

Cursul 8.2 Radiația luminoasă: Spectroscopia optică

Introducere

Spectroscopia optică (caracterizată prin domeniu vizibil, ultraviolet și infraroșu) permite identificarea elementelor componente, determinarea structurii unui material, stabilirea concentrației dintr-un material specific. Utilitatea spectroscopiei este demonstrată și aplicată în aproape toate domeniile de activitate cum ar fi: fizică, astrofizică, chimie, biologie, medicină, protecția mediului, industria alimentară. De exemplu, analiza calitativă a substanțelor medicamentoase, identificarea și controlul purității unor substanțe, dozarea unor substanțe din amestecuri.

Fotonii cuantă de energie

Electronii care formează învelișul electronic al unui atom sunt distribuiți pe nivelele de energie ale acestuia conform principiilor cunoscute din mecanica cuantică. Această distribuție a electronilor în atom va determina starea fundamentală a atomului. În urma unor procese termice sau electromagnetice este posibil ca electronii unui atom să primească energie din exterior și să treacă pe nivele de energie mai înalte (mai depărtate de nucleu), iar atomul va trece dintr-o stare fundamentală într-o stare excitată (vezi Fig. 1). Aceasta din urmă va fi ocupată numai temporar căci electronii pot reveni pe nivelele de energie pe care le ocupau inițial prin emiterea unui foton. Energia fotonului se leagă de frecvență prin relația lui Planck,

$$E = h\nu \quad (1)$$

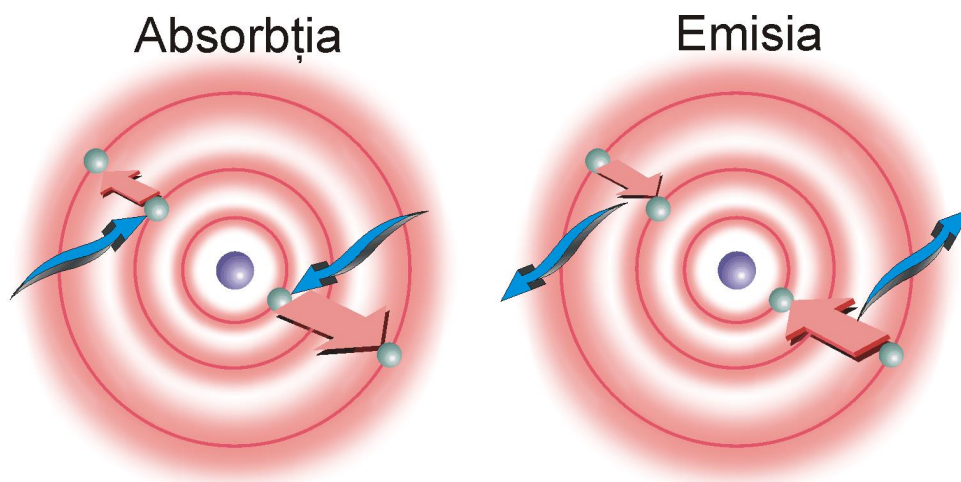


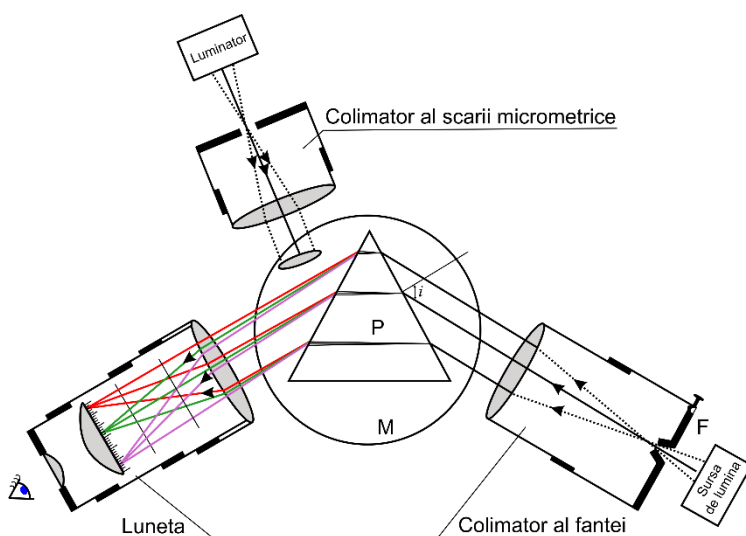
Figura 1 Ilustrarea modului clasic de absorbție și emisie a luminii.

h este constanta lui Planck egală cu $6.62561 \cdot 10^{-34}$ Js și reprezintă diferența de energie dintre nivelele între care se produce tranziția electronului. Fiecărui foton emis de un electron îi va corespunde o linie spectrală de o frecvență bine determinată, cuprinsă într-un domeniu larg ce se întinde de la ultraviolet (cu limita superioară în jur de $0.5 \cdot 10^{16}$ Hz) până la infraroșu (cu limita inferioară în jur de 10^{11} Hz), trecând prin domeniul vizibil. Totalitatea liniilor spectrale emise de un atom formează spectrul de emisie al acestuia. Spectrul de emisie este tipic elementului chimic căruia îi aparține atomul, fiind determinat de configurația electronică a acestuia. Deoarece atomii aparținând diverselor tipuri de elemente chimice au configurații electronice specifice (intervalele dintre nivelele de energie diferă de la un atom la altul), acestora le vor corespunde spectre de emisie specifice. Aceasta face ca prin analiză spectrală să poată fi identificat elementul chimic al cărui spectru este analizat. Spectrele substanțelor aduse în stare atomică (prin încălzire la temperaturi mult mai înalte decât temperaturile de fierbere) sunt spectre de linii.

Elementele de baza ale unui spectroscop

Spectroscopul este format din patru elemente principale:

1. Colimator al fantei: prevăzut cu o fantă reglabilă (F) (în fața căreia se așează sursa de lumină studiată) și obiectivul (care transformă fasciculul divergent care pătrunde prin fantă în unul paralel și îl trimite spre prismă);
2. Prisma (P): care separă radiațiile de diferite lungimi de undă din fasciculul incident;



3. Luneta: reglată pentru infinit (care permite observarea spectrului produs de prismă), formată din lentila în al cărui plan focal se formează imaginile fantei, adică spectrul radiației studiate și ocularul care permite observarea imaginilor date de lentilă;

Figura 2. Elementele unui spectroscop

4. Colimator al scării micrometrice: care suprapune peste imaginea spectrului studiat imaginea unui sistem de fire reticulare, necesare pentru stabilirea liniilor spectrale. De obicei pentru stabilirea poziției liniilor spectrale se utilizează dispozitive micrometrice. În cazul spectroscopului folosit de noi citirea poziției liniilor spectrale se face cu ajutorul unui dispozitiv asemănător șublerului.

Piesa cea mai importantă a spectroscopului este prisma, care realizează spectrul sursei de lumină studiate, descompunând radiația care provine de la aceasta datorită dispersiei (dependența vitezei de propagare a undelor și deci a indicelui de refracție de frecvența acestuia). Deoarece deviația produsă de prismă crește cu scăderea lungimii de undă, lumina violet este deviată cel mai mult, iar lumina roșie este deviată cel mai puțin.

Dovezi ale cuantificării energiei. Spectre atomice

Experimental s-a constatat că în urma unei descărcări electrice în hidrogenul gazos, H_2 moleculele acestuia disociază, iar atomii de H excitați (cu surplus de energie) produși emit radiație electromagnetică (lumina) observată sub forma de spectru. Astfel, cea mai bună dovadă a cuantificării energiei provine din observarea frecvențelor radiației emise (sau absorbite) de către astfel de atomi și/sau molecule. Trăsătura evidentă a acestor spectre este aceea că radiația este emisă sau absorbită la o serie de frecvențe discrete, caracteristice fiecărui atom sau molecule. Acest aspect discret nu poate fi explicat de exemplu de un electron care s-ar apropia de nucleului atomic deoarece în această mișcare frecvența de rotație s-ar modifica constant deci spectrul de emisie ar trebui să conțină toate frecvențele posibile. Prima contribuție importantă la interpretarea spectrelor a fost adusă de către fizicianul elvețian Johann Balmer.

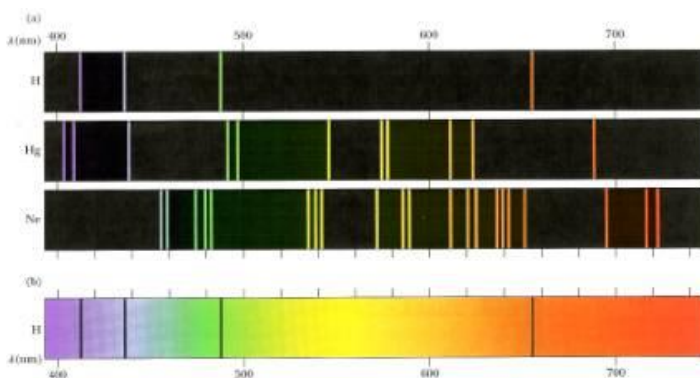


Figura 3. Exemple de spectre atomice de emisie și absorbție.

Din frecvențele liniilor de emisie se pot trage concluzii asupra naturii substanțelor care emit aceste radiații electromagnetice iar din intensitatea liniilor spectrale se pot obține informații asupra compoziției spectrale. Aceleași informații se obțin și din spectrele

de absorbție deoarece în conformitate cu legea spectrală a lui Kirchhoff o substanță absoarbe radiația electromagnetică la aceleași frecvențe la care este capabilă să emită. Spectrele de emisie/absorbție atomice diferă de spectrele moleculare prin faptul că spectrele atomice conțin mult mai puține linii și care în general sunt distincte. În spectrele moleculare apar grupări de linii foarte apropiate (structura fină) și care pot să fie asociate cu mișcări de rotație și/sau vibrație moleculară care nu pot fi definite pentru atomii izolați. Astfel pentru înțelegerea structurii și a reacțiilor atomilor și moleculelor trebuie introduse o serie de concepte:

*Def. Tehnica experimentală folosită pentru a determina structura atomilor este **spectroscopia** și care constă în detectarea și analiza radiației electromagnetice absorbite sau emise de către o specie.*

*Def. Înregistrarea intensității radiației electromagnetice în funcție de frecvența acesteia se numește **spectru**.*

*Def. În spectroscopie se obișnuiește ca în loc de frecvența să se folosească lungimea de undă sau **numărul de undă**, $\tilde{\nu}$. Între lungimea de undă și numărul de undă există relația:*

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (2)$$

Dacă folosim și relația dintre frecvența și lungimea de undă obținem:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu}. \quad (3)$$

*Definiție: Un **atom hidrogenoid** este un atom sau un ion care are un singur electron, și care poate fi descris de numărul atomic Z . Câteva exemple de atomi hidrogenoizi sunt: H, He⁺, Li²⁺, U⁹¹⁺. În cele ce urmează vom trata în particular atomii hidrogenoizi deoarece structura lor poate fi calculată exact.*

Tranzițiile cuantice

Nivelele energetice ale electronului în atomul de hidrogen poate fi scrisă pentru atomii hidrogenoizi ca:

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}. \quad (4)$$

Se poate introduce o constanta, constanta lui Rydberg, \mathfrak{R} :

$$\mathfrak{R} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}, \quad (5)$$

cu valoarea $\mathfrak{R}_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ exprimata in termenii numărului de unda sau $\mathfrak{R} = 2.15 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$, exprimata in termenii in termenii energetici. Aceasta reprezintă energia de ionizare a electronului din atomul de hidrogen ($Z = 1$) aflat in stare fundamentala ($n = 1$).

Atunci energia atomilor hidrogenoizi poate fi rescrisa ca:

$$E_n = -\mathfrak{R} \frac{Z^2}{n^2}. \quad (6)$$

Johann Balmer a arătat in anul 1885 ca (daca am folosi o terminologie moderna) lungimile de unda ale spectrului atomului de hidrogen din domeniul vizibil verifica expresia:

$$\frac{1}{\lambda} \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad \text{unde } n = 3, 4, \dots \quad (7)$$

Daca comparăm relația (6) cu relația (7) și daca pentru a respecta legea conservării energiei considerăm ca energia fotonului emis, $h\nu$ trebuie sa fie egala cu diferența de energie între doua nivele energetice ale electronului atomului hidrogenoid:

$$\Delta E = E_n - E_m = -\mathfrak{R} \frac{Z^2}{n^2} + \mathfrak{R} \frac{Z^2}{m^2} = \mathfrak{R} Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (8)$$

atunci folosind și relația (3) avem:

$$h\nu = hc\tilde{\nu} = \mathfrak{R} Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (9)$$

în termeni energetici sau în termenii numărului de undă:

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (10)$$

Pentru atomul de hidrogen se obține relația observata experimental de spectroscopistul Johannes Rydberg in 1890:

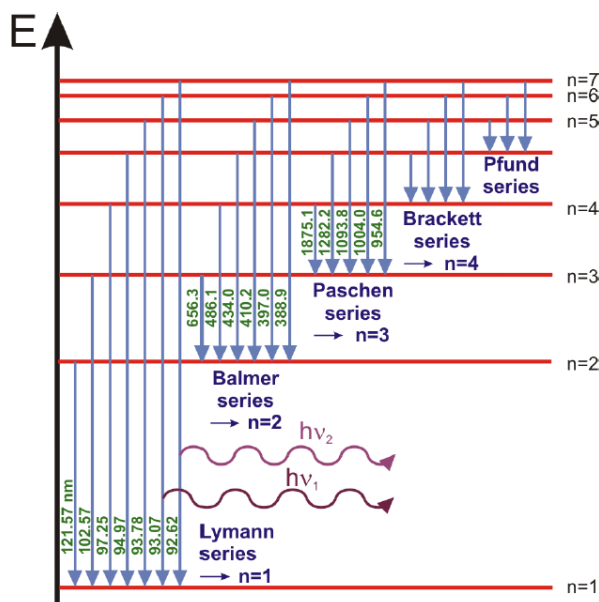


Figura 4. Serii spectrale de emisie ale atomului de hidrogen. Pentru o buna observare nivelele energetice nu sunt reprezentate la scara corectă.

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cu } m < n, \quad (11)$$

și care este o generalizare a seriei lui Balmer:

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (12)$$

In mod analog se pot obține liniile de emisie ale atomului de hidrogen care apar in ultraviolet și aparțin seriei Lyman pentru $m = 1$ date

de formula:

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (13)$$

precum și liniile in infraroșu apartinand seriilor Paschen ($m = 3$):

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (14)$$

Brackett ($m = 4$)

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (15)$$

Pfund ($m = 5$):

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (16)$$

Humphreys ($m = 6$):

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (17)$$

Spectroscopia corelată cu deplasarea Doppler este metoda cea mai utilizată in prezent pentru descifrarea tainelor Universului, compziția stelelor, distanța și deplasarea lor relativă față de Pământ, vârsta plantelor, a stelelor și a galaxiilor. Masorătorile asrtonomice spectrale au demonstrat că elementele gasite pe Pământ sunt aceleași cu cele care pot fi întâlnite peste tot in Univers. Suntem praf de stele.