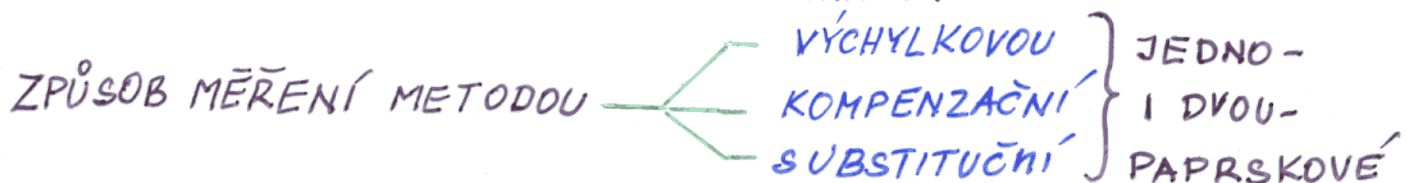
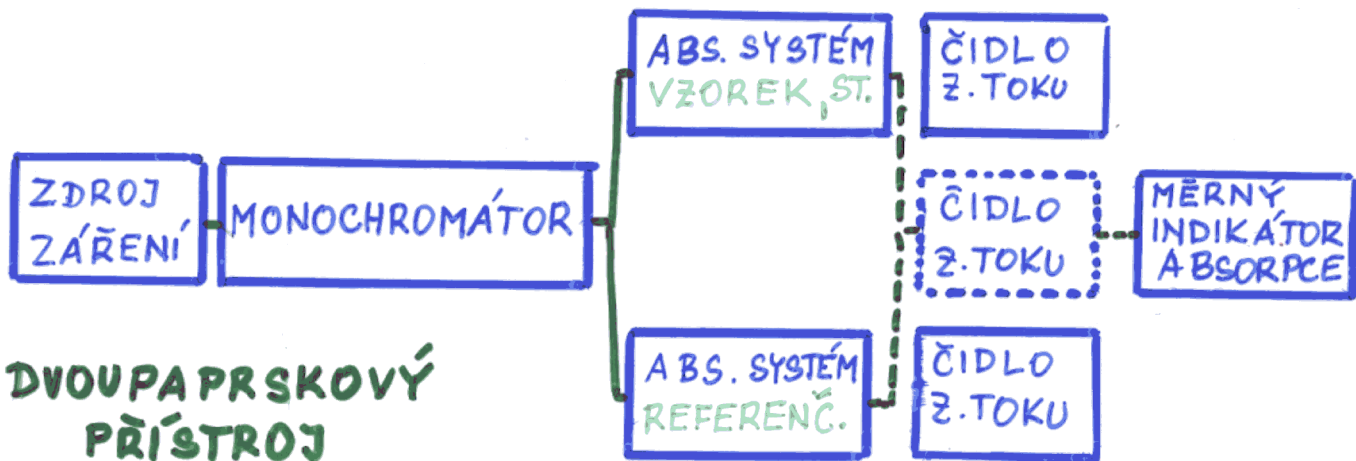
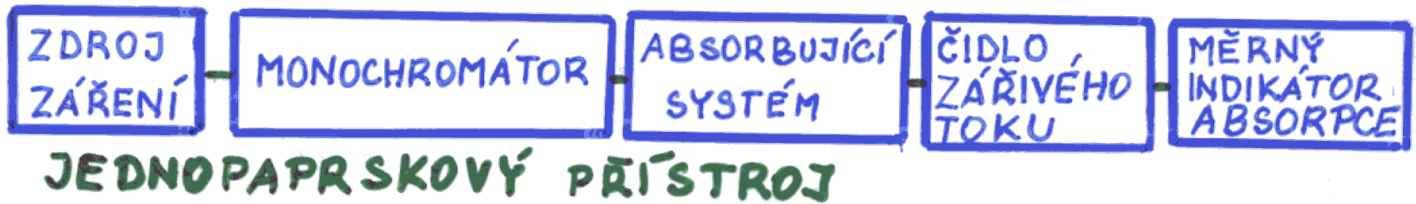


INSTRUMENTACE PRO SPEKTROSKOPII V UV A VIS OBLASTI

40

Principiální schema přístroje pro UV-VIS spektroskopii:



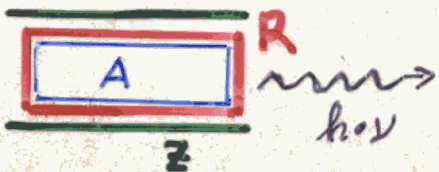
ZÁKLADNÍ PRVKY PŘÍSTROJŮ

41

ZDROJE ZÁŘENÍ, MONOCHROMÁTORY A FILTRY, KYVETY A ROZPOUŠTĚDLA,
ČIDLA ZÁŘENÍ, ZAŘÍZENÍ PRO MĚRITELNÉ ZESLABOVÁNÍ ZÁŘIVÉHO TOKU,
POMOCNÁ OPTIKA

ZDROJE ZÁŘENÍ

- * Vodíková Lampa: spojité spektrum 200-375 nm
 $U=80-100V$, $I=1,3A$, oblouk, křemen. okénko
- * Deuteriová Lampa: spojité spektrum od 160 nm
3x vyšší intenzita než H-lampa
- * Xenonová výbojka: spojité spektrum UV-VIS, pouze několik čar,
 $U=20-50V$, $I=3-200A$, zapálení v f 10-50 kV,
oblouk-xenon v křemenné baňce
- * Rtuťová Lampa: čárový zdroj, kalibrace spektrofotometrů
čáry: VIS: 404,7 nm; 435,8 nm; 546,1 nm; 577,8 nm
UV: 365,0 nm; 334,2 nm; 302,2 nm; 253,6 nm
- * Spektrální lampy: výbojky s oxidovými elektrodami,
intenzivní čárová spektra (jako Hg-lampa)
- * Wolframová lampa: spojité spektrum VIS-NIR: 350-1300 nm
citlivá na napětí: emise $\sim U^3 - U^4$ (změna
spektr. charakteristiky), max. emise pro
barevnou teplotu vlákna 2600-3000 K
rel. rozložení energie \sim černému tělesu
halogen (Br, J) halogenid wolframu
- * LASER: Light Amplification by Stimulated Emission
Radiation: - aktivní prostředí
- rezonátor
- zdroj pro čerpání energie
do aktivního prostředí

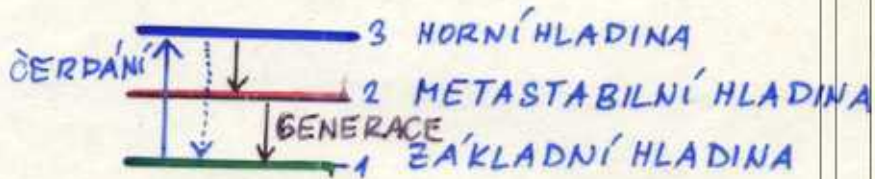


42

Stimulovaná emise = foton při interakci s atomem (molekulou) způsobí přechod at. (mol.) do základ. stavu => vyždí se 2. foton (stejně λ , směr, fáz. => časová a prostorová koherence)



podmínky S.E: INVERZNÍ POPULACE $N_2/N_1 = 1$
 x BOLTZMANN. ZÁKON.



TRÍHLADINOVÝ SYSTÉM

DOBA ŽIVOTA: $\tau_{21} \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}$ (METASTAB.)
 $\tau_{32} \sim 10^{-8} \text{ s}$

REZONÁTOR - mnohonásobný odraz záření (dutina) a interference. FABRY-PERROT.

INTERFEROMETR - dvě zrcadla (jedno polopropustné), nebo zrcadlo + rot. hranol, zrcadlo + mřížka, $DĚLKA = (\lambda/2) * n$

=> charakter záření: fluorescenční spektrum

- MONOCHROMATICKÉ
- KOHERENTNÍ 1J - 20J
- INTENZIVNÍ

Pulsní režim: \rightarrow čerpací mechanismus
 \rightarrow režim rezonátoru

Pulsy $10^{-7} - 10^{-12} \text{ s}$, 10^9 W/cm^2 - hustota

výkony $\sim 50 \text{ MW}$ (nanosekundy)

Q-SWITCH - KLÍČOVANÉ LASERY

ZKŘÍŽENÉ POLARIZÁTORY - periodické

stáčení polariz. světla - propouštění

ČERPÁNÍ

- x el. výboj. v plynech
- x přenos excit. energ. laserem
- x blesk. světlem
- x kont. zdrojem (Xe)
- x elektrony (svazek)
- x chem. energie

DRUHÝ LASERŮ

Rubín ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$)

Nd: sklo

Nd: YAG (Y-Al-granát)

Sm: CaF_2

He-Ne

Banvivové lasery

Pro MAS v UV-VIS: BARVIVOVÉ LASERY

43

Kyvetka s barvivem v roztoku mezi reflekt. mřížku a polopropustné zrcadlo - výstup. Ladění = větší počet barviv (kumariny, Rhodaminy, Kresyl. violet, fluoresceiny): 358 - 641 nm. Čerpadlo: N₂, Nd: YAG laser

MONOCHROMÁTORY A FILTRY

FILTRY: křivka propustnosti $T = f(\lambda)$, pološířka $\Delta\lambda$ pro $T_{\max} 12$, $\Delta\lambda$ pro $T_{\max} 10$. Vymezuje sp. šíři pouštěného záření. Výsledný vliv na zářivý tok:

- emisní spektrum zdroje
- křivka propustnosti filtru
- křivka citlivosti (spektrální charakt.) detektoru

Integrovaná propustnost filtru $\odot = T_{\max} \cdot \Delta\lambda$

$$T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0 \cdot 10^{-A\lambda} \cdot S_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0 S_{\lambda} d\lambda}$$

S_{λ} - citlivost detektoru

Barevné absorpční filtry:

- a) pevné: - skla vybarvená oxidy kovů
- skla s vrstvou želatiny s org. barvivem

Pološířka ($\Delta\lambda$ při $T_{\max} 12$) 20 - 80 nm

- b) kapalné: květy s roztoky: CuSO₄ · 5H₂O, CuCl₂ · 5H₂O, CoSO₄ · 7H₂O, KMnO₄, malachitová zelen, kys. pikrová, voda = tepelný filtr,
⊙ NaNO₂, KNO₂, propouští VIS, abs. UV

Interferenční filtry:

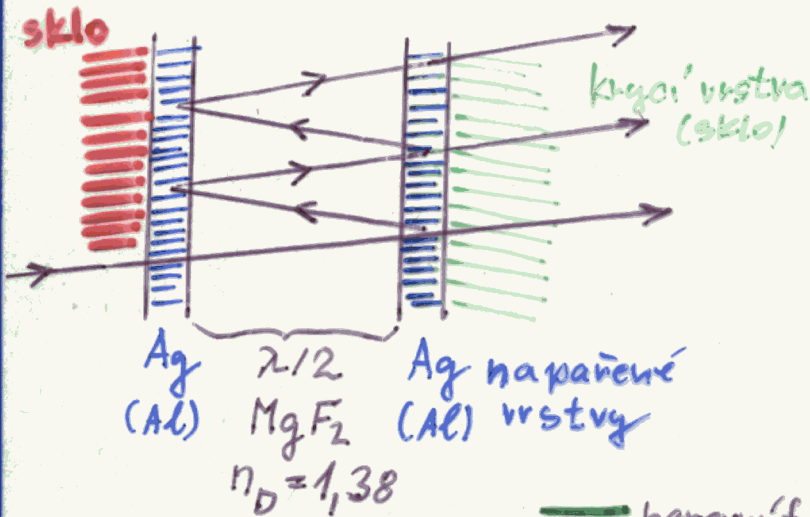
44

Princip: Interference záření při mnohonásobném odraze mezi dvěma polopropustnými odrazovými plochami, které ohraničují dielektrikum o vysokém indexu lomu.

Maxima propustnosti - interferenční podmínka

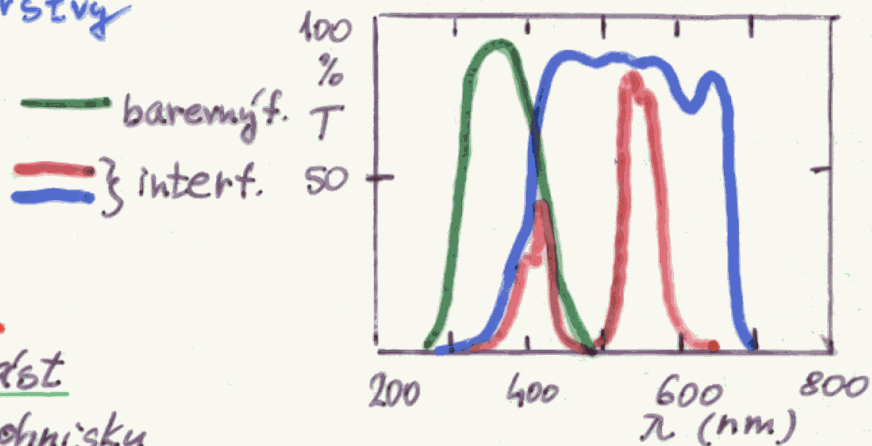
$$m \cdot \lambda_{\max} = 2d \cdot n \cdot \sin \vartheta \quad \sin \vartheta = 1, \vartheta = 90^\circ$$

$$\Delta \lambda \approx 8 \text{ nm}, T = 60-90\%$$



Interfer. filtry:

- jednoduché
- posuvné (klinovitá vrstva dief. \Rightarrow roste λ)
- pásové (5-25 vrstev) střídání malého a velkého indexu lomu mezi metaliz. vrstvami

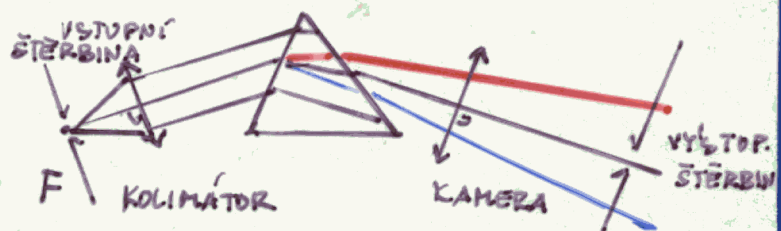


MONOCHROMÁTORY

a) Kolimačtorová část
(vstupní štěrbinu v ohnisku objektivu kolimačtoru)

b) dispersní systém
1) mřížka na odraz
2) hranol

c) kamerová část - kamerový objektiv snímá vstoupující monochromatické svazky \Rightarrow monochromatický obraz vstupní štěrbinu



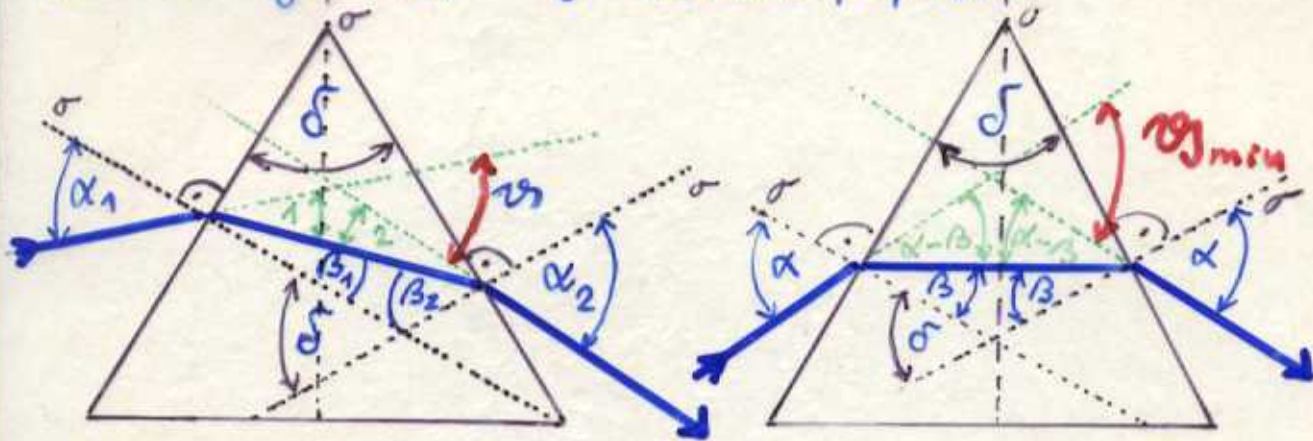
1) HRANOLOVÉ PŘÍSTROJE

SNELL

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_2} = m_{12} = \frac{n_2}{n_1}$$

δ = lámavý úhel η = deviace paprsků

45



- α_1 - úhel dopadu (vzduch - hranol)
- β_1 - úhel lomu (vzduch - hranol)
- β_2 - úhel dopadu (hranol - vzduch)
- α_2 - úhel lomu (hranol - vzduch)
- $\delta_1 = \alpha_1 - \beta_1$ $\delta_2 = \alpha_2 - \beta_2$

MINIMÁLNÍ DEVIACE

$$\sin \frac{\delta + \eta}{2} = m \cdot \sin \frac{\delta}{2}$$

NEJKVALITNĚJŠÍ OBRAZ
VSTUPNÍ ŠTĚRBINY
NEJVĚTŠÍ ROZLIŠOVACÍ
SCHOPNOST

- SPEKTRÁLNÍ PŘÍSTROJ:
- 1) Lineární disperze, úhlová disperze
 - 2) Rozlišovací schopnost
 - 3) Světelnost

ad 1) $\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)$ = charakteristická disperze materiálu

$(d\eta/d\lambda)$ = úhlová disperze hranolu (úhel mezi paprsky 2 vlnových délek, $\Delta\lambda \sim d\lambda = 0,1 \text{ nm}$)

$$\frac{d\eta}{d\lambda} = \frac{2}{m} \cdot \left(\frac{dm}{d\lambda}\right) \cdot \operatorname{tg} \left(\frac{\delta + \eta}{2}\right) = \frac{2 \sin(\delta/2)}{(1 - m^2 \sin^2(\delta/2))^{1/2}} \cdot \left(\frac{dm}{d\lambda}\right)$$

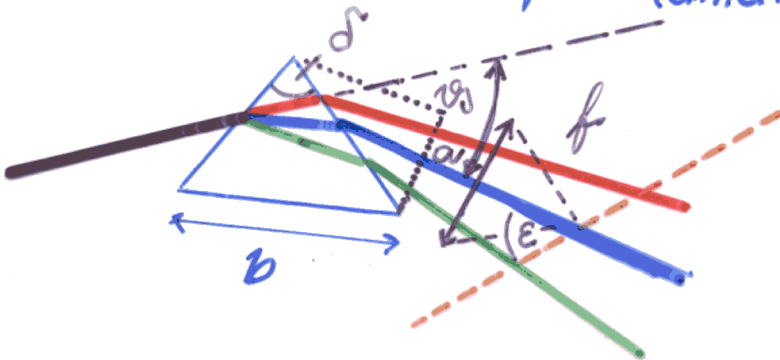
$$\frac{\Delta\eta}{\Delta\lambda} = \frac{2 \sin(\delta/2)}{(1 - m^2 \sin^2(\delta/2))^{1/2}} \cdot \left(\frac{\Delta m}{\Delta\lambda}\right)$$

Reciproká lineární disperze

$$\left(\frac{d\lambda}{dL}\right) = \frac{\sin \epsilon}{f \cdot \left(\frac{dn_g}{d\lambda}\right)} \quad \left[\frac{\text{nm}}{\text{mm}}\right]$$

$$\text{nebo } \left(\frac{d\lambda}{dL}\right) = \frac{m}{2} \cdot \frac{\sin \epsilon}{f} \cdot \frac{1}{(dn/d\lambda)} \cdot \text{tg} \frac{\delta + \epsilon_g}{2}$$

46

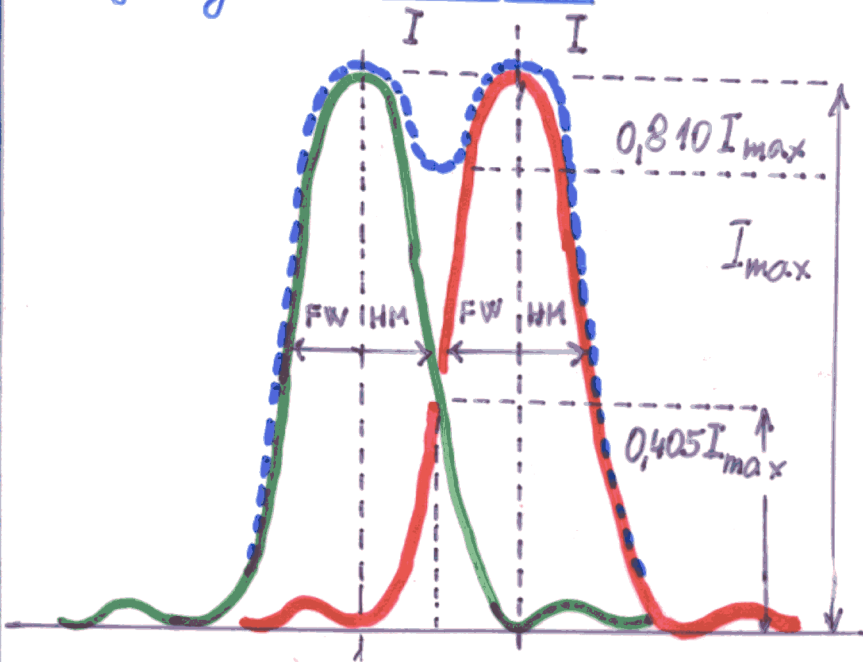


co nejmenší $\left(\frac{d\lambda}{dL}\right) \Rightarrow$
tím lepší rozlišení

$\epsilon = 90^\circ$, $n = f(\lambda)$ -
hy perbolická závislost

a d 2) rozlišovací schopnost $(\lambda / \Delta\lambda)$

Rayleighovo kritérium



$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)/2}{\lambda_1 - \lambda_2} = R$$

$$R = b \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

b - základna hranolu

$$R = a \cdot \left(\frac{dn_g}{d\lambda}\right)$$

a - průmět disp. členu
kolmo ke směru paprsku

Materiál hranolu: požadované vlastnosti:

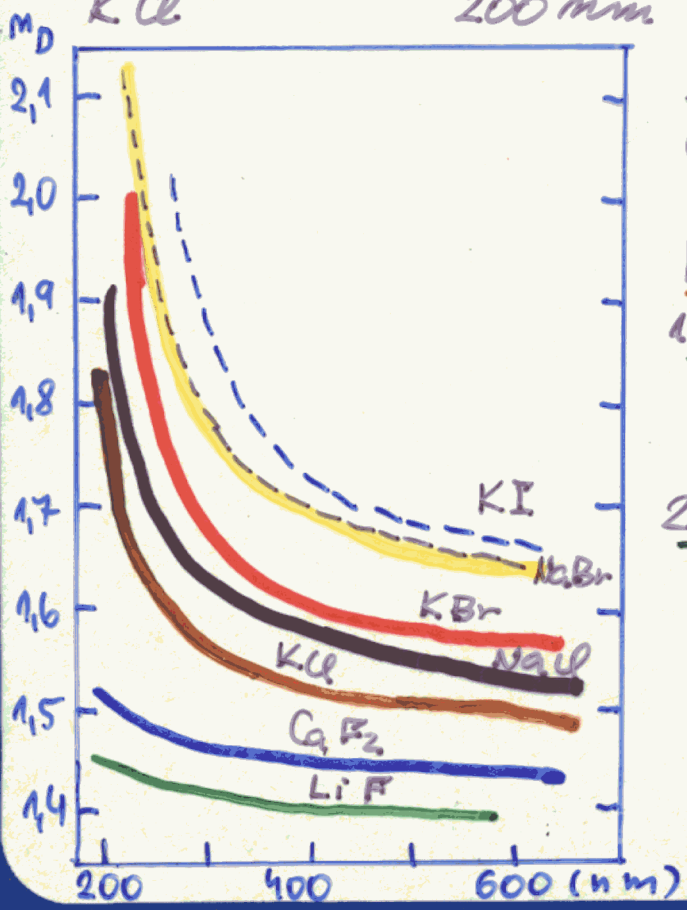
- * propustnost pro záření v široké oblasti spektra
- * isotropní, homogenní,
- * odolný vůči vlivům atmosféry

- * Opracovatelný do vysokého lesku
- * (dn/d2) málo závislé na teplotě

Tuhé látky: / krystalické (křemen, kašivec, halit)
 \ amorfni (sklo, tavěný křemen)

Kapaliny: (duté hrandy + H₂O, CS₂, c1ccc2c(c1)oc3ccccc3o2 Br)

Krystal	Propustnost	n
KI	250 nm - 31 μm	1,6634
KBr	210 nm - 28 μm	1,5581
LiF	120 nm - 7 μm	1,39177
CaF ₂	120 nm - 9 μm	1,43385
SiO ₂ (křemen)	185 nm - 3,5 μm	{ 1,54426 - krystal 1,45848 - tavěný }
NaCl	200 nm - 17 μm	1,54431
KCl	200 nm - 21 μm	1,49038



skla - 360 nm - 2,2 μm
 UV skla od 300 nm

Krystalický křemen:

- 1) Dvoilom X jedliný směr = optická osa křemene - jeden paprsek, v jiných směrech 2
- 2) rotační polarizace
 (kmitová rovina lineárně polarizovaného světla se stáčí => jako kdyby se šířilo světlo stejným směrem, ale dvěma různými rychlostmi => zdvoje ní obrazu i ve směru opt. osy)

Křemen pravo- a levotočivý \Rightarrow kombinace hranolů

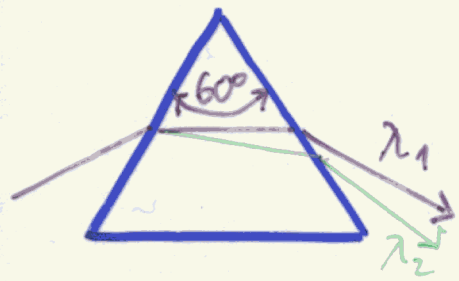
Coruho hranol : pravotočivý + levotočivý \Rightarrow eliminace efektů

48



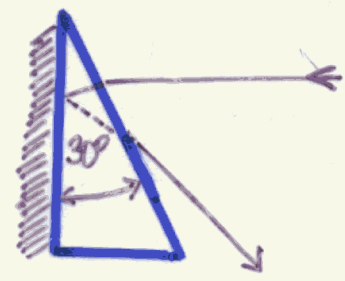
- kombinace optických částí:
- * objektiv kolimátoru \oplus křemen
- * objektiv kamery \ominus křemen

TYPY HRANOLŮ

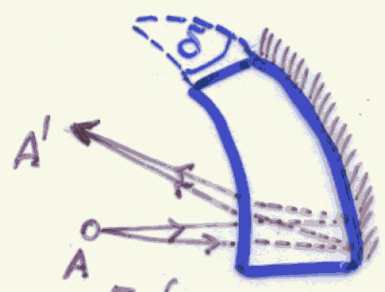


60° hranol

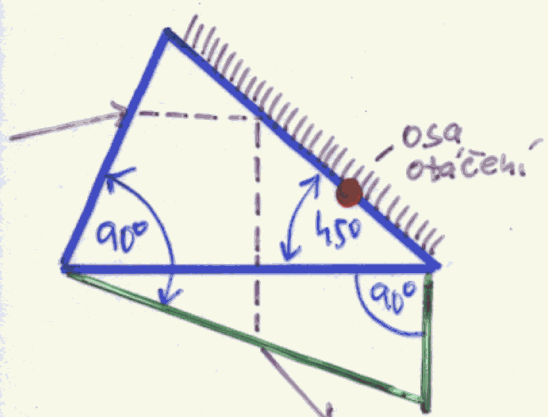
minimální deviace pro λ_1



Littrow

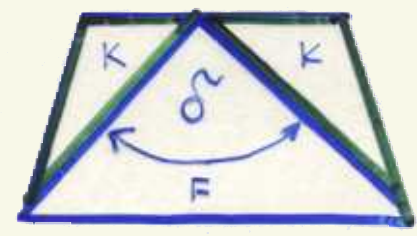


Féry



Broca - Pellin

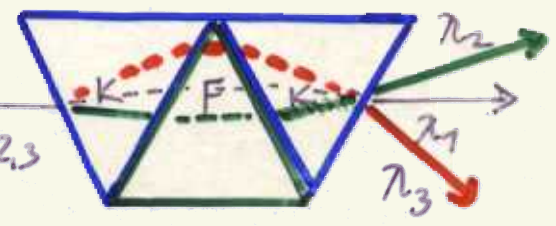
s konstantní deviací pro každé λ
vstupní a výst. paprsek $\perp 90^\circ$



Ruthefordův hranol

K - korunové sklo

F - flintové sklo



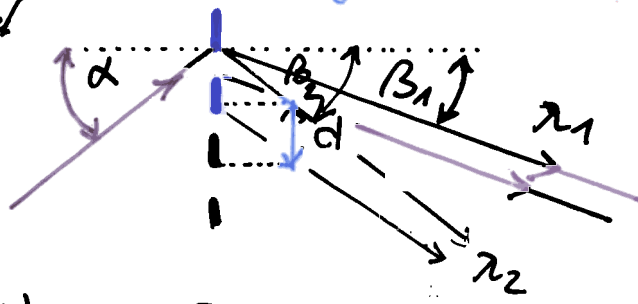
Amiciho přímohledný hranol

λ_1 - paprsek neodchylen

MŘÍŽKY

Disperze světla na základě ohybu (difrakce)

na průchoď
na odraz



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

α - úhel dopadu
 β - úhel difrakce
úhlová

n - počet vrypů/mm
 d - mřížková konstanta

Reciproká lin. disp. $\frac{d\lambda}{d\beta} = \frac{\cos \beta}{m \cdot f \cdot n}$

1) Disperze mřížky

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cdot \cos \beta}$$

(co největší)

Úhlová disperze je minimální pro $\beta \rightarrow 0$ - tj. pro paprsky málo odlišné od normály. =>
- úhlová vzdálenost dvou svazků konstantního $\Delta\lambda$ je konstantní. Úhlová disperze mřížky nezávisí na vlnové délce.

Rozdíly proti hranolu

- Spektrum
 - mřížka - lineární spektrum pro $\beta \rightarrow 0$
 - hranol - nelineární $\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d}$
- Odchylení λ
 - mřížka - nejvíce dlouhé vlny (červená)
 - hranol - nejvíce krátké vlny (modrá)

2)

Úhlová vzdálenost 2 sousedních spekter
 $m \cdot \lambda = d \cdot \sin \alpha$ (spektrum řádu m , $\beta = 0$)

$$(m+1)\lambda = d (\sin \alpha + \sin \beta)$$

$$\sin \beta = \frac{\lambda}{d}$$

úhlová vzdálenost

$\sin \beta = \frac{\lambda}{d}$ čím je mřížka hustší, tím je úhlová vzdálenost
dalšího řádu spektra větší. Max. $\beta = 90^\circ$

Podmínka vzniku spektra alespoň 1. řádu: 50

$\alpha = \beta = 90^\circ$ - krajní případ: $m \cdot \lambda = d(1+1) \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{m \lambda}{d} = 2$, prakticky $\alpha = \beta < 90^\circ \Rightarrow$

$\Rightarrow \frac{m \cdot \lambda}{d} < 2$ aby 1. řád byl celý, musí být alespoň
spektrum 2. řádu ve směru roviny mřížky
tj. $\alpha = \beta = 90^\circ$ a pro $m = 2 \Rightarrow d = \lambda$

Příklad: $\lambda = 800 \text{ nm} \Rightarrow d = 8 \times 10^{-7} \text{ m} \Rightarrow$ 1250 vrypů/m

3) Úhlová šířka spektra

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_1, \lambda_2 \quad m \cdot \lambda_1 = d \cdot \sin \alpha \\ \quad \quad \quad m \cdot \lambda_2 = d(\sin \alpha + \sin \beta) \end{array} \right\} \underline{\sin \alpha = \frac{m}{d}(\lambda_2 - \lambda_1)}$$

4) Rozlišovací schopnost mřížky

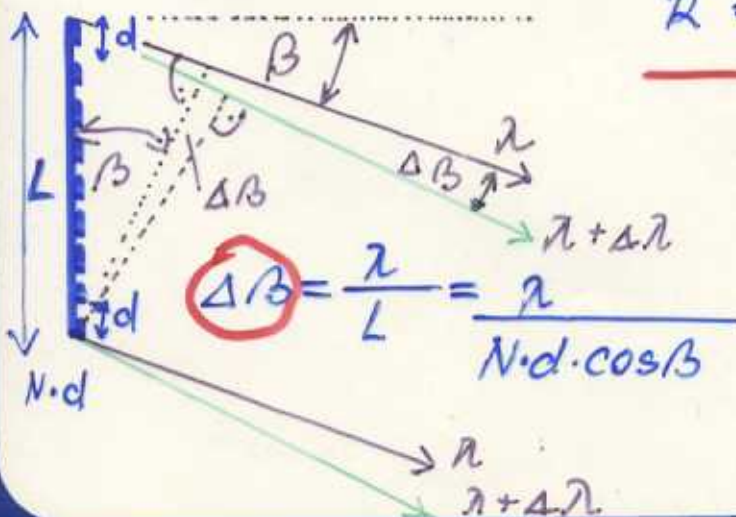
$R = \frac{\lambda}{\Delta \lambda}$ i $\Delta \lambda = \frac{\Delta \beta \cdot d \cdot \cos \beta}{m} \Rightarrow R = \frac{\lambda \cdot m}{\Delta \beta \cdot d \cdot \cos \beta} =$

$= \frac{\lambda \cdot m \cdot N \cdot d \cdot \cos \beta}{\lambda \cdot d \cdot \cos \beta} = \underline{N \cdot m}$

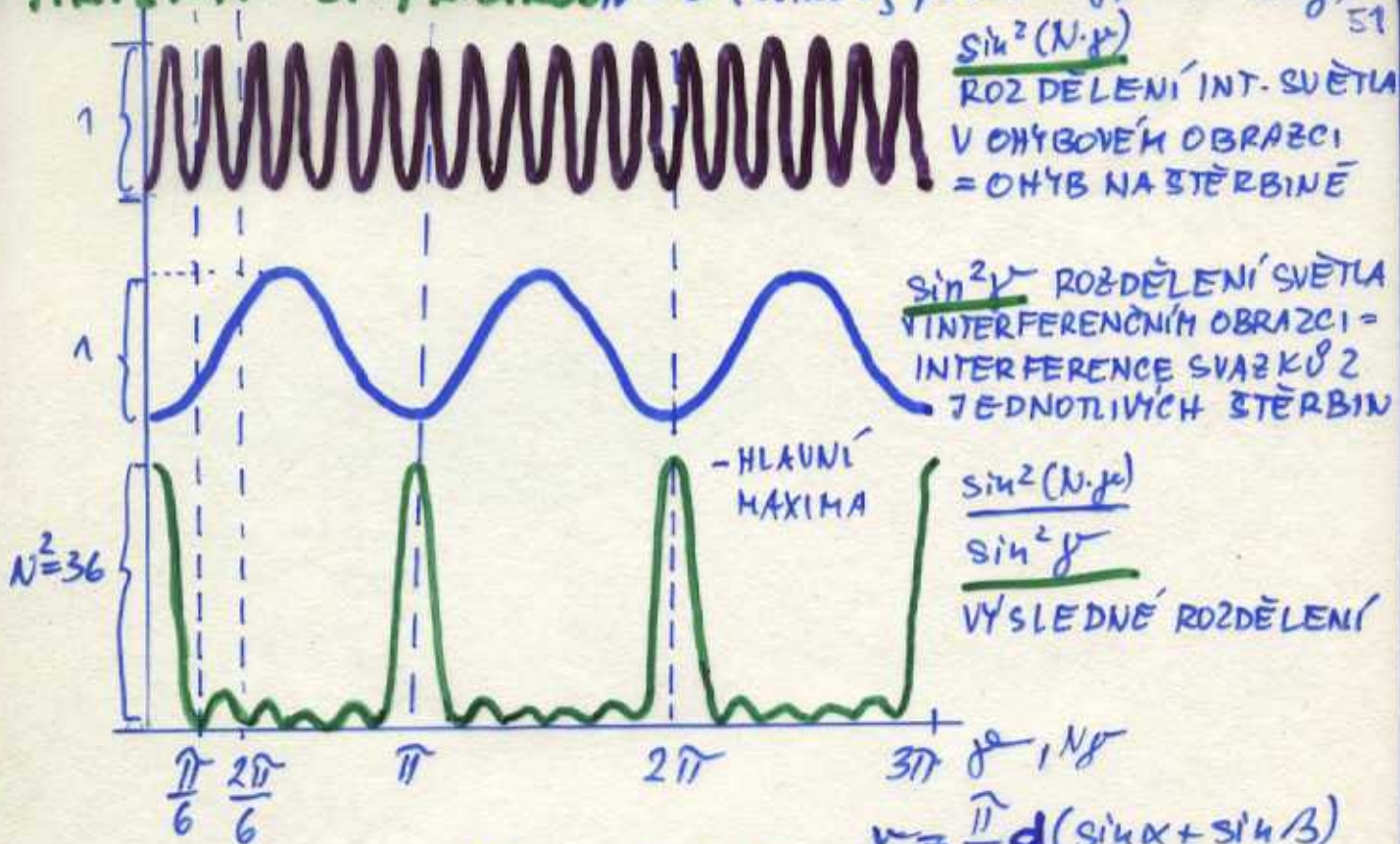
$R = \frac{\lambda}{\Delta \lambda} = N \cdot m$

$N = \frac{1}{m} \cdot \frac{\lambda}{\Delta \lambda}$

potřebný počet vrypů N
pro dosažení určité
rozlišovací schopnosti
při určitém řádu spektra



MŘÍŽKA + SP. PŘÍSTROJ $N = 6$ (celkový počet vrypů mřížky)



$$I = I_0 \cdot \frac{\sin^2 \epsilon}{\epsilon^2} \cdot \frac{\sin^2 N \cdot \gamma}{\sin^2 \gamma}$$

$$\gamma = \frac{\pi}{\lambda} d (\sin \alpha + \sin \beta)$$

$$\epsilon = \frac{\pi}{\lambda} s (\sin \alpha + \sin \beta)$$

d - šířka vrypů, s - šířka štěrbin

S rostoucím N roste strmost hlavních maxim, jejich velikost $\sim N^2$, sekundární maxima se stávají zanedbatelná!

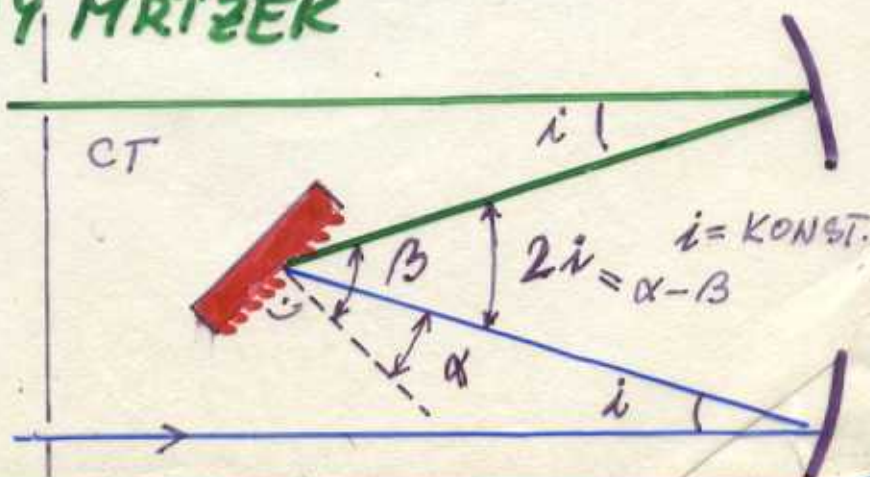
TYPY MŘÍŽEK

1) ROVINNÁ

MONOCHROMÁTORY

a) CZERNÝ - TURNER

b) EBERT (jedno velké zrcadlo)



Reciproká lineární disperse monochromátoru s rovinnou sítí mřížkou $\alpha - \beta = 2i = \text{konst.} \Rightarrow \beta = \arcsin\left(\frac{m \cdot m \cdot \lambda}{2 \cos i}\right) \pm i$

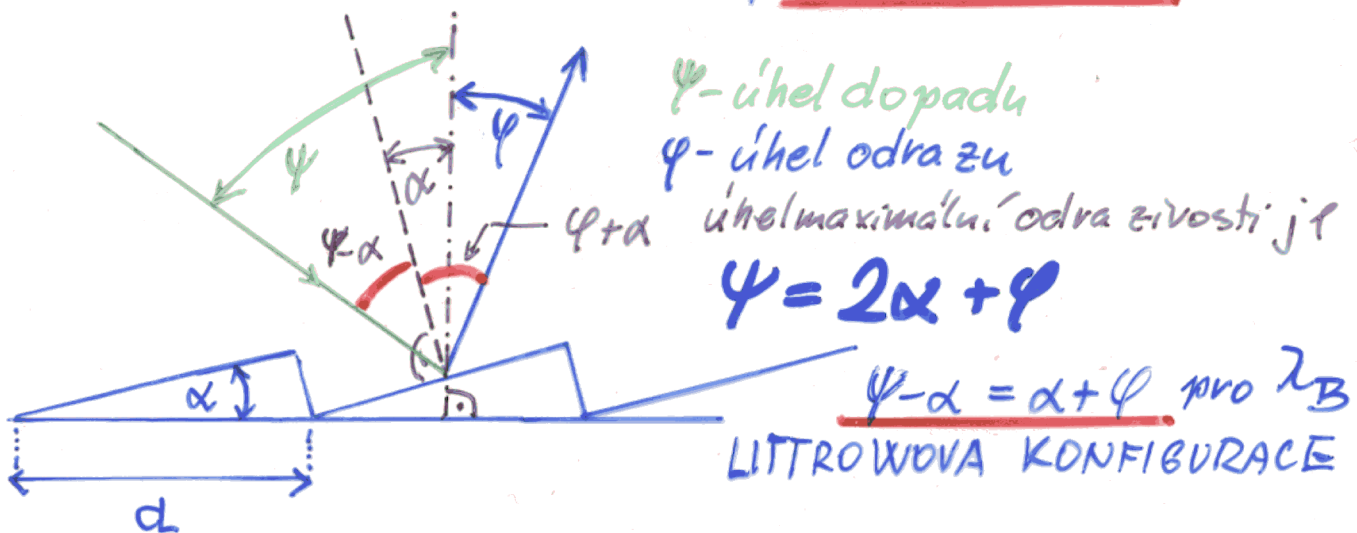
znaménka: \oplus ~ orientace mřížky ke vstupní šterbině ($\beta > \alpha$)

\ominus ~ orientace mřížky k výstupní šterbině ($\beta < \alpha$)

$$\frac{d\lambda}{d\lambda} = \frac{\cos \beta}{m \cdot m \cdot f}$$

m - řád spektra
 m - počet vrypů/mm
 f - ohnisková vzdálenost zobraz. zrcadla

MŘÍŽKA / RYTA V ROVINĚ (ENERGIE HLAVNĚ V 0-TÉM ŘÁDU)
 / PROFILOVÉ VRYPY \Rightarrow SOUSTŘEDĚNÍ ENERGIE DO URČ. ÚHLU (ODLESKOVÝ ÚHEL, BLAZE EFFECT)



$$2 \sin(\psi + \alpha) = 2 \sin(\psi - \alpha) = m \cdot m \cdot \lambda_B$$

λ_B - vlnová délka blaze-efektu

lze vypočítat pro daný řád, při jakém λ_B bude maximum energie.