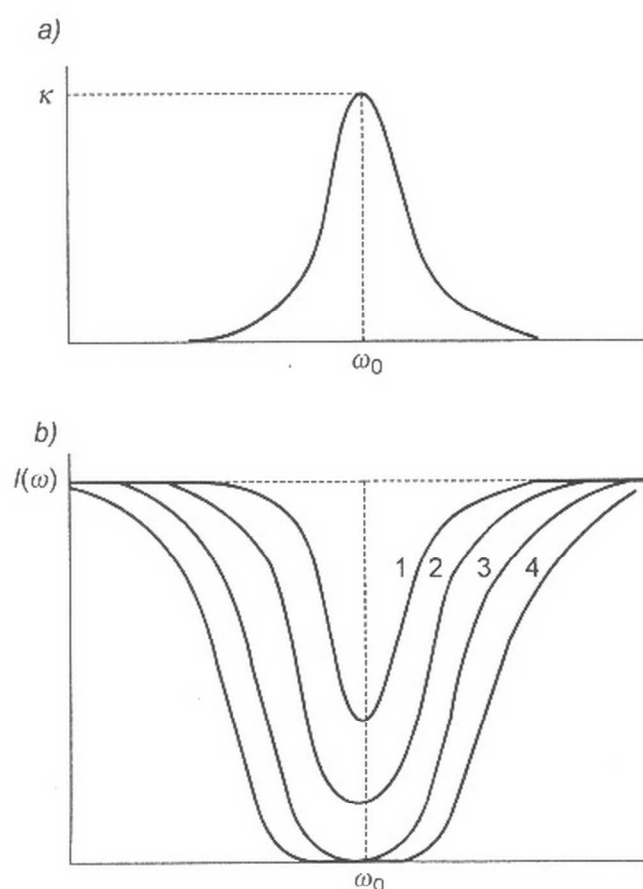


do dwóch pierwszych wyrazów. Dla dużych absorbancji kształt ten znacznie odbiega od funkcji Lorentza, Dopplera, Voigta lub jakiegokolwiek innej opisującej $\kappa(\omega)$, a linia jest w stosunku do niego znacznie poszerzona.



Rys. V.6. Zależność współczynnika absorpcji κ od częstości (a) i kształt $I(\omega)$ linii absorpcyjnej (b) mogą się istotnie różnić. W miarę zwiększania współczynnika $2k_0\kappa(\omega)d$ (wzór (V.15)) linia absorpcyjna ulega poszerzeniu

Powyższy opis kształtu linii widmowej dotyczy tylko przypadku oddziaływania układu ze słabą wiązką promieniowania. W przypadku wiązek silnych, powodujących nasycenie optyczne, lub przy oddziaływaniu koherentnym kształty linii dodatkowo się komplikują.

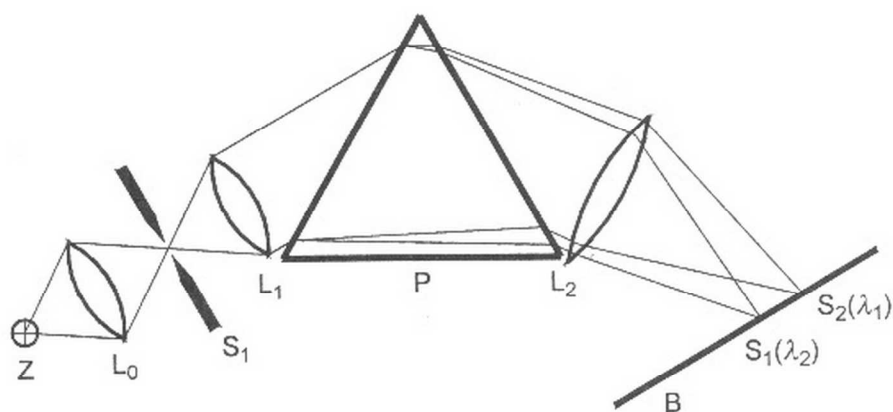
V.7. Przyrządy spektralne

Do analizy widm promieniowania służą przyrządy spektralne. W niniejszym rozdziale omówimy przyrządy stosowane w spektroskopii klasycznej.

V.7.1. Spektrograf

Jednym z najstarszych i do dziś powszechnie używanych urządzeń spektralnych jest spektrograf. Działanie jego pokazano na rys. V.7. Promienio-

wanie badanego źródła światła Z jest ogniskowane za pomocą soczewki L_0 na wejściowej szczelinie spektrografu S_1 . Za pomocą układu optycznego, składającego się w tym przypadku z soczewek L_1 i L_2 , obraz szczeliny wejściowej S_1 odwzorowuje się na płaszczyznę fotodetektora B . W obszarze fali płaskiej między soczewkami znajduje się element dyspersyjny – w tym przy-



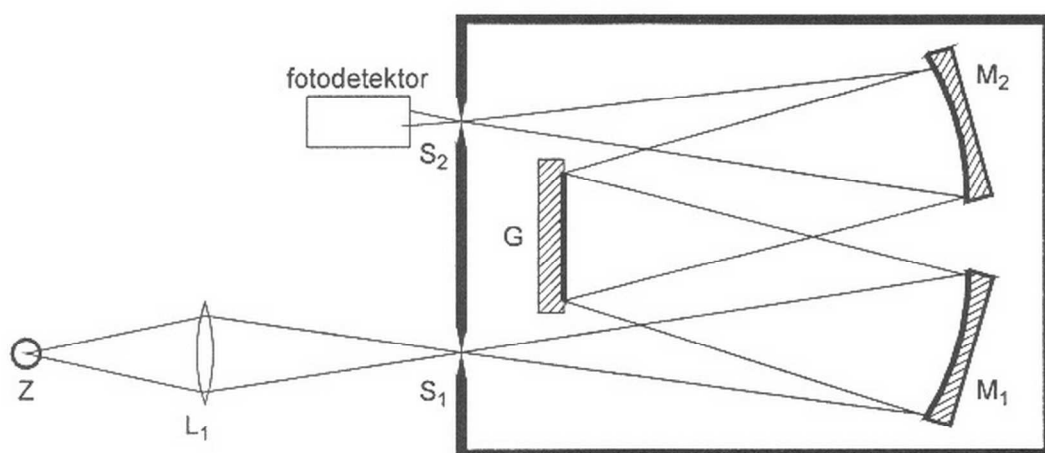
Rys. V.7. Spektrograf pryzmatyczny

padku pryzmat P . Powoduje on rozszczepienie światła, dzięki czemu wiązki o różnych długościach fali biegną pod różnymi kątami γ względem siebie. W płaszczyźnie detektora B wytwarzane jest wiele obrazów szczeliny $S_2(\lambda)$ odpowiadających różnym długościom fali. Dawniej jako fotodetektory wykorzystywano klisze fotograficzne. Obecnie w spektrografach prawie bez wyjątku stosuje się detekcję fotoelektryczną. Dla nadfioletu, zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni (do $1,2 \mu\text{m}$) jako fotodetektory często wykorzystuje się kamery CCD, niekiedy wspomagane przez wzmacniacze obrazu. Do analizy fal o większych długościach stosuje się macierze innych fotodetektorów. Wysspecjalizowane, skomputeryzowane urządzenia służące do wielokanałowej analizy widm noszą nazwę **OMA – Optical Multichannel Analyzer**. Pozwalają one np. na równoległą rejestrację charakterystyk czasowych światła dla wielu długości fali.

V.7.2. Monochromator

Monochromator (rys. V.8) służy w zasadzie do wytworzenia światła o wąskim widmie, czyli **światła monochromatycznego**. Różni się od spektrografu tylko tym, że w płaszczyźnie detektora umieszczona jest szczelina S_2 , selekcyjująca światło o odpowiedniej długości fali. Szczelina wejściowa S_1 jest odwzorowywana na szczelinę wyjściową S_2 za pomocą układu optycznego – na rys. V.8 złożonego z dwóch zwierciadeł wklęsłych M_1 i M_2 . W obszarze fali płaskiej znajduje się element dyspersyjny, na przykład siatka dyfrakcyjna G . Wyboru długości fali światła transmitowanego przez układ dokonuje się przez obrót siatki.

W dzisiejszych czasach promieniowanie monochromatyczne jest wytwarzane przede wszystkim za pomocą laserów. Monochromatorów używa się więc głównie do rejestracji natężenia promieniowania o wybranej długości fali. Jako detektory promieniowania tuż za szczeliną umieszcza się fotodiody, foto-rezystory itp., a do detekcji światła z czułością pojedynczych fotonów na sekundę – fotopowielacze i fotodiody lawinowe.



Rys. V.8. Monochromator siatkowy

W ogólności istnieją także spektrografy siatkowe i monochromatory pryzmatyczne. Działanie ich jest analogiczne do przedstawionych powyżej.

V.7.3. Parametry przyrządów spektralnych

Najważniejsze parametry określające przyrządy spektralne to:

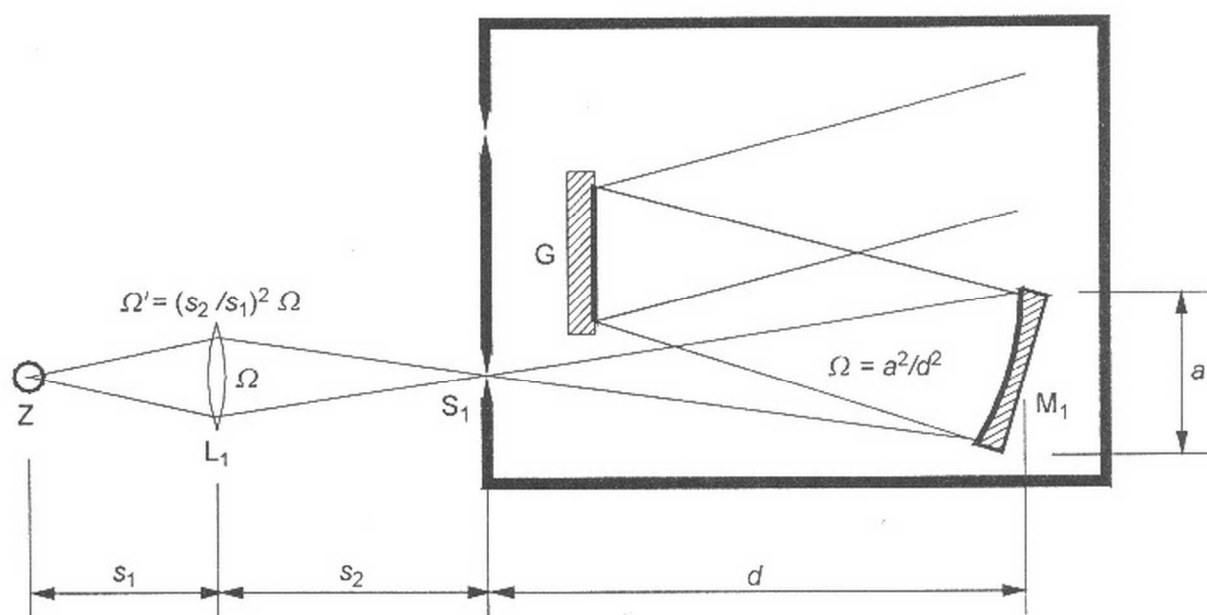
- **Światłość a/d** (rys. V.9) zdefiniowana jako stosunek średnicy soczewki lub zwierciadła wejściowego (kolimatora) do ogniskowej, czyli bezwymiarowa liczba, której kwadrat określa największy kąt bryłowy, z którego może być zbierane promieniowanie. Największą sprawność optyczną przyrządu spektralnego uzyskuje się, gdy kąty bryłowe źródła i przyrządu spektralnego są do siebie dopasowane.

- **Charakterystyka widmowa** określona przez współczynniki transmisji soczewek, pryzmatów oraz współczynniki odbicia zwierciadeł i siatek dyfrakcyjnych. Zebrane własności różnych materiałów optycznych i kryształów przedstawiono w tab. V.1 i V.2.

- **Dyspersja liniowa** określa długość widma w płaszczyźnie wyjściowej. Można pokazać, że w urządzeniu pryzmatycznym na jednostkę długości fali $d\lambda$ przypada odcinek w płaszczyźnie wyjściowej urządzenia spektralnego o długości dx , dla którego

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{f_2}{\sin \varepsilon} \frac{2 \sin(\varphi/2)}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2(\varphi/2)}} \frac{dn}{d\lambda}, \quad (\text{V.19})$$

gdzie φ oznacza kąt łamiący pryzmatu, a $\frac{dn}{d\lambda}$ – dyspersję materiału.



Rys. V.9. Rysunek wyjaśniający świetlność przyrządu spektralnego i zasadę optymalnego dopasowania kąta bryłowego Ω

W urządzeniu siatkowym:

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{f_2}{\sin \varepsilon} \frac{k}{d \cos \psi}, \quad (\text{V.20})$$

gdzie k oznacza rząd widma, d – stałą siatki, a ψ – kąt padania promieni względem normalnej do siatki. W obu powyższych wzorach f_2 opisuje ogniskową układu kolimującego światło na kliszy lub szczelinie wyjściowej, a więc np. ogniskową soczewki L_2 spektrografu z rys. V.7 lub ogniskową zwierciadła M_2 monochromatora z rys. V.8. W spektrografie uwzględnia się kąt nachylenia płaszczyzny detektora ε .

– **Kształt linii**, który zmienia się w miarę zawężania szczeliny, od niemal prostokątnego, poprzez trapezoidalny i trójkątny do kształtu określonego przez zjawiska dyfrakcyjne:

$$I(\lambda - \lambda_0) = I(\lambda_0) \left(\frac{\sin \frac{\lambda - \lambda_0}{2}}{\frac{\lambda - \lambda_0}{2}} \right)^2, \quad (\text{V.21})$$

gdzie λ_0 oznacza długość fali odpowiadającą centrum linii. Zgodnie z kryterium Rayleigha dwie linie widmowe uważa się za możliwe do rozdzielania, gdy maksimum jednej z nich przypada w najbliższym środkowi minimum drugiej (rys. V.10). Dla dwu linii o jednakowym natężeniu I_0 odpowiada to minimum na konturze wypadkowym wynoszącym około $0,8I_0$.

Tabela V.1

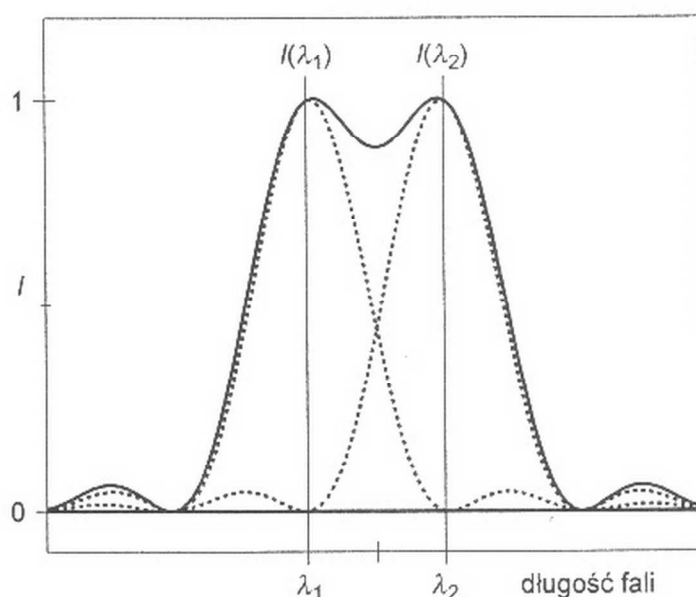
Zakresy transmisji różnych materiałów optycznych

Rodzaj materiału	Zakres transmisji [μm]
szkło borowo-krzemowe	0,4 – 3,5
kwarce	0,15 – 4,5
szafir	0,14 – 6,5
MgF_2	0,11 – 9
LiF	0,12 – 9
CaF_2	0,13 – 12
NaCl	0,2 – 26
CSi	0,2 – 80
diament	0,25 – 80
german	1,8 – 23

Tabela V.2

Własności optyczne różnych szkieł i kryształów

Materiał	Użyteczny zakres widmowy [μm]	Współczynnik załamania		Dyspersja $\frac{dn}{d\lambda}$ [nm^{-1}]	
		$\lambda = 589 \text{ nm}$	$\lambda = 400 \text{ nm}$	$\lambda = 589 \text{ nm}$	$\lambda = 400 \text{ nm}$
Szkło BK7	0,35 – 3,5	1,516	1,53	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Ciężki flint	0,2 – 2	1,755	1,81	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Topiony kwarc	0,15 – 4,5	1,458	1,470	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
		$\lambda = 200 \text{ nm}$	$\lambda = 20 \mu\text{m}$	$\lambda = 200 \text{ nm}$	$\lambda = 20 \mu\text{m}$
NaCl	0,2 – 26	1,79	1,38	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
		$\lambda = 200 \text{ nm}$	$\lambda = 10 \mu\text{m}$	$\lambda = 200 \text{ nm}$	$\lambda = 10 \mu\text{m}$
LiF	0,12 – 9	1,44	1,09	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$

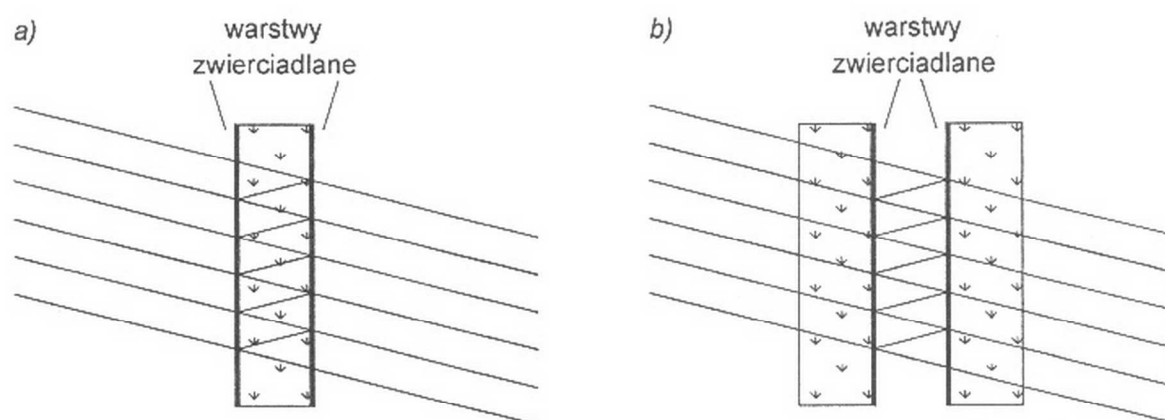


Rys. V.10. Rysunek ilustrujący kryterium Rayleigha

V.7.4. Interferometry

Zdolność rozdzielcza monochromatorów i spektrografów, nawet pokazanych rozmiarów, nie przekracza ułamka cm^{-1} . Można ją poprawić przez dodatkowe zastosowanie przyrządów o wysokiej zdolności rozdzielczej, jakimi są interferometry. Istnieje wiele typów interferometrów. W niniejszym skrypcie omówimy szerzej interferometr Fabry'ego-Perota, powszechnie wykorzystywany w spektroskopii klasycznej i laserowej.

Interferometr ten składa się z dwóch równoległych płaszczyzn odbijających promieniowanie (rys. V.11). Wiązka światła padająca na ten układ częściowo odbija się na każdej powierzchni, a częściowo przez nią przenika. Wyjściowe natężenie pola elektrycznego jest sumą natężeń wiązek, które uległy wielokrotnym odbiciom:



Rys. V.11. Interferometr Fabry'ego-Perota ze zwierciadłami płaskimi wykonany na płycie kwarcowej (a) i z niezależnymi zwierciadłami (b)

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{WY}} &= \mathcal{E}_{\text{WE}} [(1-R) + (1-R)R e^{i\varphi} + (1-R)R^2 e^{2i\varphi} + (1-R)R^3 e^{3i\varphi} + \dots] \\ &= \mathcal{E}_{\text{WE}} \frac{1-R}{1-R e^{i\varphi}}, \end{aligned} \quad (\text{V.22})$$

gdzie R oznacza współczynnik odbicia zwierciadeł⁴, $\varphi = \frac{4\pi n d \cos \alpha}{\lambda} + \varphi_0$ jest przesunięciem fazowym dla kolejnych sygnałów wywołanym różnicą dróg optycznych, α – kątem padania wiązki światła na powierzchnię zwierciadeł, d – odległością między zwierciadłami, φ_0 – przesunięciem fazowym wprowadzanym przez powierzchnie odbijające. W rezultacie natężenie promieniowania wyjściowego

$$I_{\text{WY}} = |\mathcal{E}_{\text{WY}}|^2 = I_{\text{WE}} \frac{(1-R)^2}{(1-R)^2 + 4R \sin^2(\varphi/2)}. \quad (\text{V.23})$$

Unormowaną funkcję (V.23) przedstawiono na rys. V.12. Jak widać, składa się ona z poszczególnych prążków – modów. Częstości własne modów spełniają równanie: $\nu_k = \frac{ck}{2nd}$, gdzie k oznacza liczbę naturalną. Dla interferometru określa się **przedział dyspersji** jako różnicę częstości kolejnych modów:

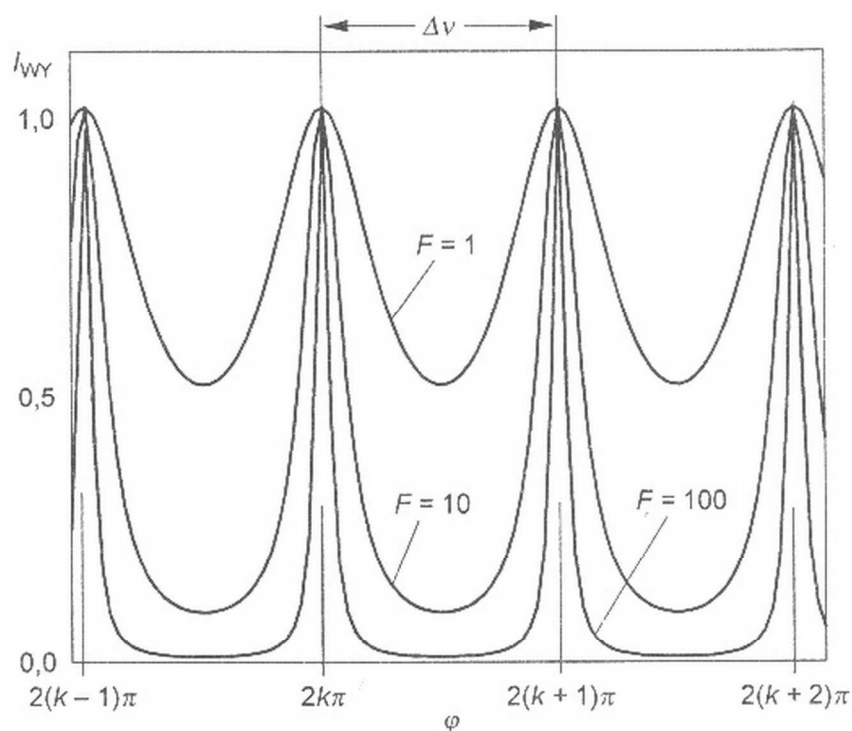
$$\delta \nu = \frac{c}{2nd \cos \alpha}. \quad (\text{V.24})$$

Ważnym parametrem opisującym interferometr jest liczba F zwaną **smukłością prążka** (ang. *finesse*), zdefiniowana jako stosunek przedziału dyspersji do szerokości prążka. Można pokazać, że

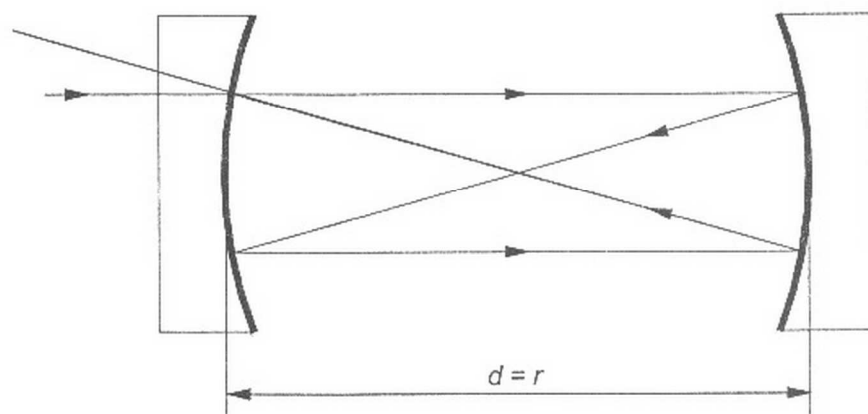
$$F = \frac{\pi \sqrt{R}}{1-R}. \quad (\text{V.25})$$

Zdolność rozdzielczą interferometru Fabry'ego–Perota definiuje się jako $\delta \nu / F$. Wykonując interferometry o odpowiednio odległych lustrach, osiąga się zdolności rozdzielcze rzędu ułamków megaherców. Dla interferometrów z płaskimi zwierciadłami typowa wartość F wynosi około 10 (rekordowa – około 1000) i jest przede wszystkim ograniczona przez płaskość i równoległość powierzchni zwierciadlanych. Problemy te można pokonać w interferometrze ze zwierciadłami kulistymi umieszczonymi współogniskowo (konfokalnie – rys. V.13). W interferometrach tych łatwo uzyskuje się parametr F rzędu 200. Są one chętnie stosowane w spektroskopii klasycznej i laserowej.

⁴ Współczynnik odbicia zwierciadła R określa się jako stosunek natężeń wiązek światła odbitego i padającego.



Rys V.12. Widmo transmisji interferometru Fabry'ego-Perota dla różnych współczynników F

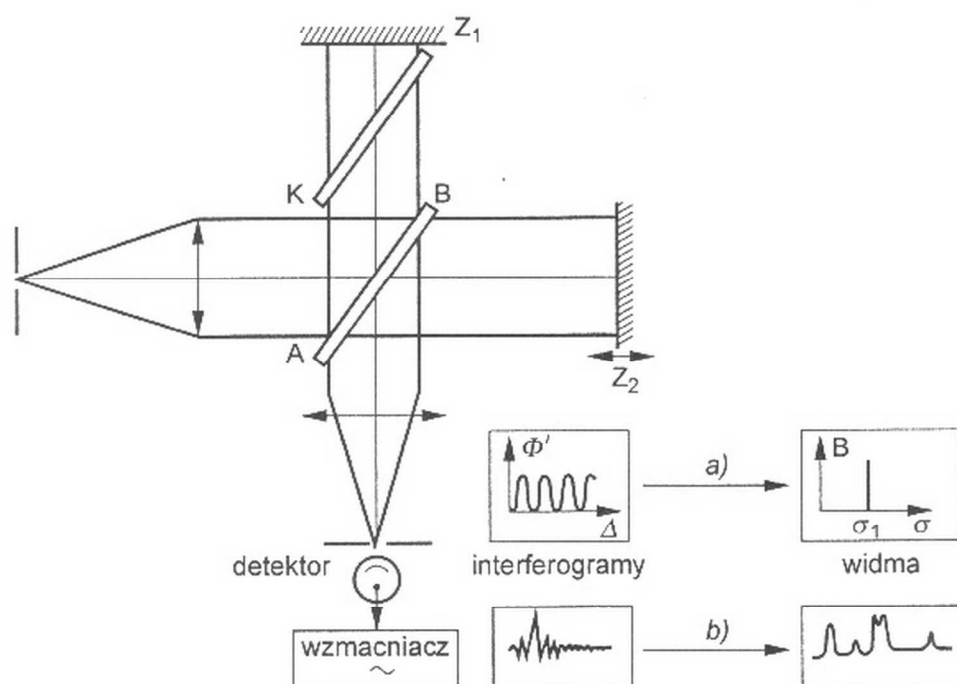


Rys. V.13. Interferometr konfokalny oraz przebieg wiązki światła między jego zwierciadłami. W układzie tym odległość d między powierzchniami odbijającymi jest równa promieniowi r ich krzywizny

V.7.5. Spektrometr Fouriera

Działanie spektrometru Fouriera (rys. V.14) jest oparte na zasadzie **interferometru Michelsona**. Światło ze szczeliny wejściowej pada na płytkę półprzepuszczalną AB . Wiązka odbita od niej pada na zwierciadło Z_1 , po odbiciu od którego częściowo dostaje się do fotodetektora. Wiązka światła przepuszczona przez płytkę AB odbija się od zwierciadła Z_2 i również częściowo dociera do fotodetektora, interferując z pierwszą wiązką. Jedno ze zwierciadeł (Z_2) jest przesuwane jednostajnie. Obliczenie transformaty Fouriera sygnału z fotodetektora pozwoli znaleźć widmo tego światła.

Gdy na wejście pada fala monochromatyczna o długości λ , fotodetektor zarejestruje maksimum sygnału, gdy różnica dróg optycznych w poszczególnych ramionach będzie równa $|Z_1 - Z_2| = 2k\lambda$. Przy jednostajnym przemieszczaniu zwierciadłem Z_2 sygnał będzie pojedynczą sinusoidą. Transformata Fouriera tego sygnału będzie pojedynczym pikiem, którego częstość odpowiada częstości światła padającego. Gdy światło wejściowe zawiera wiele długości fali, sygnał będzie odpowiednio bardziej złożony.



Rys. V.14. Schemat spektrometru Fouriera oraz interferogramy i widma: a) światła monochromatycznego, b) światła o pewnym ustalonym rozkładzie widmowym

Spektrometry Fouriera stosuje się przede wszystkim dla fal widzialnych i podczerwieni ($\lambda > 0,4 \mu\text{m}$). Rozpowszechnienie się tych urządzeń w laboratoriach badawczych było możliwe przede wszystkim dzięki postępowi w elektronice i zastosowaniu wydajnych procesorów umożliwiających skuteczną i szybką realizację transformaty Fouriera otrzymywanych przebiegów.