

SPEKTRI ELEKTROMAGNETNEGA VALOVANJA

- Načini pridobivanja posameznih vrst spektrov
- Izvori sevanja
- Ločevanje valovanj z različnimi λ
- Naprave za selekcijo el.mag.valovanja za različne λ .

1. Načini pridobivanja spektrov

Vzbujeni delci (ioni, atomi, molekule) se vračajo v osnovno stanje → el.mag.valovanje

Načini vzbujanja:

- bombardiranje z elementarnimi delci (elektroni)
- segrevanje v plamenu ali loku
- izpostavljanje v el.toku z velikim potencialom
- z absorpcijo el.mag.valovanja

Črtni spekter - samo nekatere valovne dolžine

Zvezni spekter - vse valovne dolžine v danem območju. Dobimo ga pri vzbujanju:

- trdne snovi ali tekočine, ki sevajo zelo gost spekter
- nekatere molekule z zelo gostim spektrom
- snovi, katere delci spreminjajo energ.stanja zvezno

1.1. Toplotno sevanje

Segreta snov oddaja energijo kot kontinuirano sevanje - sevanje črnega telesa (je funkcija T) - oscilacije atomov in molekul.

Značilnosti:

- višja temperatura, krajša λ sevanja
- energija sevanja črnega telesa = $f(T^4)$
- emisija pri dani T = $f(1/\lambda^5)$

Segrete trdne snovi so izvor infrardeče, vidne in UV svetlobe za analize.

1.2. Emisija plinov

Vzbujanje atomov in molekul v plinu s segrevanjem in v el. polju → sevanje vidne in UV svetlobe zaradi prehodov zunanjih elektronov

Atomi → črtni spekter

Molekule (rotacijska in nihajna stanja) → zvezni spekter

Primer:

vodik vzbuja v el. polju → kontinuiran spekter $\lambda = 400 - 200 \mu\text{m}$
(vir sevanja pri absorpcijski spektrofotometriji)

1.3. Emisija rtg žarkov

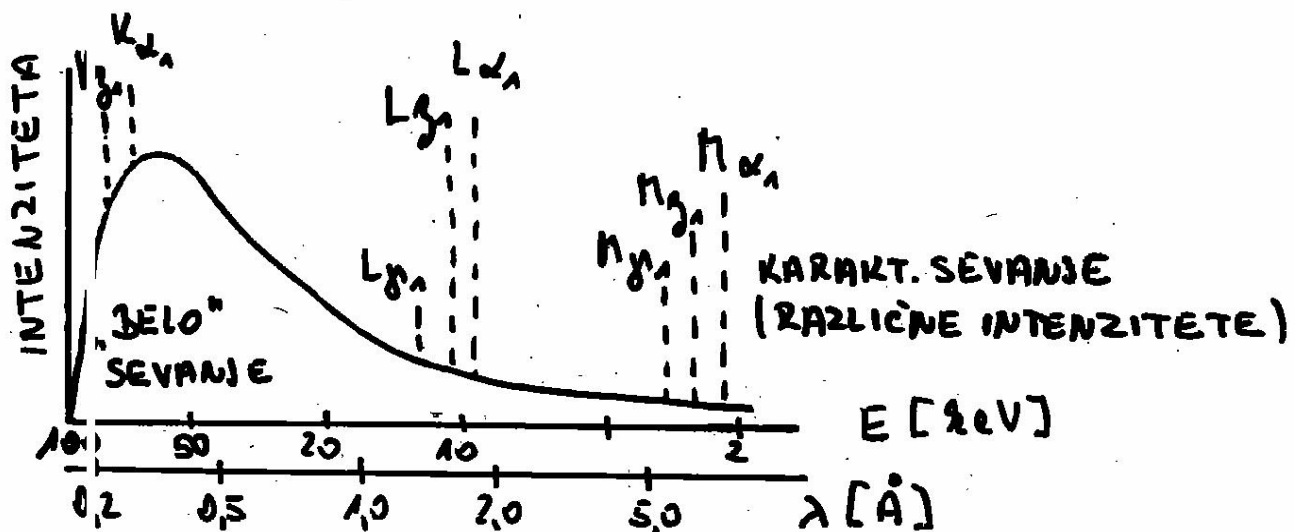
$\lambda = 0,1 - 100 \text{Å}$,

$E = 0,1 - 100 \text{keV}$

Pridobivanje:

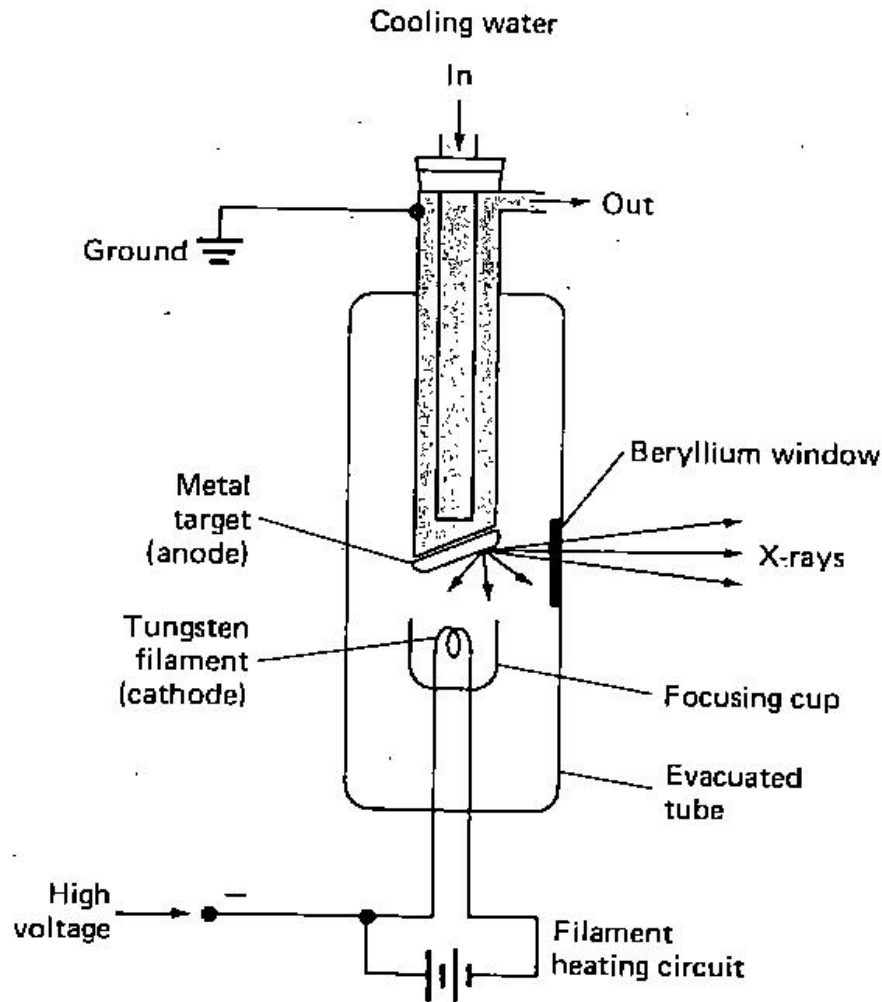
- s snopom hitrih elektronov bombardiramo kovinsko tarčo - **rtg cev**
- snov izpostavimo primarnemu snopu rtg žarkov (značilni in zvezni spekter) in dobimo sekundarne rtg žarke (značilni spekter) - **fluorescentni žarki**
- z uporabo radioaktivnega izvora, ki emitira rtg žarke. Nastali rtg žarki imajo črtni ali zvezni spekter (previdnost!)

Slika: spekter rtg cevi z wolframovo anodo pri $U = 100 \text{kV}$



RTG cev - opis

Slika: ogrevana katoda in masivna z vodo hlajena anoda - kovinska tarča (evakuirano ohišje)



Princip delovanja:

- $K\alpha$ dobimo, ko vrzel v K zapolni e - iz L
- $K\beta$ dobimo, ko vrzel v K zapolni e - iz M
- $L\alpha$ dobimo, ko vrzel v L zapolni e - iz M itd
- elementi z at.št. < 23 dajo samo K serijo ($K_{\alpha 1}$ in $K_{\alpha 2}$)
- ΔE za $K_{\alpha 1}$ in $K_{\alpha 2}$ ter $K_{\beta 1}$ in $K_{\beta 2}$ so tako majhne, da jih loči detektor le z dobro ločljivostjo
- $K_{\alpha 1}$ in $K_{\alpha 2}$ pika dobimo pri prehodu elektronov iz $2p \rightarrow 1s$
- $K_{\beta 1}$ in $K_{\beta 2}$ pika dobimo pri prehodu elektronov iz $3p \rightarrow 1s$
- ΔE med $K_{\alpha 1}$ in $K_{\alpha 2}$ je v energiji spinskega kv.števila. Povzročita dvojno difrakcijo pri velikih difrakcijskih kotih.
- poleg tega črtnega spektra imamo še zvezni spekter tarče (zaviranje elektronov) - **ozadje**.

Lastnosti zveznega in črtnega spektra:

- spodnja meja valovnih dolžin $\lambda_{\min} = f(U)$ na rtg cevi:
$$\lambda_{\min} = 12,395/U \text{ (kV)} \quad (\text{\AA})$$
- maksimum spektra ni odvisen od snovi na tarči
- intenziteta spektra je sorazmerna $Z \cdot V^2$ (Z-at.št., V-napetost)

Fluorescenčno sevanje - opis

Plinast vzorec absorbira el.mag.valovanje pri n.pr. bombardiranju z elektroni ($t = 10^{-8}$ sek)

- **rezonančna fluorescenca**: vzbujeni atomi oddajo sevanje z enako v oz. λ kot vpadlo valovanje
- **normalna fluorescenca** (pogosta). Vzbujeni atomi so počasni in oddajo sevanje z manjšo v oz. E in večjo λ (za analizo).

2. Izvori elektromagnetnega valovanja

2.1. Izvori polikromatske svetlobe

- **IR spekter:**
 - črno telo,
 - Nernstova žarnica
- **vidni spekter:**
 - wolframova,
 - kremenova,
 - jodova žarnica
- **IR in UV spekter:**
 - plini (xenon, vodik, devterij)
- **rtg žarki**

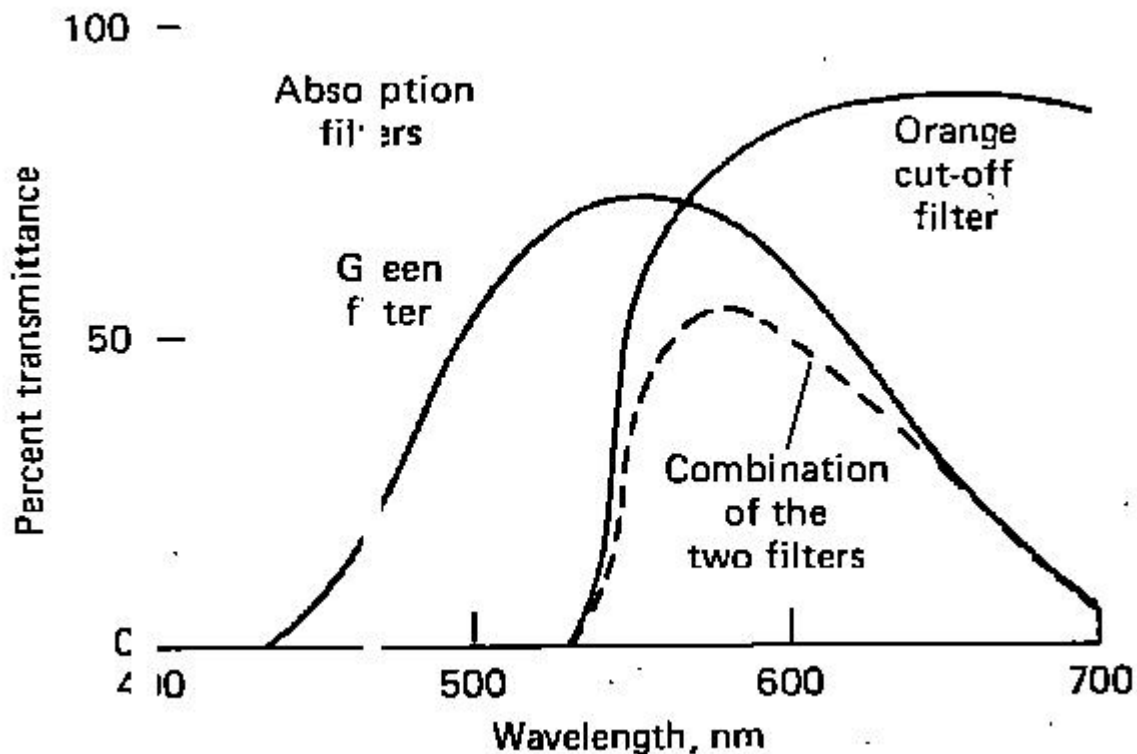
2.2. Izvori monokromatske svetlobe

- **vidni in UV spekter:**
 - kovinske pare,
 - žlahtni plini
pri vzbujanju s
 - plamenom (toploto),
 - električnim poljem (katodna cev)
- **IR spekter:**
 - laser (žico z nekaj Cr_2O_3 v laserju) vzbujamo s toploto
 - Cr^{3+} pri vračanju oddaja svetlobo z $\lambda = 694,3 \text{ nm}$
 - sistem paralelnih zrcal ojača snop (pulzirajoča $t = 0,5 \text{ sek}$)
 - laserji z Nd - oksidom, tekočine, plini
 - vzbujanje z električno napetostjo
 - laser da koherentno svetlobo (niha v fazi)
 - uporaba v Ramanovi spektroskopiji.
- **Monokromatorji:**
 - ločujejo valovanja z različnimi λ .

3. Ločevanje valovanj z različnimi λ

- **filtri:** prepuščajo dano λ , ostalo absorbirajo
 - barvna stekla (za vidno svetlobo),
 - interferenčni filter ali polprepustni filter (del svetlobe gre skozi filter v izgubo, del se je odbije (ponavljanje postopka, da dobimo dano λ). Uporaben za vse λ).
- **monokromatorji:** dajo ožji spekter λ .
 - izkoriščajo geometrijsko disperzijo z uporabo prizme ali uklonske mreže
 - uporabni za UV do IR spekter

Slika: pridobivanje monokromatske vidne svetlobe s filtri za vidno svetlobo



Ločitvena sposobnost monokromatorja:

$$R = \lambda_{\text{sred}}/d\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2 \cdot 1/(\lambda_2 - \lambda_1)$$

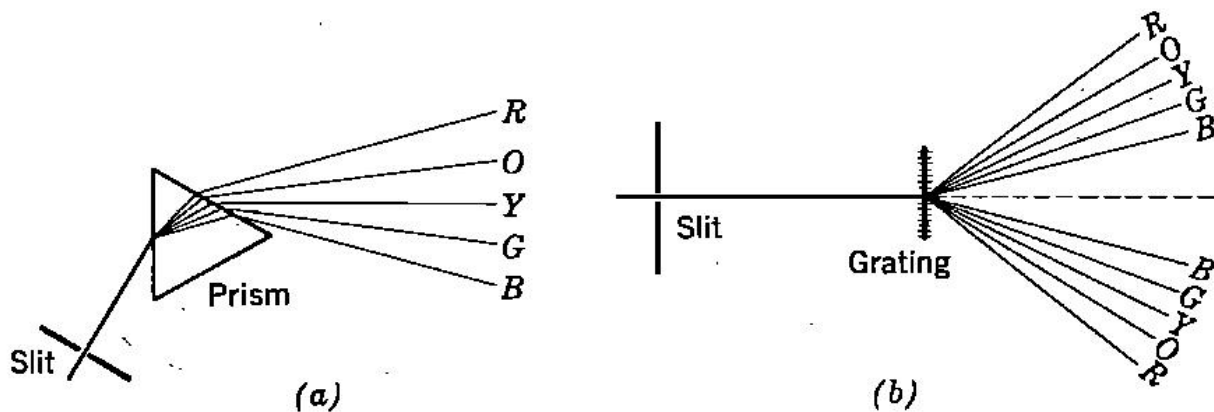
Prizme:

- prozorni kremen,
- safir,
- NaCl,
- KBr,
- CsBr

Uklonske mrežice:

- presevna
- odsevna.

Slika: disperzija (pridobivanje monokromatske svetlobe) vidne svetlobe z uklonsko mrežico za presevno svetlobo in stekleno prizmo



Pridobivanje monokromatskih rtg žarkov

Popolnoma monokromatski žarki - majhna intenziteta

Delno monokromatski:

- uporaba β -filtra: absorpcija λ pred in za zahtevano λ s filtri

Primer:

za Cu katodo uporabimo Ni filter

Slika: Zr filter za molibdenovo tarčo

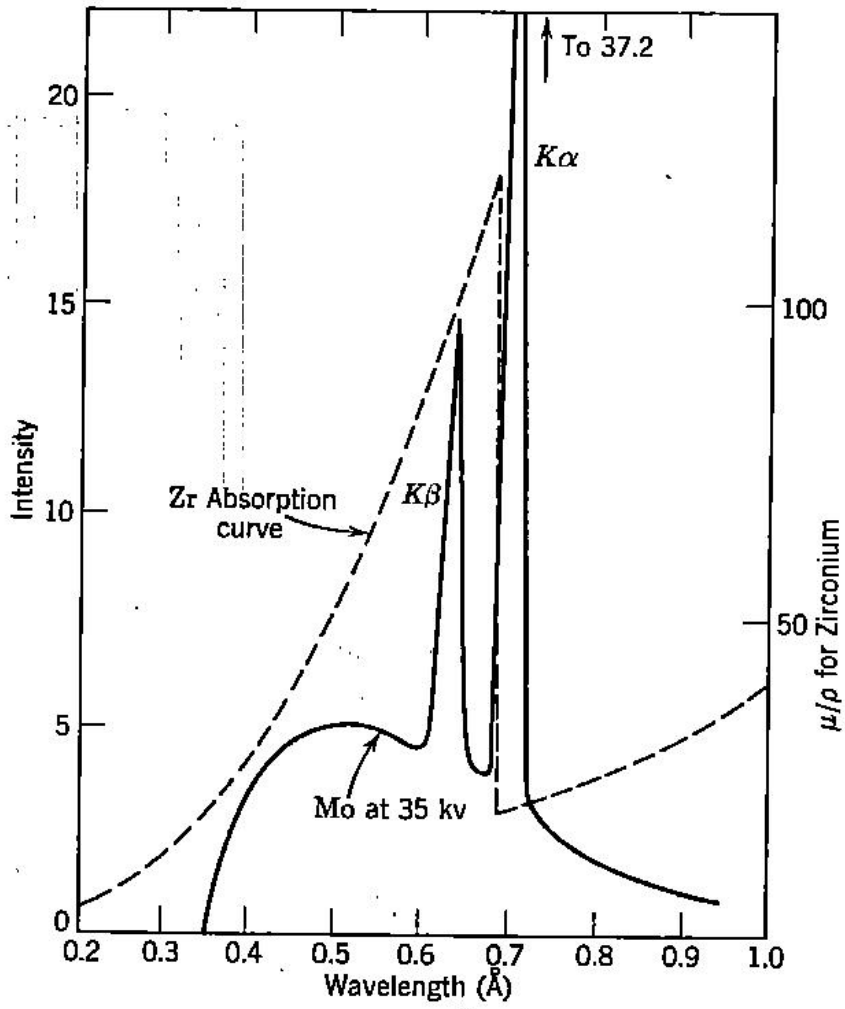


Tabela: pregled možnih tarč in ekvivalentni filtri

Target	Wavelengths		Filter		Foil thickness, μm	Percent $K\beta_1$ absorbed
	$K\alpha_1$, pm	$K\beta_2$, pm	Element	K -edge, pm		
Cr	228.9	208.5	V	226.9	15.3	99.0
Fe	193.6	175.7	Mn	189.6	12.1	98.7
Co	178.9	162.1	Fe	174.3	14.7	98.9
Ni	165.8	150.0	Co	160.8	14.3	98.4
Cu	154.1	139.3	Ni	148.8	15.8	97.9
Mo	70.9	63.2	Zr	68.9	63.0	96.3
Ag	55.9	49.7	Pd	50.9	41.3	94.6
W†	20.9	18.5				

- P.H.S. (pulse height selection):
 - uporaba skupaj z β -filtrom, da odstrani majhne λ
- kristalni monokromator:
 - monokristal, uklon rtg žarkov po Braggovi enačbi
 - ohranimo K_α pik
 - ločljivost monokromatorja:
 - $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta/d$
 - $d\theta/d\lambda = n/2d \cdot 1/\cos\theta$
 - uporaben za vse λ (pri filtru to ni pravilo)
 - odstrani tudi ozadje.