

Spektromeetri koostamine, kiirgus- ja neeldumisspektrite mõõtmine

Valter Kiisk

Viimati redigeeritud: 2. august 2015. a.

Töö eesmärk.....	1
Tööülesanne.....	1
Töövahendid.....	1
1. Teoreetiline osa.....	1
2. CCD kaamera ja selle kasutamine.....	2
3. Töö käik.....	3
4. Andmete töötlemine ja protokollide vormistamine.....	5

Töö eesmärk

Difraktsioonvõrel ja rivisensoril põhineva spektromeetri ehituse ja töö põhimõttega tutvumine, põhilistest spektraalkarakteristikust arusaamine ja töövõtete omandamine nende korrektseks mõõtmiseks.

Tööülesanne

Optilistest komponentidest spektraalseadme koostamine ja kalibreerimine ning värvaine lahuse neeldumisspektri ja luminesentsi kiirgusspektri mõõtmine.

Töövahendid

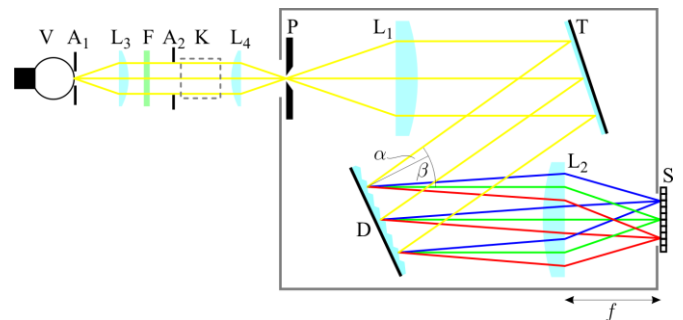
Mehaaniline reguleeritav pilu, kaks identset lääts spektromeetri koostamiseks ja kaks väiksemat lääts kondensori koostamiseks, difraktsioonvõre, tasapeegel, CCD joonsensoriga kaamera, ribafilter, luminesentslamp (tuntud spektrijoonte allikas), hajutava kolviga hõõglamp (hallkeha kiirgur ~2700 K), valge valgusdiod, laserdiod optiliste detailide joondamiseks, apertuuriga ekraan laserkiire joonduse kontrollimiseks, valge ekraan spektri vaatlemiseks. Detailide fotod on toodud juhendi viimasel lehel. Spektromeetri pimendamiseks on must papp.

1. Teoreetiline osa

Spektraalriista üks põhiülesandeid on kiirguse spektraalkoostise kindlakstegemine. Kõige lihtsamal juhul piirduakse kiirguses sisalduvate spektrijoonte lainepikkuste määramisega (nagu spektroskoobi korral), kuid reeglina on eesmärgiks siiski kiirguse kvantitatiivse spektraaljaotuse registreerimine. Traditsiooniline meetod on kaasata spektromeetri optilisse skeemi disperseeriv element, mis lubaks erineva lainepikkusega kiirgused ruumiliselt eraldada. Saadud ruumilise spektrikujutise saaks siis üles võtta näiteks mõnesuguse maatriks- või rivisensoriga.

Üldotstarbelistes spektromeetrites on levinuim disperseeriv element difraktsioonvõre ning kiirguse kollimeerimiseks ja fokuseerimiseks kasutatakse tavaliselt nõguspeegleid, et vältida kromaatilist aberratsiooni. Antud töös kasutame lihtsuse huvides siiski läätsesid (vt järgnev joonis). Lääts L_1 tekitab valgustatud pilust P kollimeeritud kiirtekimbu, mis langeb difraktsioonvõrele D . Viimane difrakteerib erinevaid lainepikkusi erinevas suunas (st nurk β sõltub lainepikkusest), seega tulemuseks on teatav hulk erinevas suunas liikuvaid kollimeeritud kiirtekimpe (vastavalt sellele, kui palju on erinevaid spektrijooni uuritavas kiirguses). Selleks, et igale lainepikkusele vastavat kiirgusvoogu eraldi registreerida, on tarvis

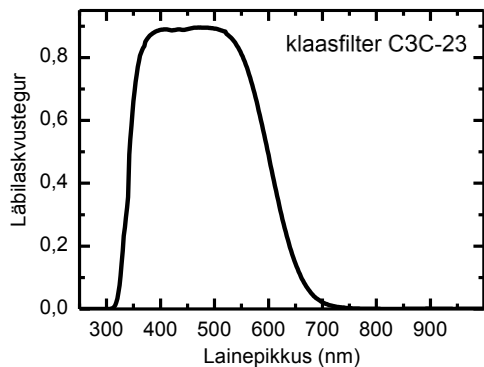
see koondada ühte punkti detektori pinnale. Seega difrakteerunud kiirgus suunatakse edasi koondavale läätsel L_2 , mille fookuses on rivisensor S . Lääts L_2 koondab kõik samas suunas liikuvad (kollimeeritud) kiired ühte kindlasse punkti sensori S pinnal, kusjuures selle punkti asukoht sõltub lainepikkusest. Selle tulemusena olemegi saavutanud olukorra, kus erineva lainepikkusega kiirguskomponendid on ruumiliselt eraldatud. Tasapeegli T ülesanne on vaid muuta kiirte suunda, et lihtsustada skeemi koostamist optilisel laual; sisulist vajadust selle elemendi järgi ei ole.



Mõningate kiirgusallikate spektrite mõõtmisel piisab täiesti, kui asetada kiirgusallikas otse vastu spektromeetri pilu, mis muutub selle tulemusena joonvalgusallikaks ja mille spektraalne kujutis moodustub sensori pinnale. Üldisemal juhul tuleb valgusallikast pärinev kiirgus suunata spektromeetri pilule täiendavate läätsede või peeglite abil. Lisaks, otse vastu pilu asetatud valgusallika korral kiirgus võib spektromeetrisse tungida suurema nurga all, kui lääts L_1 suudab seda vastu võtta, panustades hajunud kiirguse tekkimisse spektromeetri sees. Arvestades edaspidist vajadust ka spektrofotomeetriliste mõõtmiste järgi (kus katseobjekt tuleb asetada ligilähedast kollimeeritud kiirtekimbu teele), kasutame siin kondensori mitte üksikut kaksikkumerat lääts, vaid kahte tasakumerat lääts, mille vahel valguskiired kulgevad peaaegu paralleelselt optilise teljega (läätsed L_3 ja L_4). Selliste läätsede abil saab ka mõnevõrra vähendada sfäärilist aberratsiooni (st läätsed saab orienteerida nii, et mitte-paraksiaalsed kiired murduvad vähem). Seejärel katseobjekti (näiteks vedelikuga täidetud küveti K) saab asetada nende kahe lääts vahele, ilma et valguskiirte kulg sellest oluliselt muutuks. Apertuuriga A_1 defineeritakse valgusallika helenduva pinna suurus, apertuur A_2 määrab aga objektile langeva valguskimbu laiuse. Viimane apertuur on praegusel juhul lihtsalt osa küvetihoidikust. Fluoresentsi mõõtmisel on „valgusallika“ V rollis laseriga tekitatav helenduv triip fluorestseeruva lahusega täidetud küvetis, mis asetatakse apertuuri A_1 asemele.

Difraktsioonvõre üheks puuduseks on erinevate difraktsioonijärkude olemasolu, st sensori pinnale tekib üldiselt hulk erinevaid spektrikujutisi, mis on üksteise suhtes nihkes. Käesolevas töös kasutada olev difraktsioonvõre töötab kõige efektiivsemalt 2. järkus. Järelikult on olemas oht detekteerida ekslikult 1. või 3. järkus kiirgust, sest kui uuritavas kiirguses esineb intensiivne komponent lainepikkusel λ , siis see kiirgus võib mõ-

jutada signaali ka nende pikslite kohal, kus soovitakse registreerida lainepikkust $\lambda/2$ või $3\lambda/2$. Seejuures eeldatavas spektraalskaalas (antud juhul 2. järgus) ei pruugi kõnealune kiirgus isegi mitte sensori vaateväljas olla. Vähemalt värvaine spektrites, mis käesolevas praktikumis registreeritakse, esineb vaid üks võrdlemisi kitsas spektraalriba, nii et saab piirduda parajalt kitsa spektraalainega, kus järkude kattumine pole märgatav. Selleks asetame valguse tee sobiva ribapääsfiltri (skeemil element F), mille läbilaskvusspekter on kujutatud järgneval graafikul.



Spektraalseadme võimekust saab iseloomustada mitmete kvantitatiivsete näitajatega. Neist põhiline on lineaarne dispersioon D_l , mis näitab seda, mitu mm nihkub sensorile fokuseeritud monokromaatne valgustäpp, kui valguse lainepikkust muudetakse 1 nm võrra. Tavaliselt väljendatakse seda pöördväärtuse kaudu, mida nimetatakse vastavalt pöörd dispersiooniks. Teades täpselt spektromeetri komponentide omadusi ja vastastikust asendit, saab välja arvutada iga lainepikkuse jaoks kiirguse liikumise seadmes ja seeläbi ka lineaarse dispersiooni. Viimane avaldub ilmselt difraktsioonvõre nurkdispersiooni D_β ja läätse L_2 fookuskauguse f korrutisena:

$$D_l = D_\beta f = \frac{mf}{d \cos \beta}, \quad (1)$$

kus m on difraktsioonijärk.

Kui spektromeetri pilu valgustada monokromaatse valgusega, siis sensori pinnale tekib ideaaljuhul pilu kujutis, st valgusstriip, mis on piluga sama laiune (viimast juhul kui läätseid L_1 ja L_2 on sama fookuskaugusega, nii et süsteemi optiline suurus on üks). Selle kujutise ekvivalentne spektraallaius on ilmselt

$$\delta\lambda = \frac{1}{D_l} s, \quad (2)$$

kus s on pilu (ehk selle kujutise) füüsiline laius. Parajalt laia pilu korral võibki avaldisega (2) antud suuruse lugeda seadme spektraallahutuseks, sest need lainepikkused, mis sensori pinnal paiknevad üksteisele ruumiliselt lähemal kui s , hakkavad juba kokku sulanduma. Suur dispersioon on seega vajalik eeltingimus suure spektraallahutuse saavutamiseks. Muutes aga pilu aina väiksemaks, pääsevad mingil hetkel valitsema muud põhjused, mis hakkavad piirama sensoril tekkiva spektraalkujutise laiust: aberratsioonid, optiliste elementide valmistamise ja paigutuse täpsus, difraktsiooniefektid. Maatriks- või

rivisensori puhul tuleb mingil hetkel mängu ka sensorelemendi (pikslite) suurus.

Igasuguse kiirgust registreeriva seadme tundlikkus ehk koste sõltub lainepikkusest. Spektromeetri kui terviku tundlikkust mõjutab peale detektori tundlikkuse veel ka optiliste elementide (eelkõige difraktsioonvõre) efektiivsus. Niisiis, kui spektromeetri pilu valgustatakse kiirgusega, mille tõeline spektraaljaotus on $\Phi_0(\lambda)$, siis spektromeetri sensori poolt väljastatav spektraaljaotus saab olema

$$\Phi(\lambda) = T(\lambda)\Phi_0(\lambda),$$

kus $T(\lambda)$ on süsteemi tundlikkus kui lainepikkuse funktsioon.* Viimase teadaamiseks piisab kui on olemas tuntud spektriga valgusallikas. Käesolevas praktikumis me simuleerime „tuntud spektriga“ kiirgusallikat harilikku hõõglambiga, mille spekter eeldatakse olema kujult sarnane absoluutselt musta keha kiirgusspektrile temperatuuril 2700 K.

2. CCD kaamera ja selle kasutamine

Antud töös mõeldakse optilist signaali CCD joonsensoriga, st sellise CCD sensoriga, millel on ainult üks pikslirida. Antud kaamera kasutab Toshiba TCD1304DG sensorit, millel on 3648 pikslit, pikslite suurusega $8 \times 200 \mu\text{m}$. Kaasaegsete teadusalaste spektraalmõõtmiste vajadusi arvestades on tegemist võrdlemisi tagasihoidliku sensoriga, kuid selle tundlikkus on siiski enam kui piisav meie praktikumi vajadusteks. Nii kaamera juhtimine kui ka elektritoide on läbi USB liidese.

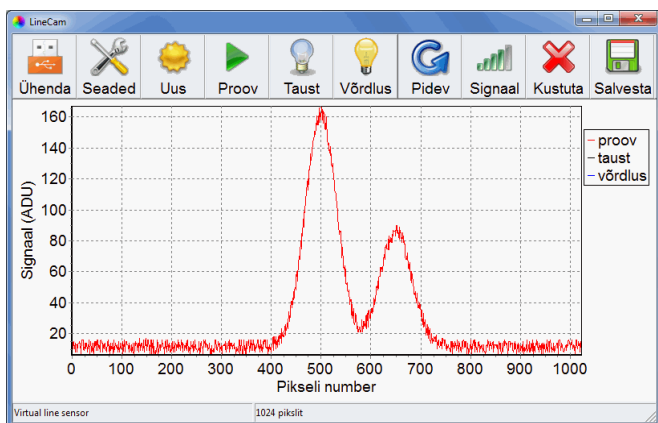
CCD sensorist loetav signaal on analoog-digitaalmuunduri (A/D-muunduri) signaal. A/D-muundur (koos võimendiga) on see komponent, mis „mõõdab“ iga CCD pikslis oleva laengu (või pigemini selle laengu poolt tekitatava elektripingi) suuruse ja tagastab sellega võrdelise digitaalse väärtuse (*ADC counts*). Antud sensori A/D-muundur on 16-bitine, seega igast pikslist saadav digitaalsignaal on täisarv vahemikus 0–65535 (sest $2^{16}=65536$). Saadud digitaalväärtuse ühikuna kasutatakse sageli tähist ADU (*Analog-Digital Unit*). On ilmne, et A/D-muunduri kvant ei ole sama mis füüsikaline kvant (st elektron või foton). Pikslisse on tarvis lisada teatud arv (foto)elektrone, et A/D-muunduri lugem kasvaks ühiku võrra. Mida vähem elektrone on selleks tarvis, seda tundlikuma sensoriga on tegemist. Fotoelektronide arv on omakorda võrdeline pikslile langenud fotonite arvuga, kus võrdeteguriks on kvantsaagis (mis sõltub lainepikkusest). Seega põhimõtteliselt saab kindlaks teha 1 ADU-le vastava fotonite arvu ja sel teel sensorile langeva valguse absoluutset tugevust hinnata. Spektroskoopilistel mõõtmistel pakub tavaliselt huvi vaid spektri kuju või intensiivsuse suhteliste muutuste registreerimine ning piirduakse A/D-muunduri lugemiga.

Ülalöeldu ei tähenda siiski, et CCD sensor suudaks tingimata 1 ADU-le vastavat väikest elektronide hulka registreerida (rääkimata ühestainsast fotoelektronist), sest laengu väljalugemisel tekkiv viga ehk määramatus annab mürataseme, mis on märksa suurem kui 1 ADU. Näiteks antud

* Juhime tähelepanu, et toodud avaldis käsitleb nimelt süsteemi tundlikkuse probleemi, lisaks mõjutab aga saadavat spektraaljaotust ka süsteemi piiratud

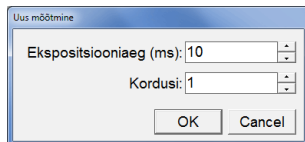
lahutusvõime, mis „määrab“ spektrit laialti“. Seda karakteriseerib spektraallahutus.

sensori pimesignaali müra amplituud ühekordsel eksponeerimisel on umbes 50 ADU, seega dünaamiline diapsoon (suurima ja vähima mõõdetava signaali suhe) on $65000/50=1300$. Selle väärtuse saab muidugi märksa paremaks, kui varieerida ekspositsiooniaega ja/või akumuleerida signaali üle mitme ekspositsiooni. Signaal-müra suhe küllastava signaali jaoks on ~ 300 . Kuivõrd ekspositsiooniaega ei saa küllastava signaali puhul enam pikemaks teha, saab signaal-müra suhet parendada vaid signaali akumuleerimise teel. Seevastu hästi nõrkade signaalide mõõtmisel tuleb vältida signaali korduvaid väljalugemisi ja eelistada selle asemel võimalikult pikka eksponeerimist, mille puhul signaal-müra suhet hakkavad mõjutama juba eelkõige termiliselt genereeritud elektronid (antud kaameras sensorit ei jahutata).

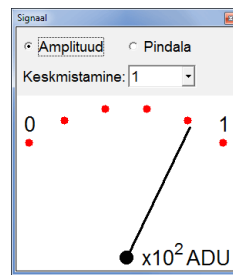


CCD kaamera juhtimine ja mõõtmisandmete kogumine/salvestamine toimub PC arvutiga, kasutades spetsiaalselt antud praktikumi jaoks loodud tarkvara. Programm on disainitud lähtudes tõdemusest, et üks terviklik spektraalmõõtmine hõlmab sageli 2–3 erineva individuaalmõõtmise teostamist ja kombineerimist. Esmalt, alati on tarvis üles võtta uurimisobjektilt (proovilt) lähtuv signaal. Teiseks, vähemalt nõrkade signaalide korral tuleb registreerida ka taustkiirguse spekter (sh sensori pimesignaali), mis saadakse, kui blokeerida objektilt lähtuva kiirguse sisenemine spektraalriista. Kolmandaks, spektrofotomeetriteliste vms võrdlusmõõtmiste korral tuleb registreerida võrdlusspekter. Antud programm lubabki vastavalt mälus säilitada ja ekraanil kuvada korraka kolme erinevat spektrit. Salvestamisel kõik kolm signaali salvestuvad korraka, lisaks salvestatakse automaatselt CCD eksponeerimise info, pilu laius ja proovi nimi/mõõtmise kirjeldus (infot viimaste kohta küsitakse kasutajalt).

Käivitamisel küsib programm praktikumi tegija(te) nime(d). Selle tulemusena luuakse samanimeline kataloog, kuhu edaspidi salvestuvad kõik andmed (seega salvestamise asukohta edaspidi ei küsita). Peale kaamera ühendamist (vajutus nupule **Ühenda**) tuleb uue mõõtmise jaoks määrata ekspositsiooniaeg ja summeeritavate spektrite arv (vajutus nupule **Uus**). Ekspositsiooniaeg tuleb määrata katse-eksituse meetodil, lähtudes kriteeriumist, et signaali maksimumväärtus on ~ 65000 . Vajutus nupul **Proov**, **Taust** või **Võrdlus** käivitab vastava mõõtmise; olemasolev spekter programmi mälus kirjutatakse üle.



Kui nupp **Pidev** on allavajutatud olekus, korratakse mõõtmist automaatselt. See on kasulik signaali muutuste jälgimiseks reaajas. Lisaks graafikule saab signaali tugevust jälgida ka eraldi aknas seieriga näidikul, mis avaneb nupuvajutusega **Signaal**. Näiteks kaamera fokuseerimisel tuleks jälgida



mõne peene tugeva spektrijooni amplituudi, sest terava fokuseerimise korral kiirguse koondub vaid üksikutele pikslitele, mille signaal muutub järelikult väga intensiivseks (iseegi kui spektrijooni pindala jääb muutumatuks). Arvutatakse vaid selle spektriosa amplituud või pindala, mis on parajasti näha graafikul. Graafikul hiirega lohistades (vasakut hiireklahvi all hoides) saab spektrit suumida sisse või välja.

3. Töö käik

Töö esimene etapp on spektromeetri koostamine, mis seisneb optiliste elementide paigutamises ja joondamises laserkiire järgi. Spektromeetri optiline skeem realiseeritakse horisontaaltasandis, st spektromeetri optiline telg ja seda markeriv laserkiir hakkavad kulgema kindlal kõrgusel laua pinnast. Selle kontrollimiseks on antud sobival kõrgusel paiknev apertuur (ava), mida laserkiir peab läbima. Viimaks peale kaamera fokuseerimist ja spektromeetri kinnikattmist saab siirduda spektraalmõõtmiste juurde.

NB! Vältige otsese või peegeldunud laserkiire sattumist silma! Ärge kummarduge vaatama laserkiire levikut horisontaaltasandis! Vältige optiliste pindade (eriti difraktsioonivõre, peegli ja CCD sensori) puudutamist! Optilisi elemente haarake vaid servast puudutades või raamist kinni hoides!

1. Laseri ettevalmistamine. Spektromeetrit moodustavate optiliste elementide joondamiseks kasutatakse roheline (532 nm) diodilaseri kiirt (sama laserit kasutatakse hiljem ka värvaine fluorestsentsi ergastamiseks). Kinnitage laser esialgu silma järgi enam-vähem horisontaalsesse asendisse ja lülitage sisse. Nii laseri kõrgust laua pinnast kui ka kiire levikusuunda saab muuta (viimast vastavate reguleerkruides). Kui laserkiir liigub täpselt horisontaaltasandis ja õigel kõrgusel, siis kiir läbib apertuuri nii juhul kui viimane on laseri lähedal kui ka juhul kui apertuur on laserist viidud kaugemale (mõelge välja protseduur, mis võimaldaks süstemaatiliselt laserkiire joondada sellisel viisil). Peale laseri kõrguse ja kalde fikseerimist kinnitage laseri magnetalus sellisesse positsiooni, kus laserkiir liiguks täpselt optilise laua ühe aukuderea kohal (kontrollige jällegi apertuuriga, millele on joonestatud ka vertikaalne triip joonduseks) ning seejärel fikseerige poldiga optilise laua külge (analoogiliselt kinnituvad lauale ka enamused teisi optilisi elemente). Kuni fluorestsentsmõõtmiseni me laserit rohkem ei liiguta.

2. Spektromeetri koostamine ja justeerimine. Esmalt asetage laseri teele risti vertikaalne pilu, mille võib justeerimise ajaks lõpuni lahti keerata. Laseri ja pilu vahele planeerige piisavalt ruumi (~ 30 cm), et sinna mahuksid edaspidi valgusallikas (hõõglamp vms) ja kondensori läätse süsteem, ilma et peaks laserit eemaldama. Sättige ja fikseerige pilu sellisesse asendisse, et laserkiir langeks täpselt pilu keskele. Peale pilu

tuleb kollimeeriv lääts L_1 (üks antud kahest suuremast läätest). Kuivõrd lääts peab tekitama kollimeeritud kiirtekimbu, siis pilu peaks jääma läätses eesmisse fookusesse. Läätses fookuskaugus on umbes 120 mm. Aberratsioonide vähendamiseks tuleks lääts orienteerida nii, et tasane pool oleks suunatud pilu poole (st lääts töötaks valguse murdmisel prismana). Kui lääts on korrektses asendis (st laserkiir langeb täpselt läätses keskele piki optilist telge), siis laserkiir ei muuda oma suunda, mida saab jällegi apertuuriga kontrollida, asetades viimase vähemalt pool meetrit läätsesest teisele poole. Selle saavutamiseks saab reguleerida nii läätses kõrgust kui ka külgnihet, vabastades vastavad fikseerimiskruvid. Läätses saab libistada piki relssi, mis tuleks joondada paralleelseks laserkiiriga ja kinnitada aluslaua külge. Läätsesest väljuva valguse täpselt kollimeerimiseks oleks tarvis pilu lähedale asetada punktvalgusallikas. Viimase saab kergesti tekitada, asetades vastu pilu tüki valget paberit, mis hakkab laserkiirt hajutama. Peale läätses asetatud valgus ekraanil tekib ümmargune valguslaik. Kui valguskimp on kollimeeritud, siis ekraani nihutamisel valguslaigu suurus praktiliselt ei muutu. Viimaks fikseerige lääts leitud optimaalses asendis ja eemaldage paber pilu eest.

Järgmine element, tasapeegel, tuleks asetada läätsesst piisavale kaugusele (100–150 mm), et oleks ruumi juhtida peegeldunud valgusvihk (mille laius saab olema umbes sama, mis läätses diameeter, st 40 mm) läätses kõrvalt mööda difraktsioonvõrele. Kuigi peegel ja difraktsioonvõre on tasapinnalised, tuleks laserkiir juhtida ikkagi tingimata nende elementide keskele (mitte serva lähedale), sest reaalses mõõtmise ajal hakkab spektromeetris liikuma mitte peenike valguskiir, vaid ~40 mm jämedune valguskiirte kimp, mis peab ära mahtuma kõigi optiliste elementide apertuuri sisse. Peegli ja difraktsioonvõre pööramise teel (kasutades eespool mainitud süstemaatilist protseduuri) püüdkes saavutada olukord, kus heledaimale difraktsioonimaksimumile vastav kiir hakkaks liikuma täpselt ülejärgmise (paralleelse) aukuderea kohal. Siinkohal võib eeldada, et difraktsioonvõre ja tasapeegel on piisava täpsusega vertikaalsed. Kuivõrd edasised spektraalmõõtmised toimuvad samuti nähtava spektriala keskosa ümbruses, siis difraktsioonvõre jääbki sellisesse asendisse praktikumi lõpuni. Hinnake ja protokollige rohelise valguse jaoks difraktsiooninurga β väärtus. Viimase elemendina asetage paika koondav lääts L_2 , mis jällegi peab jätma laserkiire suuna muutumatuks. Läätses võib paigutada difraktsioonvõrele nii lähedale, et see ei hakkaks hiljem takistama tasapeeglist lähtuvat kollimeeritud kiirtekimpu.

3. Kondensori koostamine. Läätsed L_3 ja L_4 toetuvad kahele horisontaalsele relsile (vardale), mis lubab neid piki optilist telge nihutada. Selline süsteem tervikuna kinnitub ühe ja sama posti ning magnetilusega laua külge. Läätses L_4 saab reguleerikruvidega liigutada kontrollitult ka risti optilise teljega, et suunata valgus täpselt pilule.

Esmalt asetage kohale läätsesid kandvate varraste süsteem. Nende asendit ja joondust saab kontrollida kasutades spetsiaalset märklauda, mis toetub varrastele. Kui nihutada märklauda piki optilist telge, siis laserkiir peab igas asendis langema märklauda keskele. Kummalegi läätsesle tuleks planeerida ka veidi liikumisruumi valgusallikast pärineva kiirguse kollimeerimiseks ja fookuseerimiseks, arvestades et kummagi läätses fookuskaugus on umbes 30–40 mm. Alustades läätsesst L_3 , paigutame läätses ükshaaval oma kohale, jälgides et laserkiir endiselt jääks kulgema piki spektromeetri optilist telge ja läbiks

apertuuri, mis on paigutatud alles peale viimast läätses L_2 . Nüüd võib laseri välja lülitada ja asetada oma kohale filtri F.

Sedasama apertuuri, mida seni on rakendatud laserkiire asendi kontrollimiseks, hakkame nüüd kasutama valgusallika (luminescentsents- või hõõglambi) helenduva ala piiramiseks. Selleks joondame apertuuri risti optilisele teljele läätses L_3 ligikaudse eesmise fookuse asukohta, kinnitame selle laua külge ning seejärel asetame valgusallika (praegu hõõglambi) vahetult enne apertuuri. Nüüd saab liigutada läätses L_3 piki relsles sellisesse asendisse, et läätsesst väljuv valgusvihk oleks kollimeeritud (kontrollida kitsast paberiribast ekraani abil), ning läätses L_4 abil fookuseerida valgus spektromeetri pilu keskele (st pilule peab moodustuma apertuuri servade terav kujutis).

4. Kaamera paigaldamine. Asendage hõõglamp luminescentsentslambiga, mille kitsaid spektrijooni läheb tarvis kaamera fookuseerimiseks. Valge ekraani abil leidke spektri kujutis koondava läätses L_2 fokaaltasandis (kujutise nägemiseks võib vajalik olla toa pimendamine). Nihutage ekraan asendisse kus spektrijooned saavutavad maksimaalse teravuse. Mõõtkes ja protokollige läätses fookuskaugus (läätses tagumisest pinnast ekraanini). Peale seda tuleb sellesse positsiooni paigutada kaamera CCD sensor. Võib eeldada, et kaamera on eelnevalt juba reguleeritud õigele kõrgusele, nii et tarvis on vaid orienteerida CCD sensor risti optilise teljega ja seejärel fikseerida kaamera alus poldiga laua külge. Sensor on tsentreeritud kaamera kinnituse suhtes.

Viimaks eemaldage kate kaamera sensori eest ja katke spektromeetri kõik küljed musta papiga, v.a. eesmine külg, mille kaudu pääseb ligi läätsesle L_2 , mille nihutamise teel tuleb saavutada spektri fookuseerimine CCD sensorile. Seadke pilu laiuseks 10 μm , mis on optimaalne kõigi edasiste spektraalmõõtmiste teostamiseks selles praktikumis. Nüüd võib kaamera ühendada arvutiga ja käivitada programmi LineCam. Valige ühekordne eksponeerimine ja võrdlemisi lühike kogumisaeg (suurusjärgus 10 ms), mis ei küllastaks sensorit. Esialgu tuleks läätses L_2 nihutamise teel veenduda, et on üleüldse võimalik saavutada luminescentsentslambile iseloomulik spektrikuju (juhul kui sensor oli alguses täiesti fookusest väljas, võib algne spekter olla tundmatuseni moonutatud ja laialivalgunud). Seejärel aktiveerige juba signaali tugevuse näidik (jooksev keskmistamine üle 20 punkti) ja optimeerige läätses asend signaali tugevuse järgi.

Nüüd kus spektromeeter on valmis ja justeeritud, katke ka esikülg musta papiga. Ideaaljuhul peaks valgus pääsema spektromeetrisse vaid läbi sisendpilu. Oluline on vältida ka kaamera või muude spektromeetri komponentide paigastnihutamist.

5. Lampide kiirgusspektrite mõõtmine. Säilitades 10 μm pilu laiuse, leidke sobilik säriaeg, nii et luminescentsentslambi intensiivseimate spektrijoonete kohal sensor oleks kindlalt allpool küllastavat signaali. Siin ja edaspidi lõpliku mõõtmise teostamiseks võiks signaali akumulereida kokku vähemalt 1 s. Peale lambi spektri mõõtmist registreerige samadel tingimustel ka taustsignaal. Siinjuures tuleb arvestada, et taustsignaali annab panuse ka igasugune kiirgus, mis jõuab sensorini ebaõigest teed pidi. Järelikult taustsignaali mõõtmiseks tuleb ajutiselt blokeerida vaid selle kiirguse tee, mis õieti siseneb spektromeetrisse (st läbi läätses L_3 ja L_4). Selleks on antud must ekraan, mis tuleb toetada varrastele nimetatud kahe läätses vahel. Salvstage spektrite komplekt. Viimaks asendage luminescentsentslamp hõõglambiga ja korrake mõõtmist. Olgu märgi-

tud, et saadav spekter sugugi ei meenuta hõõglambi (ehk must-keha) spektrit, sest spektromeetri tundlikkus sõltub tugevasti lainepikkusest, osaliselt tingituna ka filtrist F.

6. Lahuse neeldumisspektri mõõtmine. Lahuse neeldumisspektri mõõdamise kahe täiesti erinevat spektrit omava valgusallikaga, mis peaks demonstreerima et võrdlusmõõtmise tulemusel saadav neeldumisspekter ei sõltu lambi valikust. Alustame hõõglambiga, mis on juba paigas. Neeldumisspektri mõõtmiseks on tarvis kollimeeritud kiirte teele (läätse L₃ ja L₄ vahele) asetada küvetihoidik. Kuna üldjoontes on situatsioon sama mis hõõglambi mõõtmisel, siis mõõtmised võib teostada samade ekspositsiooniaegadega. Seekord tuleb iga mõõtmistsükliga registreerida 3 kiirgusspektrit: (1) värvainelahusega küveti läbinud kiirguse spekter, (2) puhta lahustiga küveti läbinud kiirguse spekter ja (3) taustspekter (otsene kiirgus blokeeritud).

Teise komplekti mõõtmise teostamine kasutades valgusallikana valget valgusdiodi. Erinevalt hõõglambist on LED-lambi spekter üsna piiratud, jäädes umbes vahemikku 420...650 nm, seetõttu filtri F võib praeguseks eemaldada. LED on võrdlemise ere ja seda on ebamugav asetada otse apertuuri vastu, seetõttu kinnitame apertuuri ette tüki valget paberit, mis toimib hajutajana ja ka mõnevõrra nõrgendab LED valgust.

7. Luminestsentsi kiirgusspektri mõõtmine. Luminestsentsi mõõdamise ristivas konfiguratsioonis, mis on antud tüüpi katseobjekti (läbipaistev küvett) korral loomulik. Selleks tuleb küvett värvainega asetada ligikaudu apertuuri asukohta (viimane kõrvaldada) ja laserkiir suunata sellele risti optilise teljega. Seal kus laserkiir küvetti läbib, tekib lahuses luminestserev triip. Kondensoor projekteerib selle helenduva triibu spektromeetri pilule. Kui võrd luminestsents on nõrgem võrreldes lambi kiirgusega, oleks mõistlik suurendada ekspositsiooniaega. Otseselt fluorestsentsi mõõtmiseks filtrit F ei lähe vaja (sest fluorestsentsi kiirgusspekter on võrdlemise kitsas), kuid süsteemi spektraalne tundlikkus sai eespool mõõdetud koos filtriga, mis tuleb seetõttu ikkagi kiirguse teele asetada.

4. Andmete töötlemine ja protokollivormistamine

Protokollis tuleb piisavate selgitustega ja korrektselt vormistatuna välja tuua kõik vajalikud lähteandmed, arvutusteks kasutatud valemid ja arvutuste tulemused. Protokoll peab olema vastavate alapealkirjadega ja loogilises järjestuses liigendatud, nagu järgnevas kirjeldatud. Arvutused võib teostada ja protokollivormistada meelevaldses süsteemis (mis on hiljem vähemalt PDF-kujule konverteeritav).

Edasises mainitakse mõningaid Mathcad'i kasutamise võtteid. Kõige mugavam viis eksperimentaalsete andmemassiivide importimiseks Mathcad'i töölehele on koondada andmefailid (meie praktikumis failid laiendiga **.dat**) koos Mathcad'i töölehe failiga ühte ja samasse kataloogi, misjärel andmed saab Mathcad'i maatriksisse lugeda funktsiooniga **READPRN** (seejuures piisab vaid failinimest, kausta pole tarvis näidata).

1. Spektraalskaala kalibreerimine. Lainepikkuse skaala kalibreerimiseks on tarvis vähemalt kahte tuntud spektrijoont (kui eeldada ligikaudu konstantset dispersiooni). Luminestsentslambis toimuv gaaslahendus elavhõbeda aurudes tekitab nähtavas diapasoonis tugevad spektrijooned lainepikkustega 435,83 ja 546,07 nm (lainepikkused õhus [1]). Lisaks on selgelt tuvastatavad ka kaks lähestikust nõrgemat spektrijoont

lainepikkustel 576,96 ja 579,07 nm. Põhimõtteliselt saaks kasutada ka spektrijoont 404,66 nm ning kolmandas järgus $3/2 \cdot 435,83 = 653,75$ nm, kuid need spektrijooned on juba mõnevõrra laienenud ja lisaks dispersioon ei püsi muutumatuna nii laias spektraalvahemikus. Mitmed muud spektrijooned või spektraalribad on tingitud luminofoorist, mida ergastab gaaslahendusest pärinev UV kiirgus. Tugev roheline spektrijoon (mis peaaegu kattub 546,07 nm kiirgusega) on tingitud Tb³⁺ ionist LaPO₄ maatriksis, punane kiirgus aga Eu³⁺ ionist Y₂O₃ maatriksis. Nende lainepikkused pole siiski sedavõrd kindlad ja neid me kalibreerimiseks ei kasuta. Vajadusel otsige internetist täiendavat teavet luminestsentslambi spektri interpreteerimise kohta.

Spektrijoonte asukohti võiks järgi vaadata vähemalt 0,5 piksli täpsusega. Selleks tuleb graafikut piisavalt suurendada, et spektrijoone laiust selgelt näha. Juhul kui Mathcad'i **Zoom** ja **Trace** vahendid ei tööta rahuldavalt, võib kasutada programmi Origin, kus (peale graafiku suurendamist) saab vahendiga **Screen Reader** graafiku koordinaate täpselt välja lugeda. Tulemusena esitage tabel piksli järk. numbrite ja vastavate lainepikkuste vahel. Selguse huvides olgu mainitud, et sõltuvalt kaamera orientatsioonist võib lainepikkus kahaneda (mitte kasvada) pikslite kasvu järjekorras. Kalibreeringu leidmist ja kasutamist see ei mõjuta.

Tuvastatud spektrijoone kaudu sobitage lineaarne seos pikslinumbrite ja lainepikkuste vahel. Mathcad'i kasutades saab lähendussirge mõlemad parameetrid (tõus ja algordinaat) kätte funktsiooniga **line**. Esitage graafik lähendussirge ja katsepunktidega. Juhul kui sellel graafikul mõni katsepunkt silmnähtavalt hälbib lähendussirgest, on tõenäoliselt tegemist veaga spektrijoonte interpreteerimisel. Hinnake lainepikkuste skaala täpsust, arvutades ruutkeskmise erinevuse kalibratsiooniks kasutatud tegelike lainepikkuste ja lineaarse lähendusega arvutatavate lainepikkuste vahel. Lõpptulemina arvutage välja kogu lainepikkuste massiiv (mida läheb edaspidi kõigi spektrite kuvamisel tarvis) ja esitage luminestsentslambi spekter juba lainepikkuste skaalas. Kalibreeritud spektrist leidke ka luminofoorist pärinevate tugevate spektrijoonte lainepikkused.

2. Dispersioon ja lahutusvõime. Määrake spektromeetri lineaarse pöörd dispersiooni väärtus (ühikutes nm/mm). Vajalikud andmed sensori mõõtude kohta on antud eespool. Lahutusvõime hinnanguks võib võtta mõne eespool mainitud Hg spektrijoone FWHM laiuse. Viimase määramiseks tuleks püüda sobitada spektrijoont mõne kellukesekujulise mudelfunktsiooniga (Gauss, Lorentz või nende segu). Selle funktsiooni valemis peab sisalduma parameeter, mis annab otseselt FWHM laiuse. Tulemust võrrelda valemi (2) põhjal eeldatava teoreetilise lahutusvõimega.

Arvutage valemi (1) põhjal ka pöörd dispersiooni teoreetiline väärtus. Seejuures läheb tarvis võre difraktsioonjärku (antud juhul valitud $m=2$), difraktsiooninurka (mõõdetud malliga) ja koondava läätse fookuskaugust f . Viimase puhul mõõdeti otseselt fookuse kaugust läätse tagumisest pinnast. Tähistagem see mõõt BFD (*Back Focal Distance*). Nagu kiirteoptikast teada, on ainult piisavalt õhukese läätse korral $BFD = f$. Paksu läätse korral on kõik paraksiaalse lähenduse valemid keerulisemad, sisaldades ka läätse paksust d [2]:

$$\frac{1}{f} = (n-1) \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{(n-1)d}{nR_1R_2} \right],$$

$$\text{BFD} = f \left(1 + \frac{(n-1)d}{nR_1} \right),$$

kus R_1 ja R_2 on esimese ja tagumise pinna kõverusraadiused ja n on klaasi murdumisnäitaja. Praegusel juhul on tagumine pind tasapind ($R_2 = \infty$), mille tõttu saame lihtsa seose BFD ja f vahel: $\text{BFD} = f + d/n$. Kasutatava läätse jaoks $d = 14$ mm ja $n = 1,52$.

3. Spektraalne tundlikkus. Võtame eelduseks, et hõõglamp on oma kiirgusspektri kuju poolest lähedane mustkeha (või täpsemalt, hallkeha) kiirgurile temperatuuriga 2700 K. Selle alusel leidke süsteemi spektraalne tundlikkus, kusjuures intensiivsuse mõõduks võtame footonite arvu ajaühikus (mitte võimsuse). Selle arvutusetaapi tulemina peaks tekkima graafik kolme kõveraga: (1) hõõglambi mõõdetud spekter, (2) mustkeha kiirguri teoreetiline spekter ja (3) süsteemi spektraaltundlikkus. Kõik kõverad normeerida samasse mastaapi (nt pindala järgi). Tundlikkuskõverat tuleks ka mõistlikul määral siluda (Mathcad'is on lihtsad silumisvahendid `medsmooth` või `ksmooth`).

Saadud graafikult selgub, et 400 nm-st allpool hakkab ikkagi sisse tulema esimeses difraktsioonijärgus kiirgus (st 400 nm-st sinisesse liikudes hakkab signaal uuesti kasvama, kuigi lambi kiirgus on seal väga nõrk ja filter täiendavalt summutab UV-kiirgust). Seega kõigis edasistes spektrites jätame alles vaid spektraalvahemiku 400...650 nm. Mathcad'is saab vastava vahemiku väljalõikamiseks andmemassiivist kasutada funktsiooni `submatrix`, millele tuleb edastada lainepikkustele 400 ja 650 nm vastavad pikslinumbrid (st massiivi reaindeksid). Viimaste teadasaamiseks võib eespool leitud kalibratsioonifunktsioonile leida pöördfunktsiooni (mis on samuti lineaarne funktsioon). Seejuures läheb tarvis funktsiooni `round`, sest `submatrix`-ile antavad reaindeksid peavad olema täisarvud. Kuivõrd kirjeldatud spektri väljalõikamise operatsiooni läheb järgnevas mitmeid kordi tarvis, koostage spetsiaalne funktsioon selle realiseerimiseks. Esmalt rakendage spektraalset kostet luminesentslambi spektrile, mille tulemusena spektrijoonte vahekord peaks mõnevõrra muutuma.

4. Värvaine neeldumisspekter. Enne neeldumise arvutamist tuleks esitada kaks graafikut, kus kummagi lambi jaoks oleks toodud proovi ja võrdlusproovi läbinud kiirguse spektrid (peale taustafooni mahavõtmist). Seejärel arvutada värvaine läbilaskvus- ja neelduvusspektrid (näidata valemid, mille kaudu need on saadud) ja koostada vastav graafik nelja kõveraga.

5. Värvaine fluorestsentsi kiirgusspekter. Koostada kaks graafikut. Esimesele graafikule kanda kolm sõltuvust: (1) fluorestsentsi mõõdetud spektraaljaotus, (2) tundlikkusele parandatud spekter ja (3) süsteemi spektraalne tundlikkus. Kõik kolm kõverat normeerida maksimumis ühele. Teisele graafikule kanda värvaine neelduvus- ja kiirgusspekter.

Protokoll tuleb saata e-postiga praktikumi juhendajale aadressil kiisk@ut.ee.

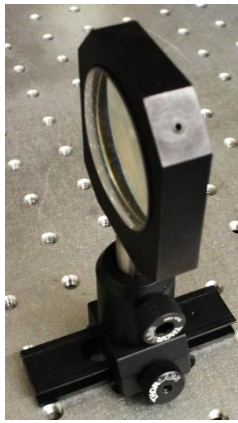
Viited

[1] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable2.htm>

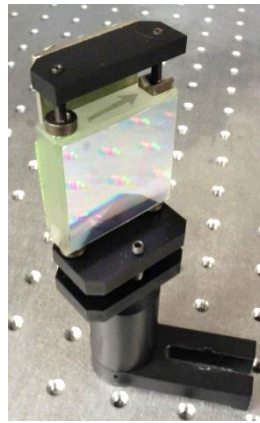
[2] https://en.wikipedia.org/wiki/Focal_length



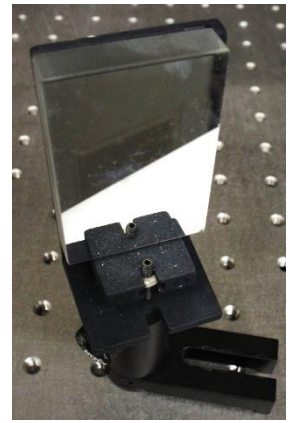
pilu



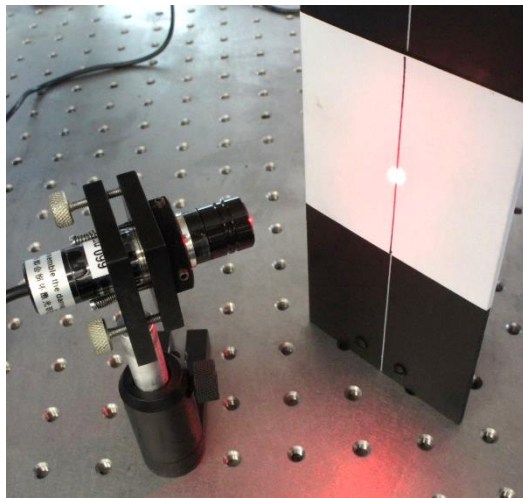
lääts relsil



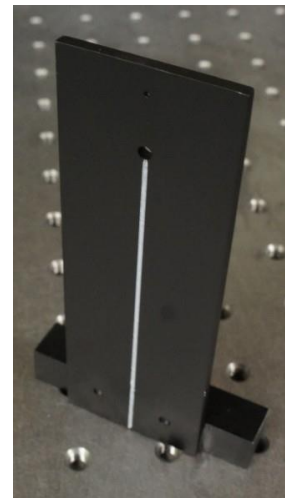
difraktsioonvõre



tasapeegel



laser ja ekraan



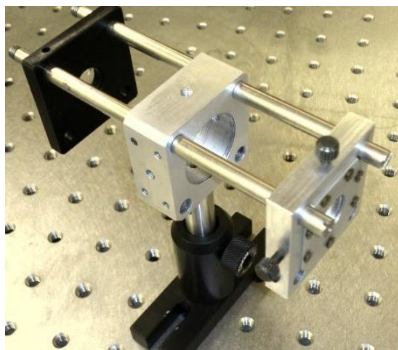
apertuur



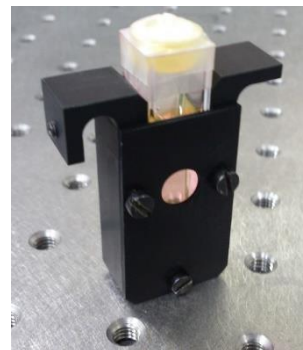
lamp



kaamera



läätsed spektrofotomeetrilisteks mõõtmisteks



küvett apertuuriga hoidikus