

UVOD U OPTIČKE METODE ANALIZE

Znatan deo spektrofotometrijskih metoda se zasniva na interakciji elektromagnetnih talasa s materijom. Pošto se elektromagnetno zračenje uglavnom ponaša po zakonima optike, ova grupa metoda nosi naziv "optičke".

Terminologija i definicije iz oblasti talasne mehanike

Proces rasprostiranja oscilacija kroz elastičnu sredinu, naziva se *talasom*. Svaka čestica sredine pri tome osciluje oko svog stabilnog ravnotežnog položaja. Maksimalno udaljenje čestice od svog ravnotežnog položaja naziva se *amplitudom talasa*. Na elektromagnetno zračenje ove definicije su samo uslovno primenljive jer kod njih ne osciluju čestice već električno i magnetno polje, a amplitudi odgovara maksimum intenziteta električnog, odnosno magnetnog polja. Elektromagnetni talasi su *transverzalni* jer polja osciluju poprečno na pravac prostiranja.

Talas koji se prostire samo duž jednog pravca, naziva se *linijskim* talasom. On se može prostirati i po površini (kao talasi na vodi) - tada je *površinski*. Ako se prostire u svim pravcima, tada je *sferni* ili *prostorni* talas. Tačkasti izvori elektromagnetnog zračenja proizvode sferne talase.

Talasi se nazivaju *periodičnim* ako se oscilacije posle isteka vremena T identično ponavljaju. Vreme T naziva se *periodom talasa*. Brzina propagacije (prostiranja) talasa (c), pomnožena periodom (T), daje tzv. *talasnu dužinu* ($\lambda = c \cdot T$), tj. dužinu koju front talasa pređe tokom trajanja jedne potpune oscilacije. Obično se talasna dužina definiše kao rastojanje između dve tačke, koje odgovaraju maksimumu intenziteta talasa. Dve tačke na pravcu prostiranja talasa, koje su međusobno udaljene za barem jednu talasnu dužinu, nalaze se u *fazi* – oscilujuće čestice su na istom odstojanju od ravnotežnih položaja. Recipročna vrednost periode predstavlja broj oscilacija u jedinici vremena, i naziva se *frekvencijom* talasa ($\nu = 1/T$). *Harmonijske* ili *sinusne* su one oscilacije kod kojih se udaljenost oscilujuće tačke od ravnotežnog položaja menja po sinusnom zakonu u zavisnosti od vremena. Elektromagnetni talas je harmonijska oscilacija čija je brzina prostiranja u vakuumu (c) nezavisna od talasne dužine i iznosi približno $3 \cdot 10^8$ m/s. U specijalizovanoj (spektrometrijskoj) literaturi se za karakterizaciju elektromagnetnih talasa koristi i *talasni broj* ($1/\lambda$), koji predstavlja broj talasnih dužina zračenja po 1 cm. Energija elektromagnetnog talasa (fotona) iznosi $E = h\nu = hc/\lambda$, gde je h - Planckova konstanta ($6,6256 \cdot 10^{-24}$ J.s). Energija elektromagnetnih talasa, pa i rad koji oni vrše u interakciji s materijom, *zavise direktno od frekvencije zračenja, a obrnuto su proporcionalni njegovoj talasnoj dužini*.

Za dva ili više talasa koji imaju istu frekvencu i nalaze se u fazi – dakle osciluju sinhrono, kaže se da imaju svojstvo *koherentnosti*. Takvo elektromagnetno zračenje emituje laserski uređaj.

Interferencija je pojava lokalizovanog pojačavanja ili slabljenja talasa koji se superponiraju. Kada su talasi jednake frekvence i nalaze se u fazi (dakle, koherentni

su), pojačanje je maksimalno. Kada je njihova fazna razlika jednaka polovini talasne dužine, talasi se potpuno poništavaju.

Difrakcija je pojava savijanja talasa na ivicama neprovidnih (netransparentnih) tela. Kada svetlost prolazi kroz vrlo uzan otvor, savija sferno u svim pravcima, a otvor se ponaša kao tačkasti svetlosni izvor.

Refleksija talasa je pojava odbijanja talasa od (za talase) neprovođljive površine. Ako je ravanost površine zanemarljiva u odnosu na talasnu dužinu, odvija se prava *ogledalska* ili *spekularna* refleksija kod koje su upadni i odbijeni talas u istoj ravni s normalom na površinu, i s normalom zaklapaju iste uglove. Pojava refleksije intenzivno se koristi u optičkim uređajima. Kada je površina više ili manje rapava, dolazi do *difuzne* refleksije – reflektovani talasi odlaze u svim pravcima, mada ne svuda istim intenzitetom.

Refrakcija ili prelamanje jeste promena pravca talasa pri prelasku iz jedne u drugu (za talase) provodljivu, materijalnu sredinu. Ona nastaje zbog razlike u brzini prostiranja talasa u dve sredine.

Oblasti spektra

Spektar elektromagnetnih talasa se prema konvenciji deli na više oblasti, čije granice nisu čvrste. U Tablici 1 vidi se jedna takva podela, pri čemu su oblasti navedene u smeru opadanja energije zračenja.

Tablica 1. Oblasti spektra elektromagnetnih talasa

Područje spektra	Granice:		
	talasne dužine (m)	frekvencije (Hz)	talasnog broja (cm ⁻¹)
X-zraci	$10^{-12} - 10^{-8}$	$10^{20} - 10^{16}$	
Daleko ultraljubičasto	$10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7}$	$10^{16} - 10^{15}$	
Blisko ultraljubičasto	$2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	$10^{15} - 7,5 \cdot 10^{14}$	
Vidljivo	$4 \cdot 10^{-7} - 7,5 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$	25000 - 13000
Blisko infracrveno	$7,5 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{14} - 1,2 \cdot 10^{14}$	13000 - 4000
Srednje infracrveno	$2,5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{12}$	4000 - 200
Daleko infracrveno	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{12} - 10^{11}$	200 - 10
Mikrotalasno	$1 \cdot 10^{-3} - 1$	$10^{11} - 10^8$	10 - 10^{-2}
Radio-talasno	$1 - 10^3$	$10^8 - 10^5$	

Interakcija elektromagnetnog zračenja s materijom

Pojava elektromagnetnog zračenja direktno je vezana za promenu energetske stanja naelektrisane čestice. Kada naelektrisana čestica usporava ili na bilo koji drugi način smanjuje ukupni iznos sopstvene energije, višak se izračuje u vidu elektromagnetnog talasa. I obrnuto, pri apsorpciji elektromagnetnog talasa naelektrisana čestica može da ubrza svoje kretanje ili da poveća iznos svoje potencijalne energije. Budući da u atomskoj strukturi materije najznačajniju ulogu

igraju parovi naelektrisanih čestica u kretanju: *elektroni* i *protoni*, interakcija elektromagnetnog zračenja s materijom tiče se upravo promene energetskog stanja ovih čestica. Pri tome, kod utvrđivanja količine pojedinih atomskih i molekulskih vrsta u smeši, interakcija zračenja sa elektronima ima daleko širu primenu, dok interakcija s protonima pruža informacije koje su neposrednije vezane za strukturu hemijskih jedinjenja.

Kako je iz osnovnog kursa fizike poznato, energetsko stanje svakog elektrona u atomu određeno je sa četiri tzv. *kvantna broja*, pri čemu dva elektrona u istom atomu ne mogu imati sva četiri kvantna broja jednaka. Svi elektroni u atomu se, dakle, nalaze na različitim energetskim nivoima, čiji su iznosi precizno određeni – kvantirani. *Osnovno*, normalno stanje atoma je po definiciji stanje s minimumom ukupne potencijalne energije elektrona u odnosu na jezgro, ali elektromagnetni talas koji dolazi iz spoljne sredine može s nekim od elektrona da reaguje tako što će ga prebaciti na viši, trenutno prazan energetski nivo, pri čemu i ukupna energija atoma raste, atom se pobuđuje - *eksituje*. Shodno opštoj tendenciji spontanijih prirodnih procesa da teku u smeru sniženja energije sistema, pobuđeno stanje atoma nije stabilno, pa se posle kraćeg ili dužeg vremena elektron vraća na svoj prvobitni energetski nivo emitujući elektromagnetni talas tačno one energije koja je i apsorbovana pri pobuđivanju.

Pošto su elektronski energetski nivoi u atomu (kako oni popunjeni, tako i oni prazni) precizno kvantirani, pobuđivanje na opisani način može da proizvede samo foton tačno određene energije, koja odgovara razlici između nekog nepopunjenog i nekog popunjenog nivoa. U istom duhu, minimalna energija fotona koja omogućuje pobuđivanje neke atomske vrste odgovara energiji prebacivanja najudaljenijih, valentnih elektrona na prvi viši energetski nivo. Takva pojava pri kojoj se elektroni iz spoljne ljuske atoma podižu na prvi viši energetski nivo apsorbujući zračenje, a potom se vraćaju u prvobitno stanje emitujući talas iste talasne dužine, naziva se *rezonantna apsorpcija i zračenje*. Rezonantna frekvencija apsorbovanog, odnosno emitovanog zračenja direktno zavisi od atomskog broja i predstavlja jedinstvenu karakteristiku svakog *elementa*, što nalazi značajnu primenu pri analizi (npr. teških metala) metodom *atomske apsorpcione spektrometrije*.

Termičko pobuđivanje atoma (u plamenu) iznad nivoa potrebnog za minimalnu eksitaciju rezultuje prvo u skokovima valentnih elektrona na više nepopunjene nivoe, a potom u eksitaciji i drugih elektrona u atomu – onih bliže jezgru. Stoga je vraćanje atoma u osnovno stanje praćeno čitavim nizom (do više hiljada) elektromagnetnih talasa različitih talasnih dužina (uglavnom u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti), čiji je spektar karakterističan za datu atomsku vrstu. Ovakva pojava predstavlja osnovu analitičke tehnike za identifikaciju pojedinih elemenata - *emisione spektroskopije*.

Kada je energija pobudnog zračenja vrlo visoka, fotoni izbijaju elektrone i iz ljuski u neposrednoj blizini jezgra atoma. Na upražnjena mesta tada prelaze elektroni iz spoljnih ljuski, a pošto je u ovom slučaju energetska razlika između nivoa velika, pri tome se emituju elektromagnetni talasi veoma kratke talasne dužine iz oblasti X-zraka (rentgenskog područja spektra).

Celokupna situacija postaje složenija kada je zračenju, umesto izolovanog atoma, izložen molekul jer se zbog međusobnih odnosa atoma u molekulu pojavljuje niz

novih mogućih energetske stanja. Elektronski energetske nivoi atoma se cepaju na više podnivoa, a pojavljuju se i novi, kao posledica mogućnosti da molekuli energiju apsorbiraju i kroz promenu kinetičke energije rotacije, uvijanja, klacanja i oscilovanja pojedinih delova molekula. Broj ovih novih energetske stanja naglo raste sa stepenom složenosti molekulske strukture, pa su emisijni i apsorpcijni spektri jedinjenja mnogo složeniji od atomskih i teže se tumače, ali i pružaju mnogo više informacija o strukturi jedinjenja. Za pobuđivanje molekula potrebna je manja energija zračenja, pa se molekulske spektri protežu od ultraljubičaste, preko vidljive, daleko u infracrvenu oblast elektromagnetnog zračenja. *Selektivna apsorpcijna spektrometrija* predstavlja stoga vrlo moćan alat, kako za saznavanje strukture jedinjenja, tako i za određivanje njihovog sadržaja u smeši.

Posle razmatranja različitih načina na koje zračenje može reagovati s materijom, podaci iz Tablice 1 mogu se prikazati i na drugačiji, praktičniji način – prema tipovima energetske stanja u atomu, odnosno molekulu, na koja zračenje iz pojedinih delova spektra ima uticaja (Tablica 2).

Tablica 2. Efekti zračenja iz pojedinih oblasti spektra elektromagnetnih talasa

Područje spektra	Efekat na:
X-zraci	elektrone iz donjih (K i L) ljuski
Daleko ultraljubičasto (UV) zračenje	elektrone iz srednjih ljuski
<i>Blisko ultraljubičasto zračenje</i>	<i>valentne (spoljne) elektrone</i>
<i>Vidljiva svetlost</i>	<i>valentne (spoljne) elektrone</i>
Blisko i srednje infracrveno (IR) zračenje	molekulske vibracije
Daleko infracrveno zračenje	molekulske rotacije i nisko-energetske vibracije
Mikrotalasi	molekulske rotacije

Praktični izvori zračenja

Kod većine optičkih metoda koriste se izvori zračenja čiji su princip rada i tehnička realizacija u velikoj meri nezavisni od kasnije primene (u apsorptometriji, fluorometriji, kolorimetriji, mikroskopiji i sl.). Budući da za različite metode postoje i specifični zahtevi, pogodno je da se izvori zračenja podele na *kontinualne* i *diskontinualne* izvore, prema širini spektra proizvedenog zračenja.

Kontinualni izvori

Kontinualni izvori (ponekad nazivani "beli izvori") emituju zračenje u širokom spektru talasnih dužina, tzv. *polihromatsko zračenje*. Oni se koriste u apsorptometriji, pri čemu uzorak apsorbiruje deo upadnog zračenja širokog spektra (iz UV, vidljive i IR oblasti), zavisno od molekulske karakteristika prisutnih jedinjenja. Polihromatski izvori sasvim su pogodni i za opštu primenu u mikroskopiji, odnosno *turbidimetriji* (meranju zamućenja rastvora).

Kod kontinualnih izvora najčešće se koristi princip termičke eksitacije. Vlakno električne sijalice koje zrači kada je usijano električnom strujom predstavlja najjednostavniji takav izvor. Poznato je da termičko kretanje atoma i molekula postoji pri svim temperaturama iznad apsolutne nule i da je utoliko intenzivnije, ukoliko je temperatura viša. Ovo kretanje, ako je temperatura dovoljno visoka, omogućuje i elektronske prelaze. Kada se radi o čvrstom telu, naročito metalu, gde su spoljni elektroni tako labavo vezani, da se može govoriti o "elektronskom gasu" koji protiče kroz kristalnu rešetku jona metala i čini metal provodnikom, broj energetskih nivoa na koje elektroni mogu preći veoma je veliki, tako da se pri povratku u osnovno stanje emituje gotovo neprekidan spektar elektromagnetnih talasa različitih talasnih dužina koji se proteže od infracrvene, kroz vidljivu, do ultraljubičaste oblasti.

Kontinualni spektri se mogu dobiti i kada se gas pod visokim pritiskom (100 bara) ili sasvim niskim pritiskom (0,01 bara) pobudi propuštanjem električnog pražnjenja. Za ovu svrhu, u praksi se najčešće koriste ksenon ili živina para, pri pritiscima koji prevazilaze 100 bara, kao i lampe s vodonikom, odnosno deuterijumom koje rade pri pritisku od oko 0,01 bara.

Linijski izvori

Od linijskih izvora koji emituju tzv. *monohromatsko* zračenje pomenimo samo laser.

Bitne osobine laserskog snopa su: *monohromatičnost* (svi talasi su iste, jedinstvene talasne dužine), *paralelnost* i *kohernetnost* (svi talasi su u fazi). Laserski uređaj spada u linijske izvore zračenja, a pogodnim izborom materijala moguće je postići razne talasne dužine laserskog snopa. U infracrvenoj oblasti se koriste gasni laseri, a među njima je najpoznatiji ugljendioksidni laser.

Selekcija željene talasne dužine

Pri proučavanju apsorpcionih spektara, često je neophodno da se koristi uzan interval talasnih dužina (uska spektralna traka, linija). Kako je rečeno, ovo se može postići korišćenjem linijskih izvora zračenja ili lasera, no postoje i pogodnije, jeftinije metode. Zato se obično polazi od kontinualnog izvora, pa se iz spektra određenim postupcima izdvaja šira ili uža traka, koja odgovara željenom rasponu talasnih dužina. Postoje dve osnovne metode selekcije talasnih dužina:

- filtriranje zračenja;
- geometrijska disperzija (rasipanje) zračenja uz pomoć prizmi ili difrakcionih rešetaka.

Filtri

Filtar je uređaj koji propušta zračenje u izvesnom intervalu talasnih dužina, a apsorbuje delimično ili u celosti zračenje drugih talasnih dužina. Filtri koji se koriste u vidljivoj oblasti spektra obično su izrađeni od obojenog stakla. Na raspolaganju je niz takvih bojenih filtara koji više-manje ravnomerno prekrivaju ceo vidljivi spektar. Njihova prednost je niska cena, ali nemogućnost kontinualnog izbora talasnih dužina i njihova srazmerno niska selektivnost, tj. relativno širok opseg talasnih dužina propuštene svetlosti ograničava njihovu primenu na uređaje opšte namene i

obavljanje rutinskih poslova. Postoje bolji, ali i znatno skuplji *interferentni filtri*. Oni propuštaju mnogo uži opseg talasnih dužina, a intenzivnost propuštenog zračenja je mnogo veća nego kod filtera od bojenog stakla.

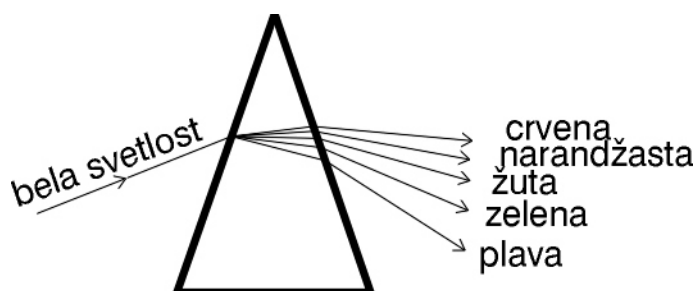
Prizme

Prizma je pribor čije se funkcionisanje zasniva na refrakciji (prelamanju) zračenja, koje nastaje kao rezultat promene brzine talasa pri prelasku iz jedne sredine u drugu. Elektromagnetno zračenje se najbrže prostire u vakuumu (c), dok je u svakoj drugoj transparentnoj sredini brzina prostiranja manja ($v < c$). Ovo pruža povod da se definiše indeks refrakcije neke sredine: $n=c/v$. Pošto je $v < c$, onda je $n > 1$. Voda, na primer, ima indeks prelamanja 1,34, a dijamant 2,42.

Kod optičke prizme indeks prelamanja nije isti za sve talasne dužine upadnog zračenja, već je njihova funkcija, najčešće sledećeg oblika:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

Dakle, ako snop polihromatskih zrakova propustimo kroz bočnu stranu trougaone prizme od transparentnog materijala, oni će se zbog različite refrakcije u prizmi po izlasku raspršiti u različitim pravcima, zavisno od talasne dužine, pri čemu će najveću promenu pravca pretrpeti zrakovi s najkraćom talasnom dužinom (Sl. 3).



Sl. 3 Disperzija polihromatske svetlosti kroz prizmu

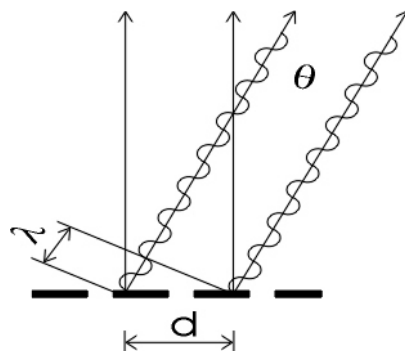
Pošto indeks refrakcije ne opada linearno, već s kvadratom talasne dužine, frakcije pojedinih talasnih dužina neće biti raspoređene ravnomerno po žižnoj ravni, već će se sve više zbijati pri većim talasnim dužinama. Ovo je jedna od glavnih mana prizme kao disperzionog elementa.

Prizme su pogodne za upotrebu u intervalu talasnih dužina koji se proteže od srednjeg ultraljubičastog, pa sve do srednjeg infracrvenog područja.

Optičke rešetke

Talaska priroda zračenja dolazi do punog izražaja kod difrakcije koja se javlja na tzv. *optičkoj rešetki*.

Optička rešetka predstavlja transparentnu pločicu s nizom finih, paralelnih, ekvidistantnih, neprovidnih linija, utisnutih u pločicu tako da se snop zrakova pri prolasku kroz nju cepa na niz paralelnih snopova. Pri tome, pošto je razmak između linija samerljiv s talasnom dužinom zračenja, dolazi do pojave difrakcije: svaki transparentni razmak između linija, kada je sa zadnje strane izložen zračenju, ponaša se kao samostalni linijski izvor, zračeći unapred u svim pravcima (*Huygensov princip*). Međutim, između zračenja iz susjednih razmaka dolazi do interferencije: najveći broj superponiranih talasa međusobno se poništavaju, a pojačavaju se samo oni koji su u fazi (Sl. 5).



Sl. 5 Difrakcija na optičkoj rešetki. Pri uglu θ , difraktovani talasi razlikuju se tačno za jednu talasnu dužinu

Nasuprot disperziji kroz prizmu, najjače skretanje trpi talas najveće talasne dužine i još važnije – talasne dužine su na zaslonu ravnomerno raspoređene. Za razliku od opisane *transmisione* optičke rešetke, danas su u praksi češće *refleksione* rešetke.

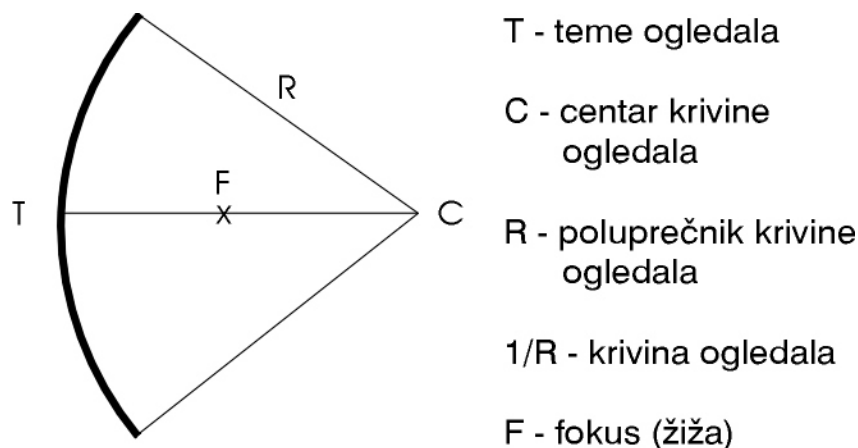
Osnovni pojmovi o optičkim elementima

Budući da se gotovo u svim instrumentima sreću optički elementi jednakog tipa, oni se ovde opisuju na jednom mestu.

Refleksija na sfernim površinama

Sferno ogledalo je deo sfere, tako obrađen, da može da reflektuje svetlost na predvidljiv način. Ako se svetlost reflektuje od spoljne strane sfere, radi se o *ispupčenom* (*konveksnom*) ogledalu, a ako se reflektuje od njegove unutarnje strane, onda o *izdubljenom* (*konkavnom*) ogledalu. Karakteristike ogledala su prikazane na Sl. 6.

Konkavno ogledalo se naziva i *sabirnim*, jer snop paralelne upadne svetlosti koncentriše u *žižu* (*fokus*). Žižna daljina je udaljenost fokusa od temena ogledala ($f = R/2$). Nasuprot tome, konveksno ogledalo rasipa paralelni snop upadne svetlosti, pa se naziva *rasipnim*.

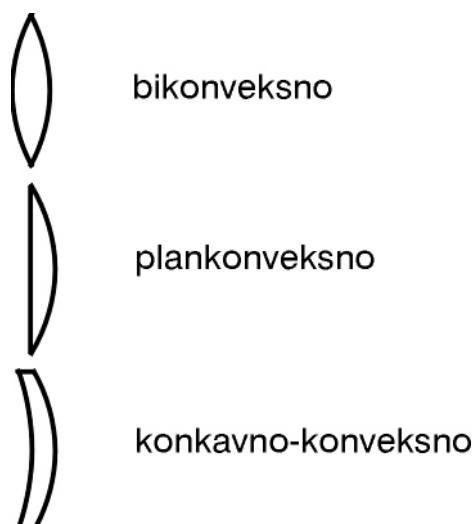


Sl. 6 Karakteristike konkavnog ogledala

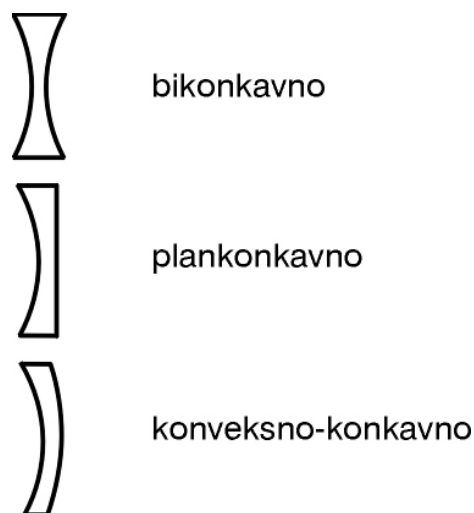
Prelamanje svetlosti kroz sfernu površinu

Dve ili više sfernih površina mogu razdvajati sredine različitog indeksa prelamanja. Takav sklop se naziva *sočivo*, pri čemu je ono prosto ako imamo samo dve, a složeno ako postoji više sfernih površina.

Sabirna (konvergentna) sočiva sastavljena su uglavnom od konveksnih sfernih površina. Nekoliko tipova je prikazano na Sl. 7. Zajednička osobina im je da su deblja na sredini nego na krajevima.



Sl. 7 Tipovi konvergentnih sočiva



Sl. 8. Tipovi divergentnih sočiva

Rasipna (divergentna) sočiva sastavljena su uglavnom od konkavnih površina. Nekoliko tipova je prikazano na Sl. 8. Zajednička osobina im je da su tanja na sredini nego na krajevima.

Kao kod sabirnog ogledala, konvergentna sočiva sabiraju upadni snop paralelnih zrakova u jedan od dva fokusa. Žižna daljina (udaljenost fokusa od centra sočiva) je:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

gde je n - indeks refrakcije sočiva, a R_1 i R_2 - poluprečnici krivine sfernih površina.

Kada se žižna daljina sočiva izrazi u metrima, njena recipročna vrednost ($1/f$) predstavlja *optičku moć* sočiva, ili *optičku jačinu* sočiva, izraženu u *dioptrijama*. Optička moć je pozitivna, ako je sočivo sabirno, a negativna, ako je rasipno.

Mane sočiva i ogledala

Sferna aberacija. U teoriji koja se tiče sfernih sočiva i ogledala činjene su neke aproksimacije koje nisu uvek realne. Na primer, ako je sabirno sočivo ili ogledalo velikog upadnog ugla, ne sakupljaju se svi zraci u fokusu. Ova aproksimacija važi samo za zrake u blizini ose sočiva. Mana se koriguje ograničavanjem upadnog snopa na prostor u blizini ose sočiva ili ogledala, ili umetanjem u snop kombinacija rasipnih i sabirnih sočiva.

Hromatska aberacija. Nastaje kao posledica zavisnosti indeksa prelamanja od talasne dužine, što znači da se zraci polihromatskog svetla sabiraju u različitim tačkama. Ispravlja se takođe kombinacijama sočiva od različitih materijala (*ahromati*).

Postoje i druge, manje važne mane sočiva i ogledala.