

EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

Stanovenie intenzity čiar Ramanovho spektra metódou heterochromatickej fotometrie

M. PISÁRČIK

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Stanovenie intenzity čiar Ramanovho spektra pri fotografickej metóde je experimentálne náročné. Popri často používanom stanovení intenzity Ramanových čiar odhadom sa pri fotografickej metóde stanovujú intenzity spektrami porovnávacej štandardnej látky [1, 2]. Tento spôsob vyžaduje pre presné merania úpravu zariadenia pre súčasné snímanie meraného i porovnávaného spektra.

V práci opísaná metóda umožňuje stanoviť relatívne intenzity čiar Ramanových spektier snímaných za rovnakých podmienok bez použitia porovnávacej štandardnej látky. Stanovenie je založené na metódach heterochromatickej fotografickej fotometrie, pričom na vyhodnotenie spektier sa používa registračný mikrofotometer.

Stanovenie hodnôt sčernania

Sčernanie v maxime čiary ($s = \log \frac{I_0}{I}$) sa v prípade použitia registračného mikrofotometra s kompenzačným šedým klinom vypočíta vynásobením výšky čiary (h) na zázname (obr. 1) gradientom sčernania klina (k). Hodnota celkového sčernania registrovanej čiary (s_c) sa stanoví tak, že k sčernaniu vypočítanému uvedeným spôsobom ($h \cdot k$) sa pripočíta hodnota sčernania pozadia (s_p). Celkové sčernanie čiary s_c je teda dané vzťahom

$$s_c = h \cdot k + s_p, \quad (1)$$

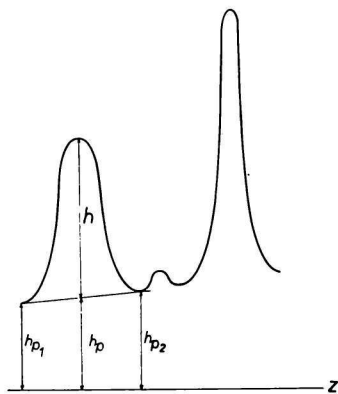
kde h = výška čiary meraná v maxime čiary na zázname (v cm),

k = gradient sčernania klina (v cm^{-1}).

Pre stanovenie hodnoty s_p je výhodné stanoviť hodnotu sčernania s_0 zodpovedajúcu základnej čiare (z) na registračnom zázname. K tejto hodnote sa pripočíta sčernanie pozadia vypočítané z hodnoty h_p nameranej na zázname, takže platí:

$$s_p = h_p \cdot k + s_0. \quad (2)$$

Hodnota s_p sa stanoví na mikrofotometri umožňujúcom meranie sčernania v celom rozsahu (napríklad Schnellphotometer Zeiss alebo mikrofotometer MF 2 a pod.). Na fotografickej doske sa na



Obr. 1. Parametre sčernania na registračnom zázname.

vhodnom mieste odstráni emulzia a nastaví sa nula stupnice sčernaní. Potom sa zmeria sčernanie pozadia pri niekoľkých zvolených miestach spektra. Tým sa získajú hodnoty s_p pre zodpovedajúce miesta na registračnom zázname meraného spektra.

Hodnota s_0 sa vypočíta podľa vzťahu (2) ako priemer hodnôt sčernaní pozadia v rôznych miestach spektra.

Z rovníc (1) a (2) vyplýva:

$$s_c = k \cdot (h + h_p) + s_0,$$

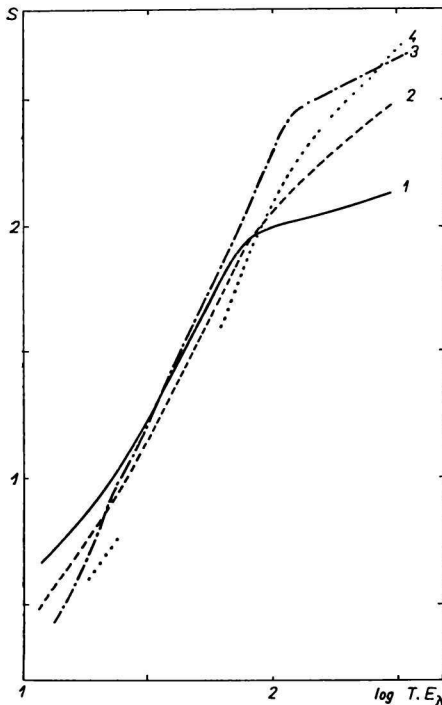
kde pre dané spektrum k a s_0 sú konštanty.

Transformácia sčernaní na intenzity

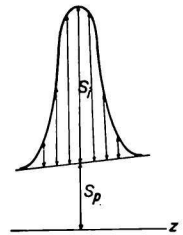
Sčernania pre rozličné intenzity osvetlenia sa získajú fotograficky pomocou stupňového filtra so známymi hodnotami transmitancií, a to na spektrálnej doske so skúmaným spektrom. Pri expozícii pomocou zdroja spojitého žiarenia treba voliť také podmienky, aby pri rovnako dlhej expozícii ako pri meranom Ramanovom spektre sa získali sčernania zodpovedajúce sčernaniam čiar v príslušnom spektre. Toto sa dá dosiahnuť vhodným zoslabením intenzity osvetlenia pomocou šedého skla, ktoré má rovnakú priepustnosť v oblasti 4000—7000 Å ([3], str. 168), prípadne zmenšením vstupnej štrbiny spektrografu

[4]. Zachovanie rovnakej dĺžky expozícií je potrebné preto, lebo pre daný interval vlnových dĺžok podľa Schwarzschildovho vzťahu neplatí zákon reciprocity ([3], str. 164). Použitie rotačného segmentu na zoslabenie osvetlenia je nevhodné v dôsledku intermitenčného javu.

Ako zdroj spojitého žiarenia možno použiť kalibrovanú žiarovku 6 V/50 W, napájanú zo stabilizovaného zdroja napätia. Žiarovka má farebnú teplotu okolo 2700 °K. Žiarovku ako zdroj spojitého žiarenia možno pokladať za šedé teleso, ktorého spektrálna žiarivosť je prakticky úmerná žiarivosti absolútne čierneho telesa. Intenzity žiarenia pri jednotlivých vlnových dĺžkach I_λ sú



Obr. 2. Krivky sčernania pre ortochromatické dosky Agfa Raman.
1. $\lambda_1 = 4415,12 \text{ \AA}$; 2. $\lambda_2 = 4705,32 \text{ \AA}$;
3. $\lambda_3 = 4803,27 \text{ \AA}$; 4. $\lambda_4 = 5007,32 \text{ \AA}$.



Obr. 3. Stanovenie integrálnej intenzity.

dané súčinom transmitancií stupňového filtra T a energií E_λ vypočítaných z Planckovho zákona žiarenia:

$$I_\lambda = T \cdot E_\lambda,$$

kde

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)}.$$

Sčernania pri rozličných intenzitách osvetlenia sa vyhodnotia pre jednotlivé vlnové dĺžky (stanovené pomocou preložene nafotografovaného spektra železa) na mikrofotometri spôsobom opísaným pre stanovenie hodnoty s_p .

Z nameraných sčernaní sa zostroja krivky sčernania. Pri excitácii Ramanovho spektra čiarou Hg e interval 4360—5000 Å zodpovedá oblasti 0—3000 cm⁻¹ Ramanovho spektra. Ako vidieť na obr. 2, v intervale sčernaní 1—2 sčernanie v oblasti 4400—5000 Å pre použitý fotografický materiál málo závisí od vlnovej dĺžky. Pre transformáciu sčernaní na intenzity v tejto oblasti dostačujú preto 3—4 krivky sčernania.

Intenzity v maxime čiary I_{λ_0} stanovené opísanou metódou sú vyjadrené súčinom $E_\lambda \cdot T$. Číselná hodnota tohto súčinu závisí od jednotiek, v ktorých sa vypočíta E_λ .

Stanovenie integrálnych intenzít

Integrálna intenzita čiary sa z registračného záznamu sčernania Ramanových čiar stanovuje graficky. Hodnoty plôch jednotlivých obdĺžnikov na obr. 3 sa vypočítajú ako súčiny intenzít a lineárnej disperzie spektrografu pre danú oblasť vlnových dĺžok. Intenzity sa stanovujú transformáciou poradníc sčernaní s_i podľa opísanej metódy.

Súhrn

Vypracovala sa metóda zisťovania intenzity čiar fotograficky získaného Ramanovho spektra. Registračné záznamy sčernania čiar sa na základe heterochromatickej fotometrie transformujú na príslušné intenzity. Metóda umožňuje aj stanovenie integrálnych intenzít.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МЕТОДОМ ГЕТЕРОХРОМАТИЧЕСКОЙ ФОТОМЕТРИИ

М. Писарчик

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Разработан метод определения интенсивности линий фотографически полученного спектра комбинационного рассеяния. Регистрационные записи почернения линий трансформируются на основании гетерохроматической фотометрии на соответствующие интенсивности. Метод позволяет также определение интегральных интенсивностей.

BESTIMMUNG DER LINIENINTENSITÄT DES RAMAN-SPEKTRUMS
MITTELS METHODE DER HETEROCHROMATISCHEN PHOTOMETRIE

M. Pisárčik

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Eine Methode zur Bestimmung der Linienintensität des photographisch ermittelten Raman-Spektrums wurde ausgearbeitet. Schwärzungen der Linien wurden auf Grund heterochromatischer Photometrie in entsprechende Linienintensitäten transformiert. Die beschriebene Methode ermöglicht ebenfalls die Bestimmung der Integralintensität der Raman-Linien.

LITERATÚRA

1. Landsberg G. S., Bažulin P. A., Suščinskij M. M., *Osnovnyje parametry spektrov kombinacionnogo rassejanija uglevodorodov*, 28. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1956.
2. Otting W., *Raman-Effekt und seine analytische Anwendung*, 107. Springer, Berlin 1952.
3. Angerer E. v., *Wissenschaftliche Photographie*, 5. Aufl. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1953.
4. Plško E., Liška M., *Acta Geologica et Geographica Universitatis Comenianae, Geologica* **6**, 583 (1963).

Do redakcie došlo 15. 5. 1963

Adresa autora:

Inž. Miloslav Pisárčik, C. Sc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.