

Kiirguse neeldumine keskkonnas.

Elektromagnetlained (ka valgus) annavad keskkonna läbimisel osa energiat keskkonna aine osakestele. Valguse intensiivsuse kahanemist keskkonnas nimetatakse valguse neeldumiseks. Sõltuvalt läbitava aine omadustest on neeldumine tavaliselt selektiivne, st. neelatakse eelistatult teatud valguskiirguse sagedusi – näiteks neid, mis rezoneeruvad mingite keskkonna võnkumistega või mille juures valguskvandi energia vastab võimalikule keskkonna osakeste elektronide energia muutustele (või on tegu nende kahe olukorra kombinatsiooniga). Üldjuhul koosnevad tahkete kehade ja vedelike neeldumisspektrid toatemperatuuril laiadest tugeva neeldumisega spektriribadest. Aine silmale nähtav värvus sõltub neeldumisribade asukohast spektris. **Ained näivad valges valguses seda värvi, mida nad suhteliselt vähem neelavad** (vastavalt siis rohkem läbi lasevad või peegeldavad). Neeldunud energia muundub kas täielikult keskkonna soojuseks või kiiratakse osa energia arvel ainest välja sekundaarset, madalama sagedusega (seega siis pikemalainelist ehk “punasemat”) kiirgust.

Neeldumise iseloomustamiseks mingis konkreetses ainekihis kasutatakse põhiliselt kaht dimensioonitut suurust: läbilaskvust ja optilist tihedust.

Läbilaskekoefitsiendi (ka transmissioonikoefitsient või lihtsalt läbilaskvus, ingl. k. transmission) (T) mingil kindlal lainepikkusel saame leida, kui laseme ainele selle lainepikkusega kiirguse ja mõõdame selle intensiivsust enne (I_0) ja pärast (I) ainekihi läbimist. Läbilaskvus avaldub siis nende intensiivsuste suhtena:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (1)$$

Koefitsiendi suurus jääb 0 ja 1 vahele (nn. suhtarvskaalas); sageli väljendatakse läbilaset ka protsendiskaalas, korrutades suhtarvu 100%-ga. Arvutusteks on suhtarvskaalas siiski sobivam. Läbilaskekoefitsiendi sõltuvust lainepikkusest $T(\lambda)$ nimetatakse aine läbilaskepektriiks.

Ainekihi **optilist tihedust** (vahel ka neelduvus, ingl. k. optical density (OD) või absorbance (Abs)), (tähistame teda siin A) on võimalik arvutada samade andmete põhjal:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (\text{ehk} \quad A = \log_{10} \frac{I_0}{I}) \quad (2)$$

Valemitest (1) ja (2) on lihtne järeldada, et läbilaskvuse T vähenedes optiline tihedus A suureneb ja vastupidi. $A = 1$ tähendab, et valguse intensiivsus antud lainepikkusel väheneb keskkonda läbides 10 korda, $A = 2$, et 100 korda jne. Selliselt (logaritmiliselt) defineerituna on optilisel tihedusel mitmeid kasulikke omadusi, mida saab arvutustes ära kasutada. Nimelt sõltub optiline tihedus võrdeliselt näiteks ainekihi paksusest. Ehk suurendades ainekihi paksust n korda, suureneb n korda ka optiline tihedus. Selle põhjuseks on asjaolu, et ainet läbides sõltub valguse intensiivsus pöördeksponentsiaalselt läbitud ainekihi paksusest (**Bougueri-Lamberti seadus**, vt. joonis):

$$I = I_0 10^{-lm}, \quad (3)$$

kus l on kihi paksus ja suurust m nimetatakse aine (näiteks klaasi, kile, gaasi) **neeldumiskoefitsiendiks** (mõõtühik SI-süsteemis m^{-1}). Neeldumiskoefitsient sõltub ainult aine sisemistest omadustest, mitte ainekihi paksusest ega mõõtmiseks kasutatava valguse intensiivsusest. Õhu neeldumiskoefitsiendi tüüpiline suurusjärg on 10^{-3} m^{-1} , klaasil 1 m^{-1} , metallidel 10^6 m^{-1} .

Lisaks kehtib lahuste puhul (mitte väga suure kontsentratsiooni korral) **Beer'i seadus**: neeldumiskoefitsient m on omakorda võrdeline lahuse kontsentratsiooniga:

$$m = c \cdot \varepsilon, \quad (4)$$

kus c on lahuse molaarne kontsentratsioon ($c = v/V$, kus v on lahustunud (neelava) aine hulk moolides, V – lahuse ruumala), mõõtühikuks mol/m^3 , ja ε on antud süsteemi “lahustunud aine + lahusti” jaoks spetsiifiline molaarne neeldumiskoeffitsient ehk ekstinktsioonikoeffitsient, mis ei sõltu ka enam aine kontsentratsioonist lahuses. Olgu mainitud, et lahustiks antud kontekstis ei pea tingimata olema vedelik; nii võib üldjoontes kirjeldada ka tahketesse läbipaistvatesse ainetesse viidud värvaineid, nt. enamus klaasvärvifiltreid. Ülaltoodud seoseid (2), (3), (4) võrreldes võite ise kergesti veenduda (proovige!), et

$$A = l \cdot m = l \cdot c \cdot \varepsilon, \quad (5)$$

s.o. optiline tihedus on võrdeline nii ainekihi paksuse kui ka lahuse kontsentratsiooniga. Kuna optiline tihedus on dimensioonitu, on ε dimensiooniks m^2/mol . Võime piltlikult kujutada vastaval lainepikkusel neelavaid aineosakesi kui teatud ristlõikepindalaga musti kettakesi (tegelikkuses see nii muidugi ei ole), mis neelavad kõik neile sattuvad valguskvandid. Ekstinktsioonikoeffitsient iseloomustab selliste kujuteldavate kettakeste summaarset pindala ühe mooli aine kohta. Seetõttu nimetatakse ekstinktsioonikoeffitsienti vahel ka molekuli neeldumistlõikeks.

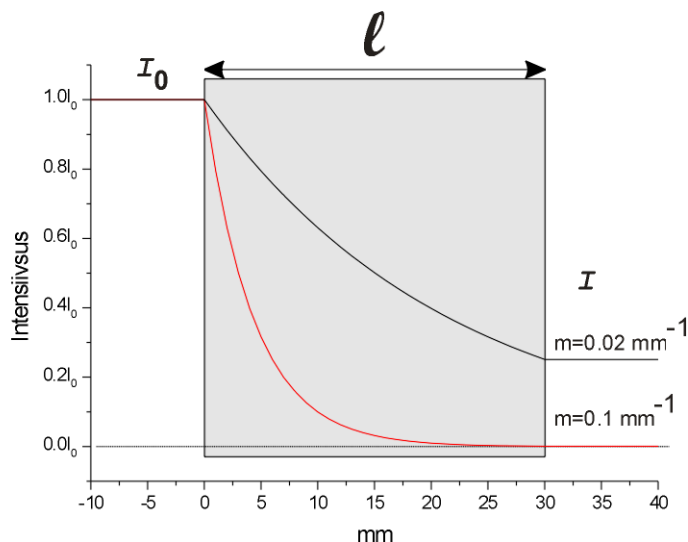
Nagu eelpool rõhutatud, sõltuvad kõik neeldumist iseloomustavad suurused: ekstinktsioonikoeffitsient, aga sellest järelduvalt ka neeldumiskoeffitsient ja optiline tihedus, lainepikkusest. Seega võimegi aine neeldumisspektrit esitada sõltuvusena $A(\lambda)$, $m(\lambda)$ või $\varepsilon(\lambda)$.

Läbilaskespekter on neeldumisspektriga võrreldes vastupidine, tema maksimumid vastavad aine näiva värvuse lainepikkusele (s.o. sellise lainepikkusega kiirgusele, mis ainest eelistatult läbi tuleb). Seetõttu on ta intuiitselt paremini mõistetav. Samas puudub läbilaskel selline lihtne lineaarne seos kihi paksuse ja kontsentratsiooniga, nagu on optilisel tihedusel A , mistõttu temast otseselt ei järeldu selliseid suhtelisi suursi nagu neeldumis- või ekstinktsioonikoeffitsient. Näiteks kui valgus läbib järjest kahte erinevat keskkonda, siis summaarne optiline tihedus võrdub keskkondade optiliste tiheduste *summaga*, summaarne läbilase aga keskkondade läbilasete *korruisega*. Seoste (1) ja (2) põhjal on lihtne leida läbilaske ja neeldumise vahelist seost:

$$T = 10^{-A}, \quad (6)$$

$$A = -\log_{10} T, \quad (7)$$

Praktikas kasutakse neeldumis- ja läbilaskespektrite leidmiseks tavaliselt mõnda valgusallikat, mille kiirgusspekter on huvipakkavas piirkonnas pidev ja nullist oluliselt erinev (hea oleks, kui ka suhteliselt ühtlane, s.o. ilma järskude miinimumide ja maksimumideta). Selle spekter registreeritakse kaht moodi: tavaliselt (seda nimetatakse *referentsspektiks*, ta esindab I_0 valemities (1) ja (2)) ja läbi huvipakkuva neelava keskkonna (nn. *signaalspekter*, vastab I -le nendes valemities). Referentsspektri võib kas salvestada eraldi mõõtmisest (nn. ühekiire-spektromeeter) või jagada valgusallikast tulev kiir võrdselt kaheks ja lasta üks neist läbi keskkonna, teine otse detektorisse (nn. kahekiire-spektromeeter), mõõtes siis mõlemat kiirt reaalajas. Viimane skeem võib olla soodne juhul, kui valgusallika spekter kipub ajas muutuma (nt. hõõglamp soojenemisel). Nende spektrite põhjal saab otseselt arvutada nii läbilaskvuse (valemities (1)) kui optilise tiheduse (valemities (2)), reeglina teeb spektromeeter seda automaatselt. Suhteliste suuruste (m , ε) spektrite leidmiseks tuleb spektromeetrist saadud andmeid vastavalt täiendavalt töödelda.



Intensiivsuse muutumine valguse neeldumisel ainekihis kahe erineva neeldumiskoeffitsiendi korral.

Tuleb veel märkida, et selline meetoodika neeldumise mõõtmiseks on rakendatav keskkondades, mis on piisavalt “selged”, s.o. milles ei toimu tugevat valguse hajutamist (läbitulnud valgus ei muuda oluliselt oma suunda). Samuti pole siin arvesse võetud võimalikku valguse peegeldumist piirpindadelt, mis võib ka omada sõltuvust lainepikkusest.

Praktiline osa

Mõõtmisi teeme spektrofotomeetriga JENWAY 6300 või Libra S11. Lülitage spektromeeter sisse tagapaneelil olevast võrgulülitist. Laske aparaadil mõni minut soojeneda, samal ajal võite jätkata temaga tutvumist. Antud spektromeeter võimaldab määrata neeldumist või läbilasget korraga ühel lainepikkusel, mida saab valida üles-alla nooltega (Jenway) või vajutades nupule “λ”, sisestades lainepikkuse ja vajutades F3 (Libra). Veenduge, et on valitud lainepikkus 550 nm.

1. CuSO_4 (vaskvitrioli) neeldumise mõõtmine sõltuvalt kihi paksusest

1. Kõigepealt tuleb salvestada referents. Kuna me tahame saada informatsiooni põhiliselt lahustunud aine kohta, samas signaali kiire ette asetame küveti + lahusti + lahustunud aine, oleks vaja küveti ja lahusti mõju kuidagi elimineerida. Üks võimalus selleks on salvestada referents-spekter/punkt läbi lahustiga (aga ilma uuritava aineta) küveti. Selleks täitke üks (nt. kõige pikem) küvettidest destilleeritud veega, avage objektikambri kaas ja asetage küvett kambris. **Jälgige, et kiire tee (vasakult paremale Jenway ja tagant ettepoole Libra puhul) jääks küveti õige pikkusega kül.** Sulgege objektikambri kaas. Referentsi salvestamiseks vajutage nupule “CAL” (Jenway) või “☐” (Libra).
2. Võtke küvett välja, valage tühjaks ja sisestage samasse küveti 1M (1 mol/l) CuSO_4 lahus. Asetage küvett kambris ja sulgege kaas. Registreerige optiline tihedus (ABS / Absorbance) ja läbilaskvus (%T / Transmission) ekraanilt. Näidatavat suurust saab valida parem-vasak nooltega (Jenway) või vajutades F2 (Menu) ja seejärel 1 (Absorbance ehk optiline tihedus) või 2 (Transmission ehk läbilaskvus) (Libra).
3. Korrake eelmist kaht punkti 5 erineva paksusega küvetiga. Aine kokkuhoiu huvides ärge lahjendamata lahust jäätmetesse valage!

Mõõtmistulemused kandke järgmisel leheküljel olevasse tabelisse. Arvutage CuSO_4 neeldumiskoeffitsient ja ekstinktsioonikoeffitsient kõigil juhtudel, kasutades mõõdetud läbilaske väärtusi ning valemeid (5). Ekstinktsioonikoeffitsiendi arvutamisel arvestage kontsentratsiooniga $c = 1 \text{ M}$. Arvutamisel teisendage kõik ühikud SI-süsteemi, kasutades seoseid (tuletagel!):

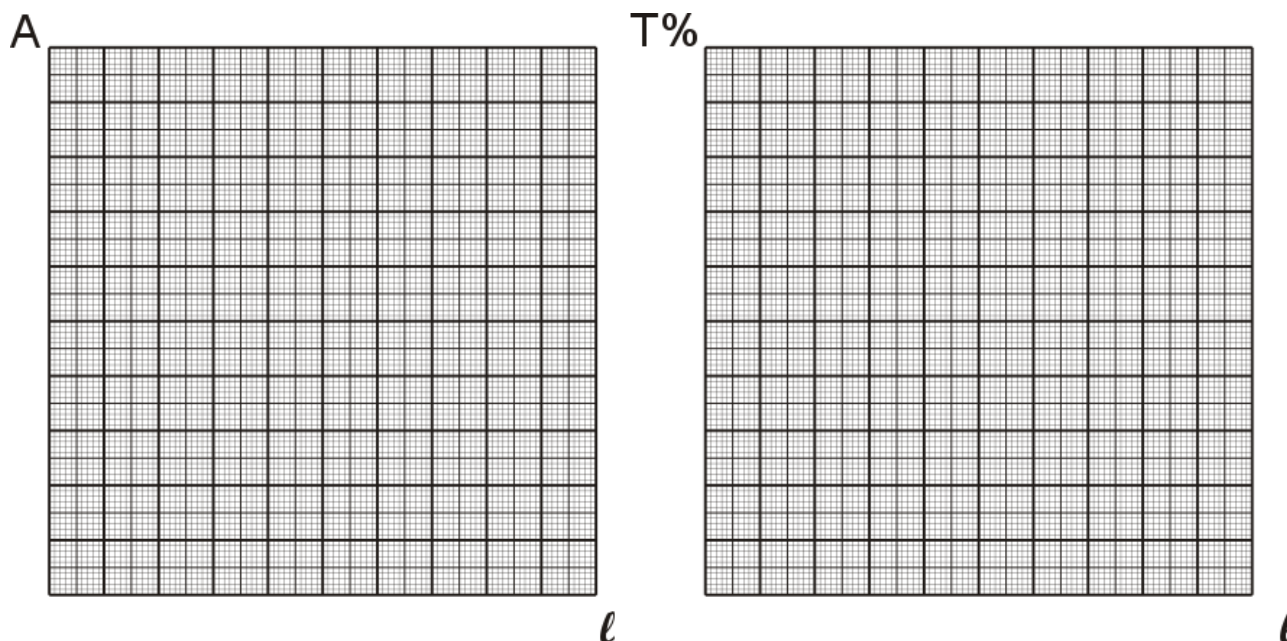
1M (1 mol/l) = mol/m³,

1 mm =m.

Võrrelge ekstinktsioonikoeffitsiente, põhimõtteliselt peaksid nad samal lainepikkusel olema võrdsed, sõltumata kihi paksusest või kontsentratsioonist. Mõelge, millest võisid tuleneda võimalikud mõõtmisvead.

Kandke nii optilise tiheduse kui läbilaske sõltuvus kihi paksusest (5 punkti) järgmisel leheküljel olevatele graafikutele.

Kihi paksus l (mm)	Läbilase T (%)	Opt.tihedus A	Neeldumiskoef. $m = A / l$, (m^{-1})	Ekstinktsioonikoef. $\varepsilon = m / c$, (m^2/mol)
5				
10				
20				
30				
50				



II. Neeldumise ja läbilaske sõltuvus kontsentratsioonist.

Kontsentratsioonisõltuvuse määramiseks valmistame alglahusest lahjendatud lahuseid, lisades teatud koguse destilleeritud vett. Oletame, et meil on vaja saada kangemast lahusest, kontsentratsiooniga c_{alg} , teatud kogus V lahjemat lahust, mille kontsentratsioon oleks c_{lp} . Tähistame koguse, mida meil tuleks seda kangemat lahust võtta, V_1 . Ilmselgelt siis lisatava vee hulk $V_2 = V - V_1$. Kangemas lahuses sisalduv ainehulk v on kontsentratsiooni definitsiooni $c = v / V$ kohaselt $v = c_{alg} \cdot V_1$. Sama ainehulk sisaldub pärast lahjendamist kogu saadavas lahuse ruumalas, ehk siis $c_{lp} = v / V = c_{alg} \cdot V_1 / V$. Avaldame siit:

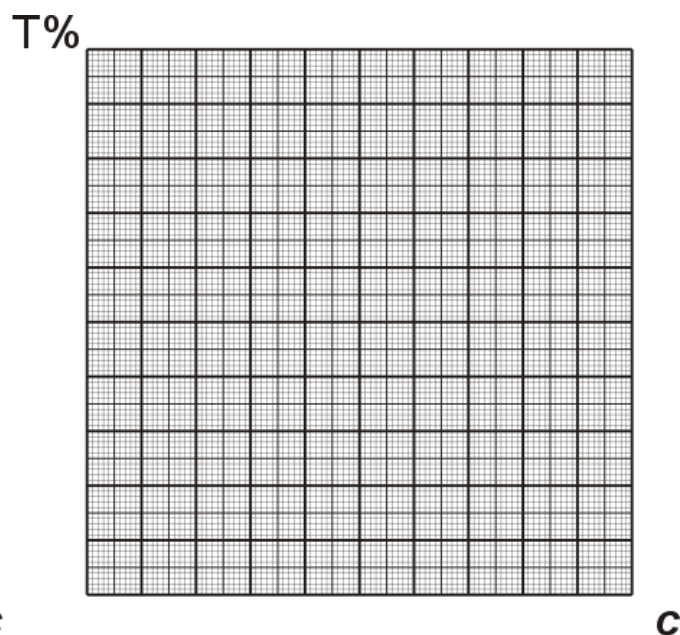
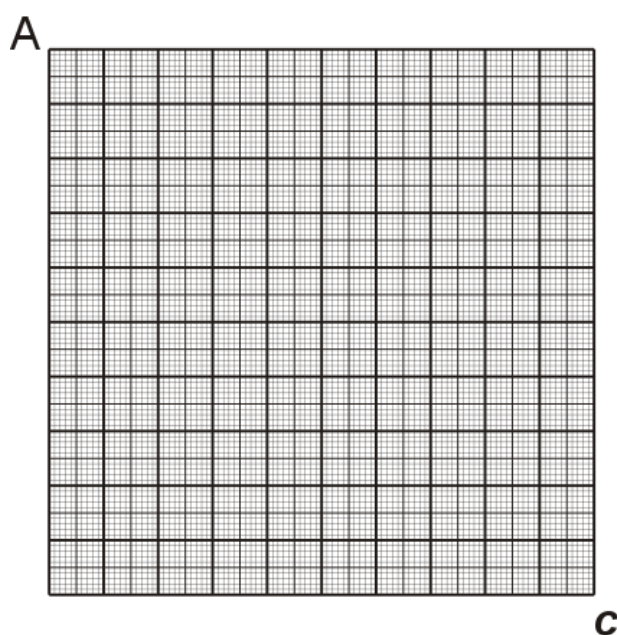
$$V_1 = \frac{c_{lp}}{c_{alg}} V$$

Antud juhul $c_{alg} = 1 \text{ M}$ ja kasutades 10 mm küveti on sobiv $V = 4 \text{ ml}$.

1. Arvutage, palju tuleks võtta kontsentreeritud lahust ja vett, valmistamaks 0.8 M, 0.6 M, 0.4 M ja 0.2 M lahust ja kandke tulemused tabelisse.
2. Mõõtke 10 mm küveti referents ("CAL" / "☐") destilleeritud veega.
3. Valmistage ükshaaval vastavad lahused. Kasutage selleks pipetti ja vajadusel katseklaase (võib segada ka kohe küvetis). Segamiseks loksutage lahust ettevaatlikult. NB! Ühikud pipettidel on üldjuhul mikrolitrid ($1 \text{ ml} = 1000 \mu\text{l}$).
4. Mõõtke lahjendatud lahuste läbilaskvus ja optiline tihedus 10 mm küvetiga. Kandke tulemused tabelisse.
5. Valage lahjendatud lahused jäätmenõusse. Loputage küveti enne uue lahjenduse tegemist.
6. Lõpus puhastage küvetid ja klaasnõud ning korrastage töölaud.

Arvutage ka neeldumiskoefitsiendid (arvestades $l = 10$ mm) ja ekstinktsioonikoefitsiendid. Kandke nii optilise tiheduse kui läbilaske sõltuvus kontsentratsioonist tabeli all olevatele graafikutele. **Lisage sinna ka paksussõltuvuse juures mõõdetud 1M ($l = 10$ mm) punktid!**

Kontsentratsioon c (M)	1 M lahust V_1 (ml)	Vett V_2 (ml)	Läbilase T (%)	Opt.tihedus A	Neeldumis- koef. $m = A / l,$ (m^{-1})	Ekstinktsiooni- koef. $\epsilon = m / c,$ (m^2/mol)
0.2						
0.4						
0.6						
0.8						



Kontrollküsimused

1. Millise molaarse kontsentratsiooniga on CuSO_4 lahus, kui 15 mm paksuse küvetiga mõõtes on tema optiline tihedus 550 nm juures 0.1? Kasutage oma mõõtmistes saadud tulemusi, konkreetse mõttes näiteks 1M kontsentratsioonile ja 50 mm kihipaksusele vastavast lahtrist. Näidake lühidalt ka arvutusi.

2. Lahusega küveti läbilaskvus mingil lainepikkusel on 10%. Milline on tema optiline tihedus samal lainepikkusel? Millised on läbilaskvus ja optiline tihedus, kui paneme kiire teele järjest kaks sellist küveti sama lahusega?

3. Kui palju tahket CuSO_4 kulub 100 ml 1 M lahuse valmistamiseks, kui on teada, et iga CuSO_4 molekul on kristallis seotud 5 vee molekuliga ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)? Aatommassid Cu: 63.5, S: 32, O: 16, H: 1.