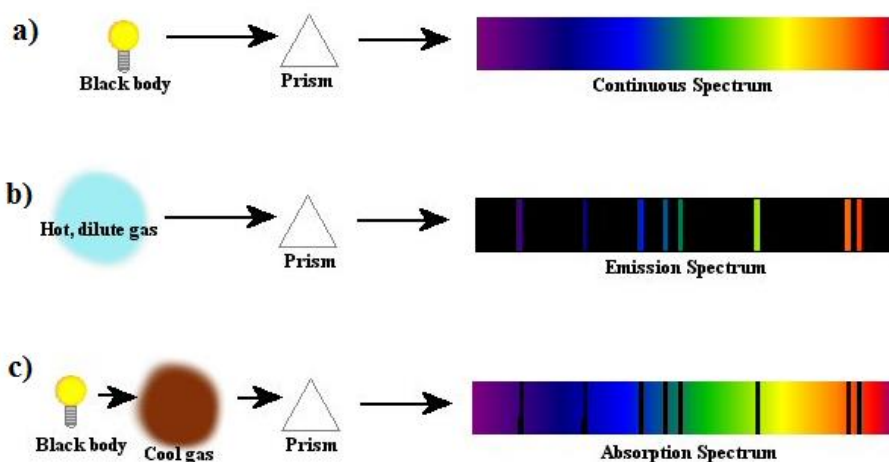
Slika 2. Spektroskop sa prizmom

Prizma je izrađena od stakla. Svjetlo se pri prijelazu iz stakla u zrak lomi. Različite valne duljine svjetlosti (razne boje) lome se različito. Bijelo svjetlo, koje se sastoji iz niza boja ili valnih duljina, u prizmi će biti rastavljeno u svoje sastavne dijelove: pri tome se najjače lomi ljubičasto, a najslabije crveno svjetlo. Iz prizme dakle izlaze snopovi zraka svjetlosti različitih valnih duljina koje čine spektar bijele svjetlosti. Svjetlost na izlazu iz prizme promatramo dalekozorom.

Dalekozor od paralelnog snopa daje realnu sliku pukotine u žarištu objektiva koju uvećanu gledamo u okularu. Ono što vidimo u spektroskopu je slika ulazne pukotine kolimatora. Ako je kroz pukotinu ušlo svjetlo određene valne duljine (od nekog monokromatskog izvora), vidjet ćemo sliku pukotine dotične boje na određenom mjestu. Ako su kroz ulaznu pukotinu ušle dvije različite valne duljine svjetlosti, sliku pukotine u okularu vidjet ćemo u tim dvjema bojama na dva različita mjesta. Znači, vidjet ćemo dvije slike pukotine. Koliko komponenta (valnih duljina, boja) ima ulazno svjetlo, toliko će slika pukotine nastati i one će biti međusobno manje ili više razmaknute. Ako imamo mogućnost da na neki način izmjerimo položaj pojedine slike pukotine (pojedine linije spektra) i ako znamo kojoj valnoj duljini taj položaj odgovara, moći ćemo odrediti valnu duljinu svjetlosti koja je obasjala pukotinu. Na taj način mjerenjem položaja raznih linija spektra moći će se odrediti valne duljine izvora svjetlosti. Spektroskop koji ima mogućnost takvih mjerenja naziva se spektrometar.

Spektri

Razlikujemo dvije osnovne vrste spektra: kontinuirani i diskretni (linijski). Pokazalo se da ne samo Sunce već i užarena čvrsta tijela, tekućine i plinovi pri visokom tlaku i temperaturi emitiraju svjetlost s kontinuiranim valnim duljinama (sl. 3a). Promatramo li takvu svjetlost spektroskopom, vidjet ćemo da pojedine boje svjetlosti nisu razdvojene, već prelaze jedna u drugu.



Slika 3. a) kontinuirani spektar, b) linijski emisijski spektar, c) linijski apsorpcijski spektar

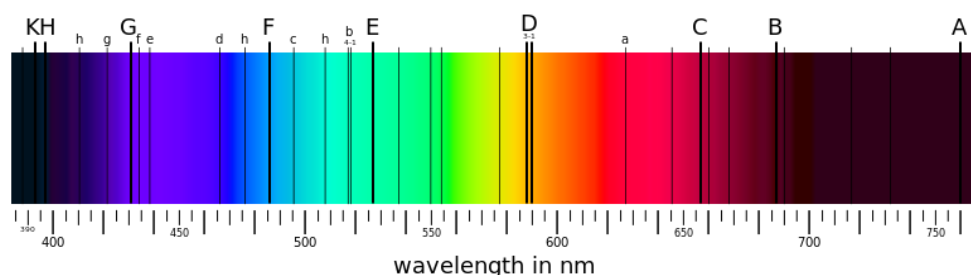
Diskretni ili linijski spektar može biti emisijski ili apsorpcijski, ovisno o tome hoće li plin zračiti ili apsorbirati svjetlost. Emisijski spektar se sastoji od niza svijetlih linija (različitih boja, odnosno valnih duljina) između kojih su tamna područja (sl. 3b). S druge strane, apsorpcijski se spektar sastoji od tamnih linija na svijetloj podlozi (sl. 3c). Za isti element (atom, molekulu) položaj tamnih linija u apsorpcijskom spektru preklapa se s položajem svijetlih linija u emisijskom spektru.

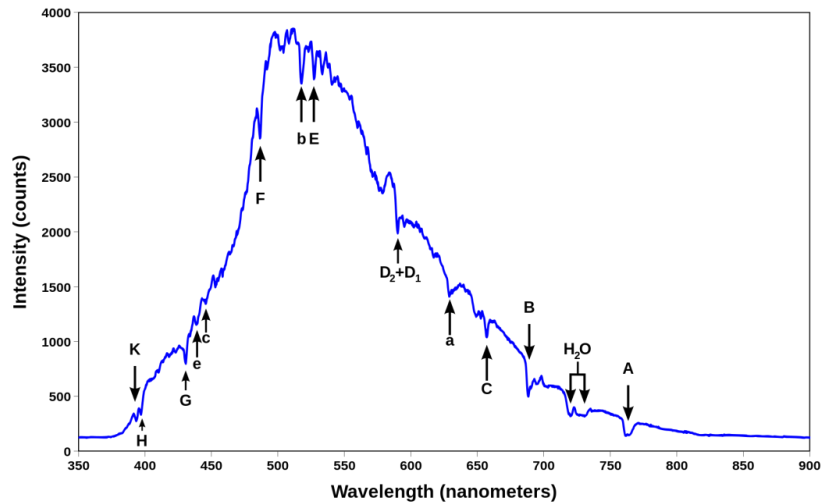
Spektar atoma svakog kemijskog elementa (odnosno molekule) odraz je građe atoma (molekule) te se sastoji od spektralnih linija (vrpca) karakterističnih za kemijski element (molekulu). Zato se motreći spektar nepoznatog izvora svjetlosti može zaključiti koji se kemijski elementi u njemu nalaze. To je osnova spektralne analize – postupka kojim se ustanovljava kemijski sastav tvari koja proizvodi svjetlost te fizikalni uvjeti području njezina nastanka.

Spektroskopija kao metoda za određivanje elemenata u atmosferi i temperature izvora

Spektroskopija je jedna od najvažnijih metoda kojom se istražuju fizička i kemijska svojstva zvijezda. Temperatura u jezgrama zvijezda viša je od 10^6 K, a jezgra je izvor kontinuiranog zračenja. Temperatura atmosfere zvijezde niža je od one u njezinoj jezgri pa u njoj nastaju apsorpcijske spektralne linije atoma i iona. Atmosfere hladnih zvijezda, temperatura nižih od 3000 K, sadrže molekule koje apsorpcijom kontinuiranog zračenja stvaraju apsorpcijski vrpčasti spektar. Emisijske spektralne linije nastaju u području plina visokih temperatura, a ne osobito velikih gustoća. Spektralna linija predložena je svjetlošću u uskom pojasu valnih duljina. Raspored jakosti spektralne linije po njezinim valnim duljinama nazivamo profil spektralne linije.

Jedan od pionira zvjezdane spektroskopije bio je J. Fraunhofer po kojem se linijski apsorpcijski spektar Sunca naziva Fraunhoferovim spektrom (sl. 4). Neke od najintenzivnijih Fraunhoferovih linija nazvane su posebnim imenima: kao npr. linije neutralnog natrija D1 i D2, linije jednostruko ioniziranog kalcija K i H itd.





Slika 4. Sunčev spketar sa Fraunhoferovim linijama (gore). Spektar plavog neba, u blizini obzora (dolje). Preuzeto iz wikiperije.

Oko 45 godina kasnije, Kirchhoff i Bunsen su primijetili da se neke Fraunhoferove linije podudaraju sa svojstvenim emisijskim linijama nekih elemenata. Zaključili su da tamne linije u Sunčevom spektru nastaju apsorbacijom ili upijanjem kemijskih elemenata u Sunčevoj atmosferi. Neke linije nastaju, kao na primjer linije kisikovih molekula, u Zemljinoj atmosferi. Glavne Fraunhoferove linije i kemijski elementi su prikazani u slijedećoj tablici:

OZNAKA	ELEMENT	VALNA DULJINA (nm)	OZNAKA	ELEMENT	VALNA DULJINA (nm)
y	O ₂	898,765	c	Fe	495,761
Z	O ₂	822,696	F	H _β	486,134
A	O ₂	759,370	d	Fe	466,814
B	O ₂	686,719	e	Fe	438,355
C	H _α	656,281	G'	H _γ	434,047
a	O ₂	627,661	G	Fe	430,790
D ₁	Na	589,592	G	Ca	430,774
D ₂	Na	588,995	h	H _δ	410,175
D ₃ ili d	He	587,5618	H	Ca ⁺	396,847
e	Hg	546,073	K	Ca ⁺	393,368
E ₂	Fe	527,039	L	Fe	382,044
b ₁	Mg	518,362	N	Fe	358,121
b ₂	Mg	517,270	P	Ti ⁺	336,112
b ₃	Fe	516,891	T	Fe	302,108
b ₄	Fe	516,891	t	Ni	299,444
b ₄	Mg	516,733			

Nastanak spektra vezan je uz građu atoma. Slobodnim je atomima svojstveno da su im unutrašnje energije strogo određene tj. kvantizirane. Najmanju energiju atom ima kada se nalazi u osnovnom stanju. Prilikom isijavanja ili upijanja svjetlosti unutrašnja energija atoma se mijenja. Kada atom prelazi iz višeg E_2 u niže energetska stanje E_1 razliku energija stanja ΔE isijava kao zračenje odnosno svjetlost $\Delta E = hn = E_2 - E_1$.

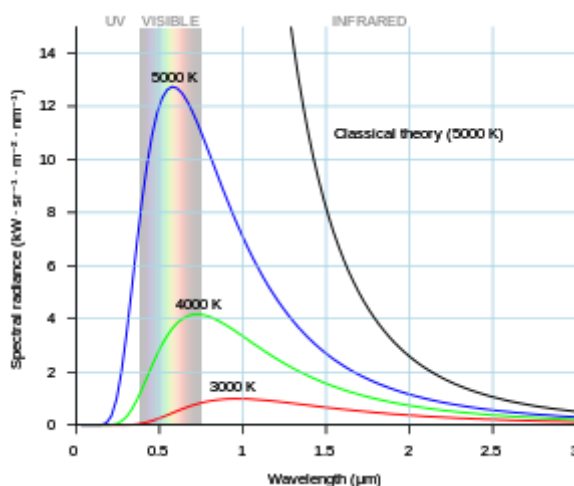
Kada pak prelazi iz nižeg E_1 u više energetska stanje E_2 atom upija zračenje energije $\Delta E = hn = E_2 - E_1$.

Svaka vrsta atoma ima osobite spektralne linije zato što svaki atom ima samo njemu svojstvenu ljestvicu energetskih stanja.

Promatramo li spektar zračenja idealnog crnog tijela (sl. 5) uočimo da je raspored valnih duljina vrlo sličnog oblika za sve temperature, osim što se vrh krivulje pomiče sa povećanjem temperature, prema manjim valnim duljinama i ima veću vrijednost. Wienov zakon pomaka proizlazi iz Planckova zakona i tvrdi da je valna duljina pri kojoj imamo maksimalni intenzitet zračenje ($\lambda_{\max}$) obrnuto proporcionalna sa termodinamičkom temperaturom (T) idealnog crnog tijela:

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad (2)$$

gdje je $b = 2.8977 \cdot 10^{-3} \text{ mK}$



Slika 5. Spektar zračenja idealnog crnog tijela

Vodikove spektralne linije

Vodikove spektralne linije dijele emisijski spektar atoma vodika u spektralne serije, čije se valne duljine mogu izračunati iz Rydbergove formule:

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

gdje je n niža energetska razina, a m viša energetska razina, $R = 1.097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

Razlikujemo Lymanovu seriju ($n = 1$), Balmerovu seriju ($n = 2$; vidljiv dio spektra), Paschenovu seriju ($n = 3$), Brackettovu seriju ($n = 4$),...

Spektralne linije vodika odgovaraju pojedinim skokovima elektrona između energetske razine. Najjednostavniji model vodikova atoma je opisan sa Bohrovim modelom atoma. Kada elektron skoči sa više energetske razine na nižu energetske razine, emitira se foton sa odgovarajućom valnom duljinom.

Laboratorijski uređaj

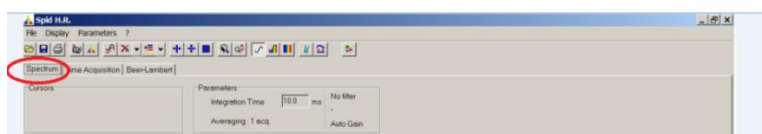
Pri izvođenju laboratorijske vježbe koristit ćete spektrofotometar (sl. 6), kako bi odredili različite valne duljine emitirane svjetlosti za različite izvore.



Slika 6. Spektrofotometar (lijevo) i prikaz osnovnih elemenata unutar spektrometra

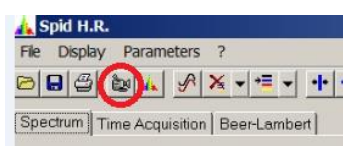
Izvođenje vježbe

1. Uključiti spektrofotometar te pokrenuti software SPID-HR klikom na ikonu .
2. Otvorit će se prozor sa izbornicima. Za upoznavanje sa uređajem ostavit ćemo izabranu opciju *Spectrum* (sl. 7).



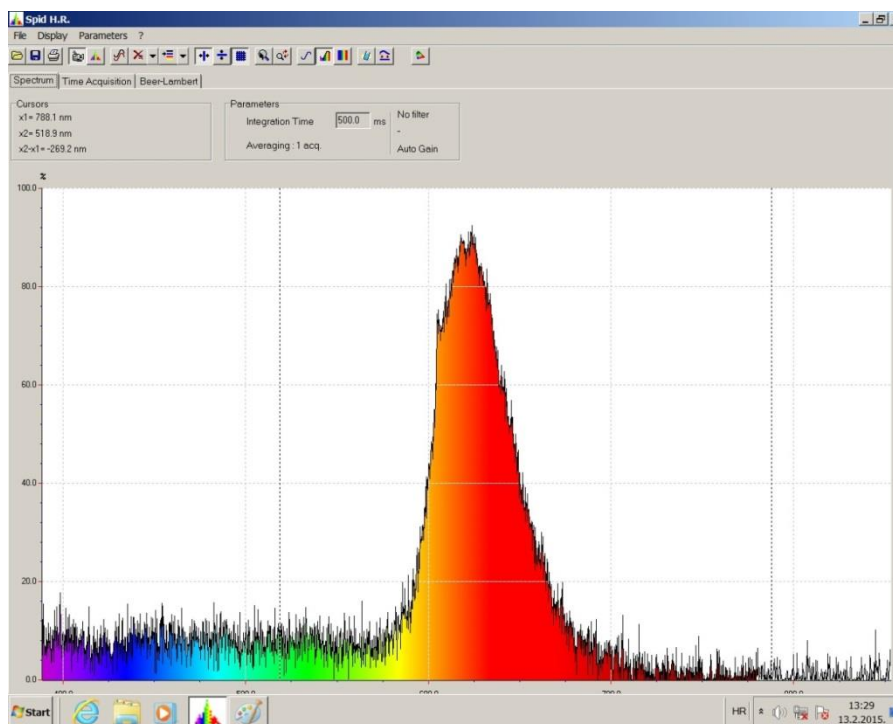
Slika 7.

3. U padajućem izborniku Parameters moguće je mijenjati vrijeme mjerenja (*Integration time*) i broj mjerenja (*Averaging*), uporabu filtera, te mjerenje optičke gustoće.
4. Nakon što smo podesili parametre, pokrenuti mjerenje pritiskom na ikonu kamere  (sl. 8)

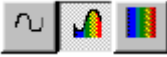


Slika 8.

5. Sada možemo usmjeriti jedan kraj optičkog vlakna (kraj koji nije spojen na uređaj) prema izvoru svjetlosti. Na zaslonu računala trebale bi se pojaviti linije spektra koju izvor emitira (sl. 9).



Slika 9. Primjer spektra kojeg emitira crvena LED dioda.

6. Pritiskom na ikone  možemo mijenjati prikaz spektra (sl. 10).



Slika 10.

7. Kako snimiti „dobar“ graf. Neka najviši vrh na grafu bude intenziteta 100%, to možete dobiti pomičući optičko vlakno prema ili od izvora svjetlosti.
8. Nakon uvodnog dijela i upoznavanja sa uređajem moguće je pristupiti mjerenjima.

Zadatak 1.

- a) Snimite spektar užarenih plinova: H₂, He, Hg.

Izvođenje mjerenja: Iz kutije uzmite jednu cijev ispunjenu odgovarajućim plinom te ju postavite u „crnu kutiju“ sa izvorom napona. Uključite prekidač i pričekajte 10-20 s, da se plin užari i da počne emitirati. Pokrenite mjerenje i snimite spektar. Kada završite s mjerenjem, isključite prekidač i pričekajte koju minutu da se cijev ohladi. Cijev spremite na njeno mjesto i nastavite s izvođenjem mjerenja.

- b) U donju tablicu upišite 4 najizraženije linije za svaki spektar. Izmjerene rezultate usporedite sa podacima koji se nalaze u tablici na kraju vježbe. Kakav spektar daju užareni plinovi? Ukratko objasnite kako dolazi do pojedinih linija u takvoj vrsti spektra (prijelaz sa stanja više energije u stanje niže energije,...)
- c) Usporedite najizraženije linije za svaki element, sa njihovim teorijskim vrijednostima:

$$\text{H}_2 \rightarrow \lambda = 656.2 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$\text{He} \rightarrow \lambda = 587.6 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$\text{Hg} \rightarrow \lambda = 546.1 \pm 0.05 \text{ nm}$$

H ₂			He			Hg		
boja	rel. intenzitet /(%)	λ/nm	boja	rel. intenzitet /(%)	λ/nm	boja	rel. intenzitet /(%)	λ/nm

- d) Za spektar vodika računski, pomoću podataka iz gornje tablice odredite prijelaze između energijskih razina. Kojoj seriji pripadaju najizraženije linije.
- e) Znajući koji su prijelazi u pitanju (podaci izračunati u zadatku 1d) odredite Rydbergovu konstantu i usporedite je s teorijskom vrijednosti ($R_{\text{teor}} = 1.097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$).

Zadatak 2.

- a) Snimite spektar obične žaruljice i Sunca.

Izvođenje mjerenja: Optičko vlakno usmjerite prema izvoru svjetlosti (žaruljica ili Sunce) i snimite spektar. Za snimanje spektra Sunca nije potrebna direktna sunčeva svjetlost, i u slučaju oblačnog vremena, moguće je snimiti spektar Sunca. Optičko vlakno usmjerite prema prozoru (pri mjerenju spektra Sunca ugasite svjetlo u prostoriji).

- b) Kakav spektar daju žaruljica i Sunce? Jesu li spektar žaruljice i Sunca jednaki, ako nisu diskutirajte razlike i objasnite kako dolazi to takvih spektra.

- c) Pomoću spektara odredite temperaturu na površini Sunca i temperaturu žarne niti. Diskutirajte dobivene rezultate. Usporedite rezultat (temperatura Sunca) sa teorijskom vrijednosti: $T_{Sunce} \approx 5778 \text{ K}$ – efektivna temperatura
- d) Upotrijebite spektar Sunca snimljen u zadatku 2a i u donju tablicu zapišite 6-8 najizraženijih linija u apsorpcijskom spektru. Pomoću tablice (Fraunhoferove linije) odredite kojim elementima pripadaju linije. Diskutirajte dobivene rezultate.

Sunce				
rel. intenzitet /(%)	λ/nm (izmjerena)	oznaka	element	λ/nm (po Fraunhoferovoj tablici)

Zadatak 3.

- a) Snimite spektar laserske svjetlosti.

Izvođenje mjerenja: **Nemojte usmjeriti optičko vlakno direktno prema laserskoj svjetlosti!** Mjerenje izvedite na sljedeći način: laser usmjerite prema bijelom papiru te optičko vlakno usmjerite prema osvijetljenom dijelu papira. Područje na spektru smanjite tako da valne duljine idu od 630 do 660 nm.

- b) Odredite promjer laserskog snopa pomoću relacije:

$$\delta\lambda = \frac{\lambda_{max} - \lambda_{min}}{2}$$

gdje su λ_{min} i λ_{max} valne duljine pri kojima je intenzitet svjetlosti upola manji od maksimalnog intenziteta svjetlosti („half width at half maximum“ - HWHM).

- c) Koju svjetlost emitira laser? Približno koja boja odgovara maksimumu u izmjenom spektru? Usporedite vaša mjerenja sa (teorijskom, tvorničkom) valnom duljinom za taj laser ($\lambda_{max} = 650 \text{ nm}$).

Zadatak 4.

- a) Snimite spektar izvora svjetlosti u prostoriji.
- b) Pomoću priloženih tablica, odredite sastav elemenata u žarulji. (* označava linije koje su izraženije).

H ₂	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	420
Ljubičasta	440
Plava *	490
Crvena *	670

Deuterium	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	420
Ljubičasta	440
Plava *	490
Crvena *	670

Xe	
Boja	λ/nm
Plava	470
Zelena	485
Zelena	500
Crvena	625
Crvena	640

He	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	400
Plava *	450
Plava	455
Plava	480
Zelena	500
Zelena *	510
Žuta *	585
Crvena	650
Crvena *	680
Crvena *	720

H ₂ O	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	430
Ljubičasta	440
Plava *	490
Zelena	520
Zelena	540
Zelena	550
Zelena	560
Crvena	605
Crvena	610
Crvena *	665

N ₂	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	400
Ljubičasta	405
Ljubičasta	410
Ljubičasta	415
Ljubičasta	420
Ljubičasta	425
Ljubičasta	440
Ljubičasta	445
Plava	500
Plava	505
Plava	520
Zelena	530
Zelena	540
Zelena	550
Zelena	560
Žuta	580
Žuta	585
Žuta	590
Crvena	600
Crvena	615
Crvena	620
Crvena	625
Crvena	630
Crvena	635
Crvena	640
Crvena	645
Crvena	650
Crvena	660
Crvena	670
Crvena	675
Crvena	680

Ne	
Boja	λ/nm
Plava	475
Plava	490
Zelena	510
Zelena	525
Zelena	560
Zelena	570
Žuta *	580
Žuta *	590
Žuta *	600
Crvena *	605
Crvena *	610
Crvena *	615
Crvena *	620
Crvena *	660
Crvena *	665
Crvena *	670
Crvena *	685
Crvena *	705
Crvena *	715

O ₂	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	440
Plava	490
Zelena	525
Zelena	540
Zelena	550
Zelena	565
Crvena	615
Crvena	625
Crvena	660
Crvena	665

Kr	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	430
Ljubičasta	440
Ljubičasta	450
Ljubičasta	455
Plava	490
Zelena	560
Zelena	565
Zelena	570
Žuta	590
Crvena	610
Crvena	630
Crvena	650

Hg	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	450
Ljubičasta *	460
Zelena	500
Zelena	505
Zelena *	560
Žuta *	590
Crvena	610
Crvena	625
Crvena *	660
Crvena *	680
Crvena *	720
Crvena *	730

Ar	
Boja	λ/nm
Ljubičasta	420
Ljubičasta	440
Ljubičasta	460
Zelena	495
Zelena	525
Zelena	550
Zelena	560
Zelena	570
Žuta	595
Crvena	610
Crvena	625
Crvena	630
Crvena	640
Crvena	650
Crvena	660
Crvena *	670
Crvena *	680
Crvena *	710
Crvena *	720