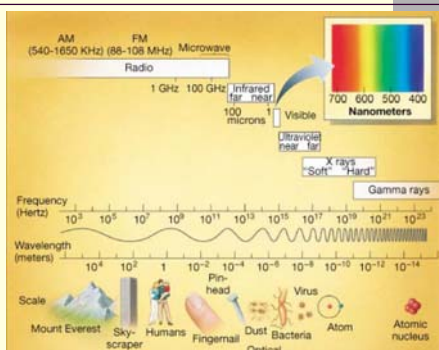


Sissejuhatus optilisse spektroskoopiasse

Prof. Jüri Krustok

1

Elektromagnetlainete skaala



2

Üldised spektroskoopilised meetodid, mis kasutavad elektromagnetlaineid

Meetod	Kasutatav lainepikkuste vahemik	Kasutatav lainearvude vahemik, cm^{-1}	Kvantülemineku tüüp
Gammakiirgus	0.005-1.4 Å	-	Tuumad
X-ray neeldumine, kiirgus, fluorestsents ja difraktsioon	0.1-100 Å	-	Sisemised elektronid
Vaakum- ultraviolet neeldumine	10-180 nm	1×10^4 to 5×10^4	Välised elektronid
Ultraviolet ja nähtav neeldumine, kiirgus, fluorestsents	180-780 nm	5×10^4 to 1.3×10^4	Välised elektronid
Infrapunane neeldumine ja Raman spektroskoopia	0.78-300 μm	1.3×10^3 to 3.3×10^3	Molekulide võnkumine
Mikrolaineline neeldumine	0.75-3.75 mm	13-27	Molekulide pöörlemine
ESR	3 cm	0.33	Elektronide spin magnetväljas
NMR	0.6-10 m	1.7×10^2 to 1×10^2	Tuumade spin magnetväljas

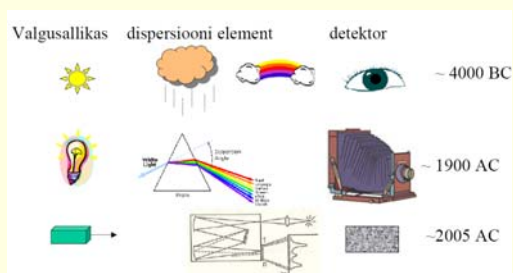
3

Eksperimentaalsed tehnikad

- Neeldumis-ja peegeldusspektroskoopia
 - Valgus(ergastus)allikad
 - Valgust "murdvad" optilised elemendid
 - Detektorid
- Ei lasku eriti sügavale kiirguse ja neeldumise teooriatesse!

4

Ajalugu



5

Ajalugu

- Vanad kreeklased –prisma-Eukleides-geomeetiline optika
- Newton –1660 valge valgus koosneb vikerkaare värvidest
- Fraunhofer–spektroskoop päikese valguse uurimiseks-tumedad jooned
- Kirchhof ja Bunsen 1859 –elementide neeldumisjooned

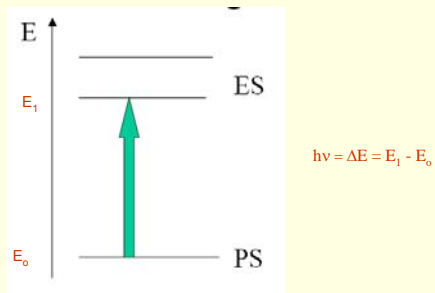
6

Ajalugu

- Ångström –1868 – suur hulk jooni päikesespektris-1 Å=10⁻¹⁰m
- Elavhõbedalamp Arons 1892
- Michelson 1894, Fabry-Perot interferomeeter
- Zeeman 1896 –magnetväli, Stark –elektriväli
- Fotoelektronkordisti 1930
- Laser 1960

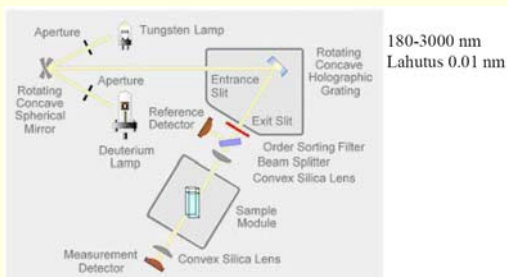
7

Valguse neeldumine



8

Spektrofotomeeter



Fourier pöördel IP spektromeetrid

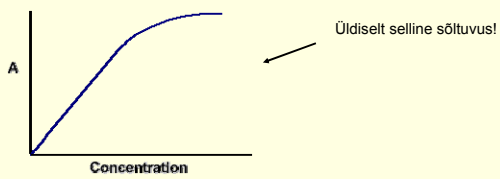
9

Neeldumisspektroskoopia

$I_0(v)$ l $I_t(v)$
 δx f_0
 $k(v)$
 neeldumiskoeffitsent
 objektis N aatomit
 $-dI(v) = k(v)I(v)\delta x$ $I_t(v) = I_0(v) e^{-k(v)l}$ Lambert-Beer

10

Neeldumine



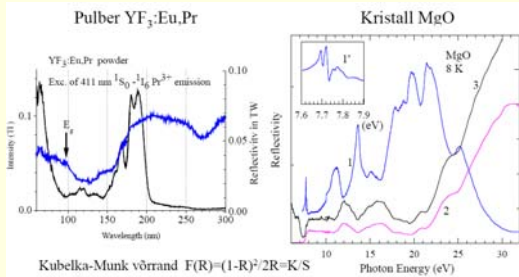
Peegeldusspektroskoopia

- pulbrid – ei paista läbi
- kristallide oma- (fundamentaalneeldumisspektraalpiirkond)

pulber	→	→	S- hajunud K-neeldunud	
referents pulber	→	→	“Perfektne” valge pulber BaSO ₄ , MgO	
proov	→	→		kristall α α'

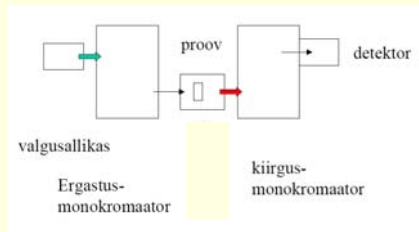
12

Peegeldusspektrite näited



13

Seadmed



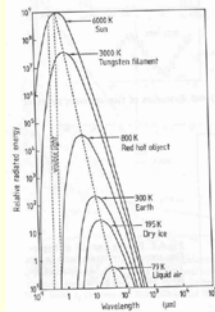
14

Valgusallikad

- Lambid –hõõglambid -gaaslahenduslambid
- Laserid
- Sünkrotronkiirgus
- Laser vabadel elektronidel
- Plasmalaserid
- Kõrgemate harmoonikute genereerimine

15

Musta keha kiirgus

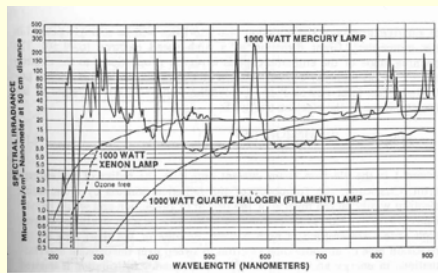


Hõõglamp
T=3000 K
320-2500 nm

Svanberg, Atomic and
Molecular Spectroscopy, 1992

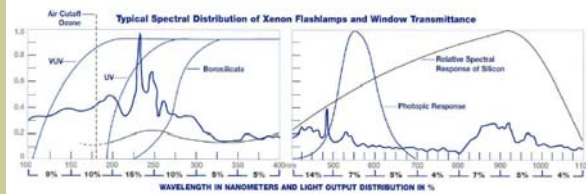
16

Gaaslahenduslambid



17

Ksenoonlamp

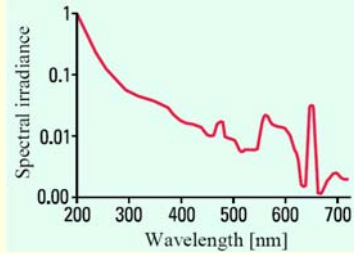


Gaasid – H₂, D₂, Xe, Kr, Ar, Ne, He

Perkin-Elmer

18

Deuteriumlamp



19

Laserid

- Monokromaatsed
- •Koherentsed
- •Suunatud ($\theta=1.22\lambda/d$)
- •Intensiivsed
- •Pulss valgusallikas (fs)
- •Fikseeritud lainepikkus või piiratud t urimisv imalus

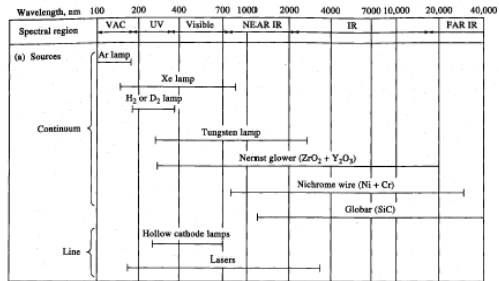
20

L uhemalainelised valgusallikad

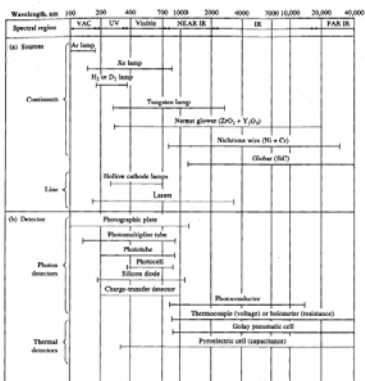
- S inkrotronkiirgus
- Plasmalaserid -4 TW (1.3 μm) fokuseeritakse Zn m arklauale -Nesarnane Zn 21.2 nm
- Laser vabadel elektronidel (HAMBURG, DESY) -VUV -XUV
- K orgemate harmoonikute genereerimine mittelineaarsete protsesside tulemusena v aarisgaasides

21

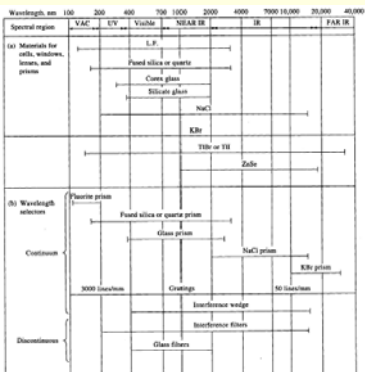
Kasutatavad valgusallikad



Kasutatavad detektorid

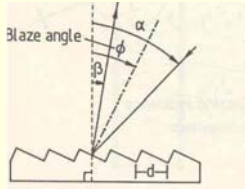


Kasutatavad materjalid



Dispersioonelemendid

- monokromatiseerida valgust pidevspektriga valgusallikast
- analüüsida objekti kiirgust



$$m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta)$$

m difraktsioonijärk

$$R = N/\Delta\lambda = Nm$$

N valgustatud joonte arv

Nurkdispersioon

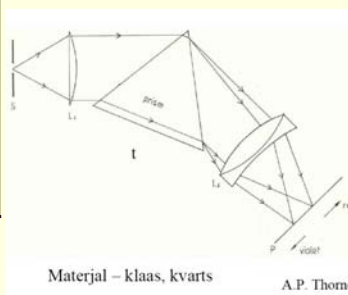
$$d\beta/d\lambda = m/(d \cos\beta) \text{ (rad/nm)}$$

Lineaardispersioon

$$dx/d\lambda = mf/(d \cos\beta) \text{ (mm/nm)}$$

25

Prismainstrumendid



$$R = \lambda/\Delta\lambda = t \, dn/d\lambda$$

+ UV efektiivsed puuduvad kattuvad Järgud

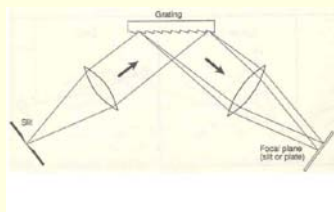
-väike dispersioon kujutise moonutused λ mittelineaarsus

Materjal – klaas, kvarts

A.P. Thorne, Spectrophysics, 1988

26

Võredegainstrumendid



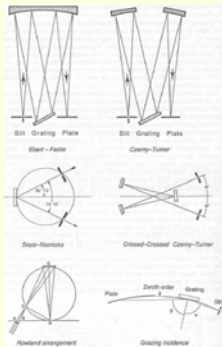
Lai tööpiirkond

- Kõrgemad järgud
Võrede defektid – hajunud valgus
Aberratsioonid

Tüüpilised võred: 300-2000 joont/mm

27

Võremonokromaatorite tüübid

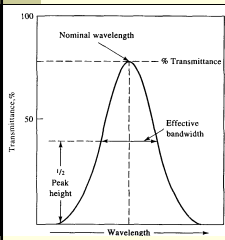


28

Monokromaatori pilud

Pilu laius on sageli muudetav laiades piirides: 0.01 – 2 mm

Monokromaatori pilu laius määrab, milline lainepikkuste vahemik detektorini jõuab.



Tüüpiline lainepikkuste vahemik UV-VIS monokromaatorites on 20nm -0.5 nm
 - pilu kitsamaks -> suureneb lahutusvõime (HEA).
 - väheneb intensiivsus (HALB).

29

Monokromaatorite olulised parameetrid

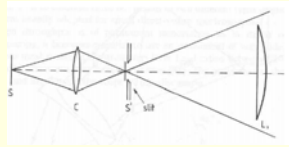
- lahutusvõime $R = \lambda / \Delta\lambda$
- valgusjõud (f väärtus) $f = f' / W$ W (läätse korral selle diameeter, või monokromaatori fokeuseriva optika diameeter)
- spektraalpiirkond f monokromaatori fokaalkaugus

30

Fookuskauguste sobitamine

f-väärtus liiga väike
Osa valgust ei lange võrele efektiivsus langeb

f-väärtus liiga suur
Ainult osa võrest valgustatud Spektraallahutus langeb



Fokuseeriva süsteemi ja spektromeetri f-väärtused peavad kokku langema

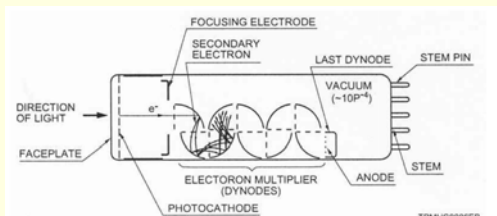
31

Detektorid

- valgustundlik emulsioon –fotoplaadid, jt
- Fotoelektrilised detektorid –üksikute fotonite lugemine
- Fotoelektronkordistid
- Fotodiodid
- CCD kaamerad
- Pooljuhtdetektorid – fotojuhtivusel (PbS)
- Bolomeetrilisel efektile (infrapunane)

32

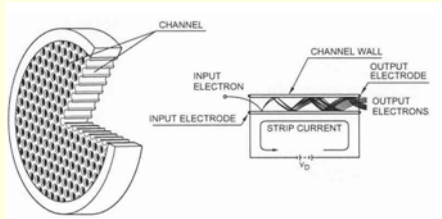
Fotoelektronkordisti (FEK)



$G = \delta^n$ 10^5 - 10^8 võimendustegur n -dünoode arv
 δ - emiteeritud elektronide arv PMT Handbook Hamamatsu Inc.

33

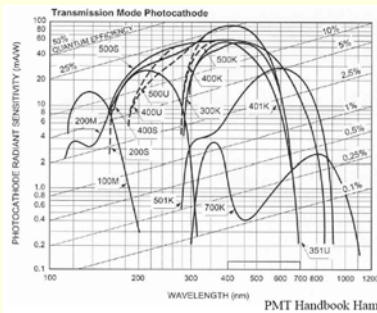
Mikrokanalplaadi tüüpi FEK



PMT Handbook Hamamatsu Inc.

34

Fotoelektronkordistite katoodeid



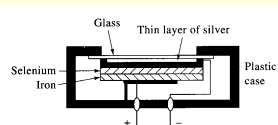
PMT Handbook Hamamatsu Inc.

35

Fotodiodid

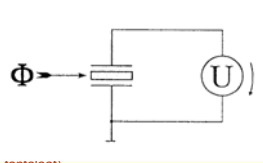
Table IV - Characteristics of different photodiode detectors.

semiconductor	T (K)	Range (nm)	$D^* \text{max}$ ($\text{cm Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$)	rise time (ns)
Si	300	200-1100	2×10^{13}	≥ 0.006
Ge	300	400-1800	10^{11}	0.3
Ge	77	400-1700	10^{13}	0.3
InAs	77	1000-3200	4×10^{11}	700
PbSnTe	77	2000-18000	$\approx 10^{11}$	20

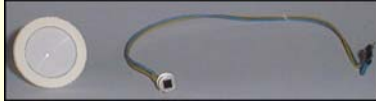


36

Püroelektriline detektor



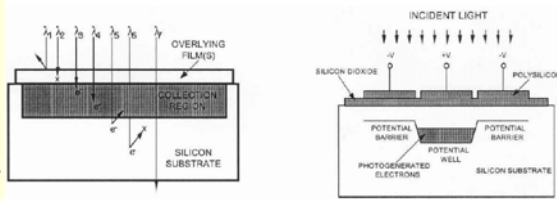
- Püroelektriline materjal (keraamika, liitium tantaataat) polariseerub elektriväljas.
- Polarisatsiooniate sõltub temperatuurist, temperatuur sõltub aga keraamikale langenud valguse võimsusest



37

CCD kaamerad

Metall-oksiid-poojuht struktuur (MOS)



Tundlik element- RÄNI (Si), sealt ka tundlikkuse spektraalkõver

38

Aatomspektroskoopia

Näited:

süsinik



hapnik

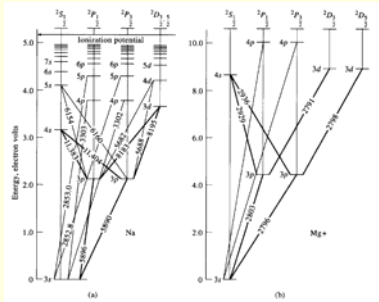


lämmastik



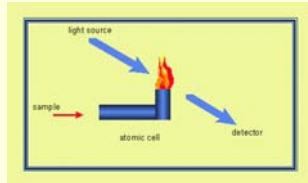
39

Aatomspektrite kujunemine



40

Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)



Leegiga AAS:

- lihtsaim atomiseerimise võimalus

Kasutatakse väga laialdaselt elementanalüüsis

41

Leekide temperatuurid

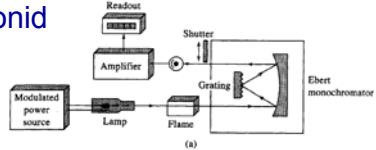
Flame Temperatures:

Fuel	Oxidant	Temperature
Gas	Air	~1800 °C
H ₂	O ₂	~2600 °C
Acetylene	O ₂	~3000 °C

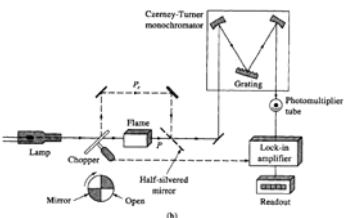
42

Spektromeetrite konstruktsioonid

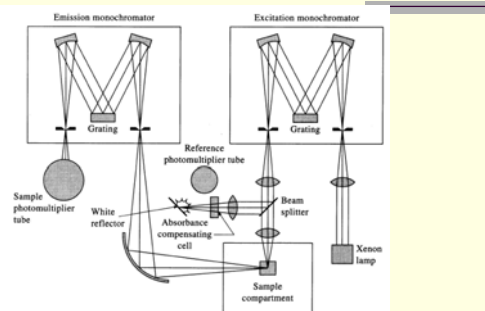
Ühe kiirega variant



Kahe kiirega variant



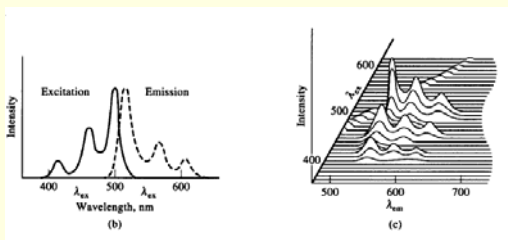
Spektromeeter fluorestsentsi mõõtmiseks



Skaneeritakse nii ergastavat kui ka kiirguse poolt

44

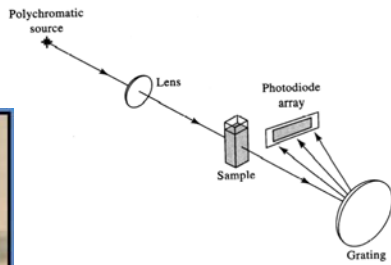
Tüüpilised kiirgus- ja ergastusspektrid



45

Maatriksdetektoriga spektromeetrid

Väline valguskaabliga proovisond

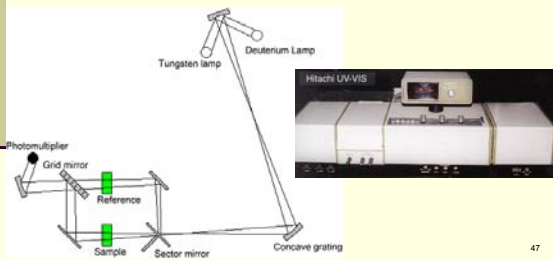


Mitmekanaline fotodiodmaatriks
või CCD

46

UV-VIS spektromeetri näide

Hitachi 100-60 UV-VIS spektromeeter- 2 kiirega!!



47



UV-VIS spektromeeter



48
