

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

φαινόμενα

- απορρόφηση
- φθορισμός
- φωσφορισμός
- σκέδαση
- εκπομπή
- χημειοφωταύγεια

Εκπομπή

Εκπεμπόμενη ακτινοβολία, P_e

$$P_e = k c \quad \text{Ατομική εκπομπή}$$

Φωταύγεια

Φωταυγάζουσα ακτινοβολία, P_l

$$P_l = k c \quad \text{Ατομικός και μοριακός} \\ \text{φθορισμός, φωσφορισμός και} \\ \text{χημειοφωταύγεια}$$

Σκέδαση

Σκεδαζόμενη ακτινοβολία, P_{sc}

$$P_{sc} = k c \quad \text{Σκέδαση Raman, Θολωσιμετρία,} \\ \text{νεφελομετρία}$$

Απορρόφηση

Εισερχόμενη ακτινοβολία P_0

Διερχόμενη ακτινοβολία P

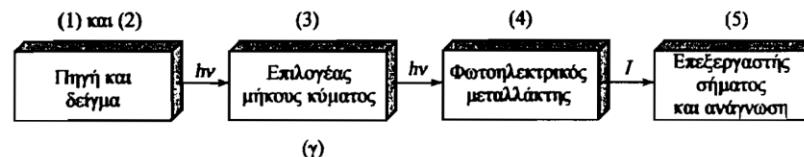
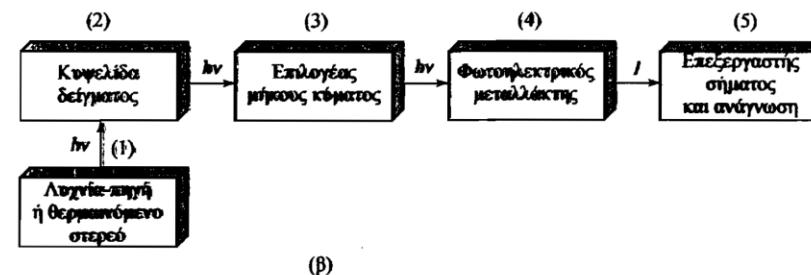
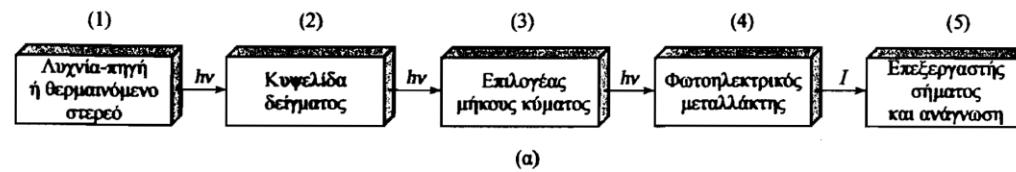
$$-\log(P/P_0) = k c \quad \text{Ατομική και μοριακή} \\ \text{απορρόφηση}$$

‘Ενα τυπικό όργανο «δύναται» να περιέχει:

- μια σταθερή πηγή ακτινοβολίας
 - ένα οπτικά διαφανές δοχείο (δείγμα)
 - μια μονάδα για απομόνωση περιορισμένης περιοχής του προς μέτρηση φάσματος
 - έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας

μετατρέπει την ακτινοβολούμενη ενέργεια σε εύχρηστο αναλυτικό σήμα (συνήθως ηλεκτρικό)

- μια μονάδα επεξεργασίας και ανάγνωσης του σήματος



Σχηματική διάταξη διαφόρων τύπων οργάνων οππικής φασματοσκοπίας:

ΠΗΓΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Απαραίτητη προϋπόθεση:

δέσμη ακτινοβολίας με αρκετή ισχύ

ισχύς ακτινοβολίας \approx (τάση τροφοδοσίας της πηγής)ⁿ

- σταθεροποιημένα τροφοδοτικά
- όργανα “διπλής δέσμης”

αναλυτική παράμετρος:

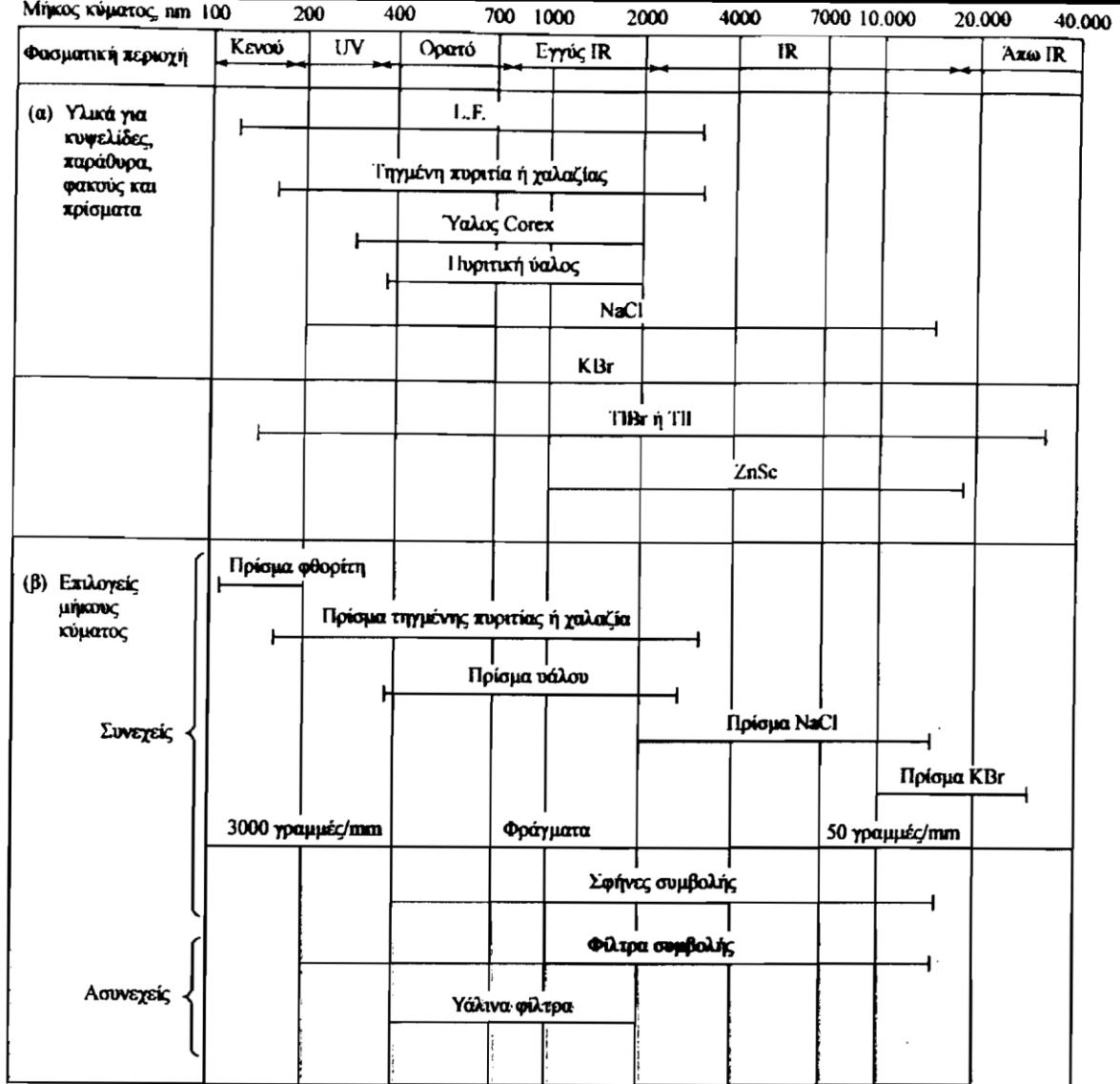
λόγος του σήματος του δείγματος προς το σήμα της
πηγής απουσία του δείγματος

συνεχείς πηγές (continuum sources)

εκπομπή ακτινοβολίας με ένταση που μεταβάλλεται
κατά τρόπο συνεχή με το μήκος κύματος

πηγές γραμμών (line sources)

εκπομπή γραμμών ή ζωνών ακτινοβολίας σε περιοχή
μήκους κύματος



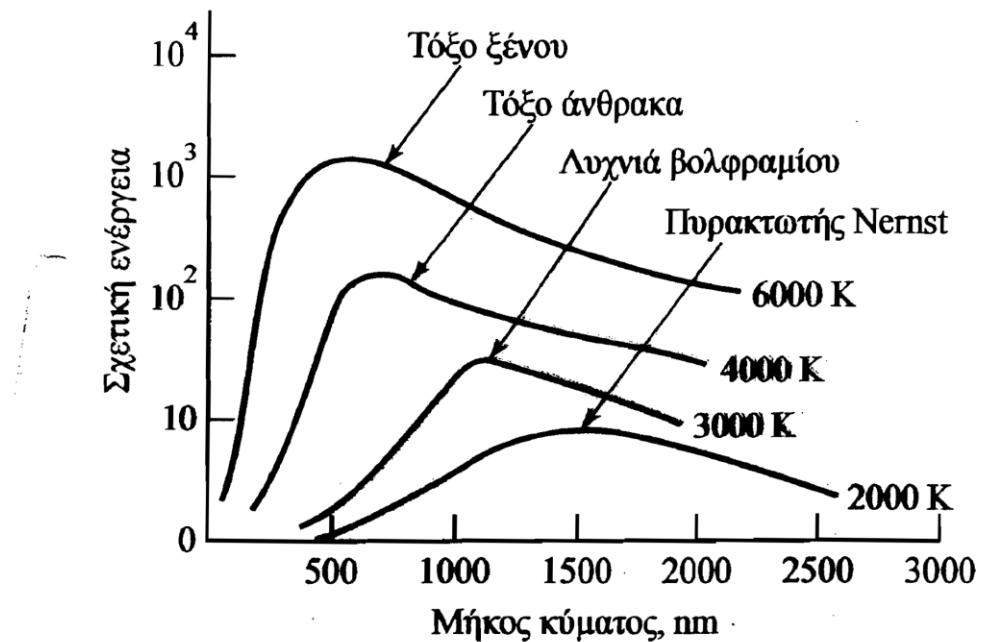
(α) Υλικά κατασκευής οπτικών τμημάτων οργάνων

(β) Υλικά επιλογέων μήκους κύματος φασματοσκοπικών οργάνων*

Συνεχείς πηγές

- φασματοσκοπία απορρόφησης
- φασματοσκοπία φθορισμού

Πυράκτωση στερεού σώματος - θερμική ακτινοβολία ακτινοβολία μέλανος σώματος (blackbody radiation)



Ακτινοβολία μέλανος σώματος*

Λυχνίες νήματος βιολφραμίου

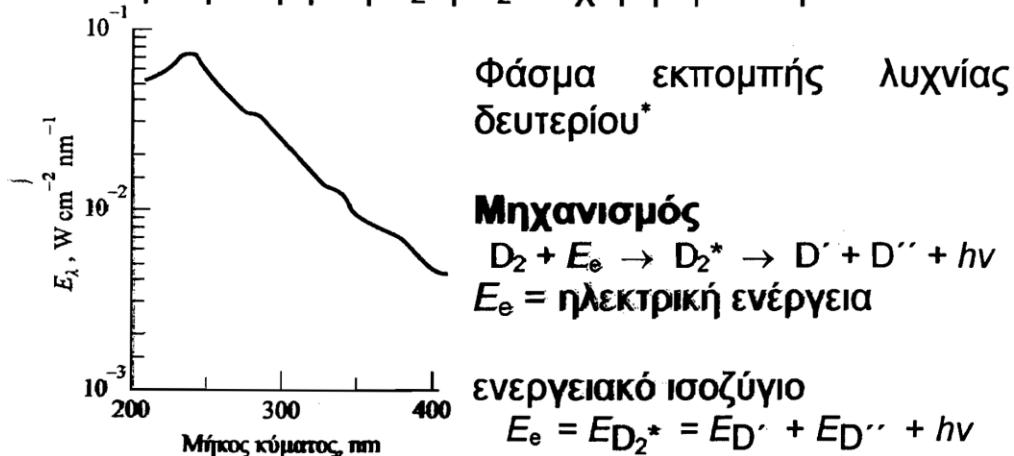
- ορατή και εγγύς-υπέρυθρη ακτινοβολία
- 2870 K - 350 ως 2500 nm

Λυχνίες βιολφραμίου/αλογόνου σε χαλαζία

- 3500 K - υπεριώδης ακτινοβολία
- σχηματισμός πτητικού Wl_2

Λυχνίες δευτερίου και υδρογόνου

Ηλεκτρική διέγερση D_2 ή H_2 σε χαμηλή πίεση

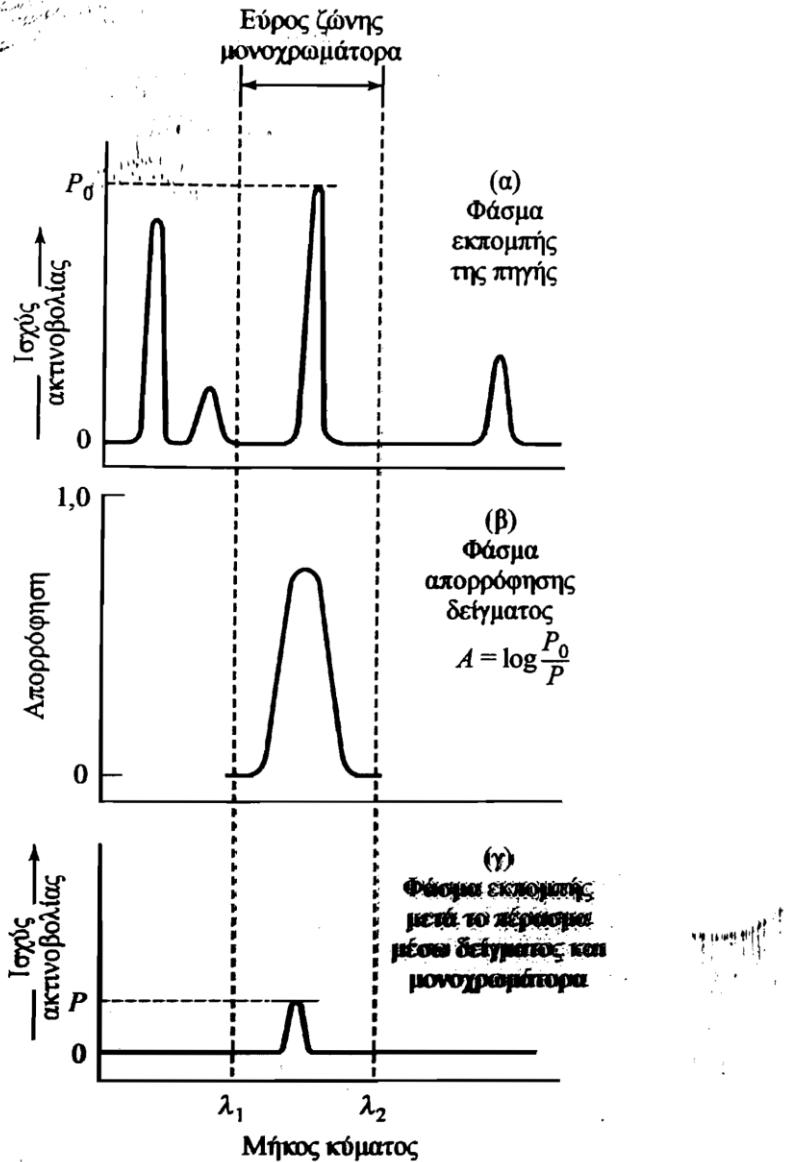


Λυχνία τόξου ξένου

- διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος σε ατμόσφαιρα ξένου
- 200 - 1000 nm ($\lambda_{max} = 500$ nm)

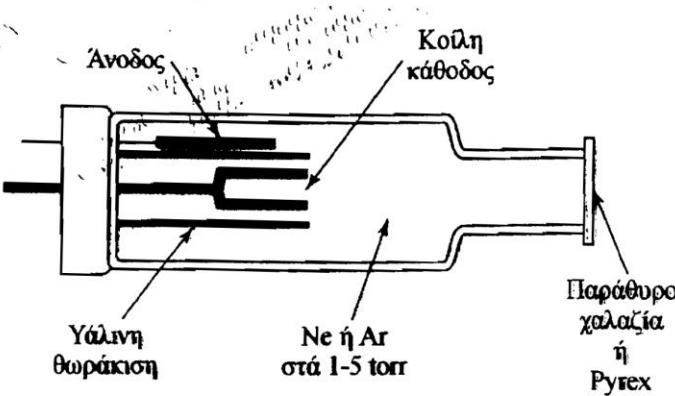
Πηγές γραμμών

- φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης
 - φασματοσκοπία ατομικής και μοριακής φθορισμομετρίας
 - φασματοσκοπία Raman
 - διαθλασιμετρία
 - πολωσιμετρία
-
- λυχνίες ατμών υδραργύρου και νατρίου
 - λυχνίες κοίλης καθόδου
 - λυχνίες εκκενώσεων χωρίς ηλεκτρόδια

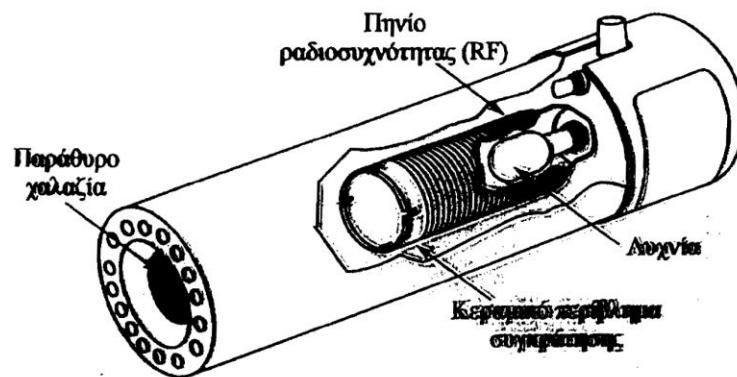


Απορρόφηση γραμμής συντονισμού από άτομα*

Λυχνίες κοίλης καθόδου (hollow cathode lamp, HCL)



Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (electrodeless discharge lamps, EDLs)



- αδρανές αέριο (Ar) σε πίεση λίγων torr και μικρή ποσότητα του μετάλλου (ή άλατός του)
- ισχυρά πεδία ραδιοσυχνοτήτων ή ακτινοβολία μικροκυμάτων

ΕΠΙΛΟΓΕΙΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

Νόμος του Beer

$$A = \varepsilon bc$$

μονοχρωματική ακτινοβολία

c mol/L

b cm

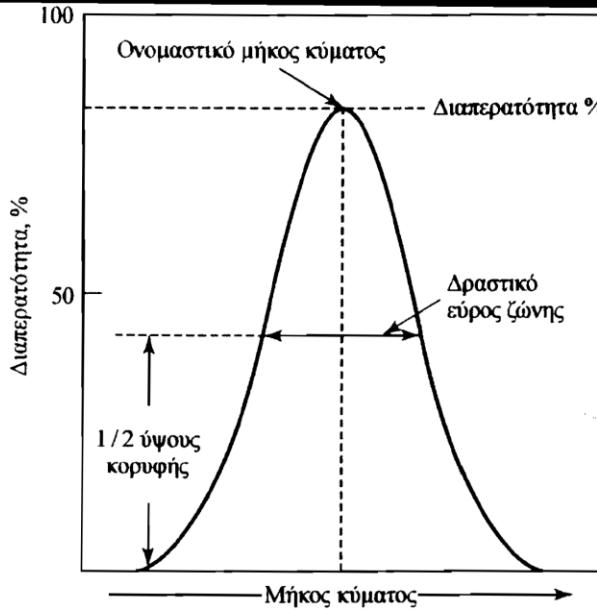
ε γραμμομοριακή απορροφητικότητα

(molar absorptivity) L mol⁻¹ cm⁻¹

γραμμικότητα μεταξύ του οπτικού
αναλυτικού σήματος και της συγκέντρωσης

μονοχρωματική ακτινοβολία ?

στενή και συνεχή ομάδα μηκών κύματος
ζώνη ή ταινία (band)

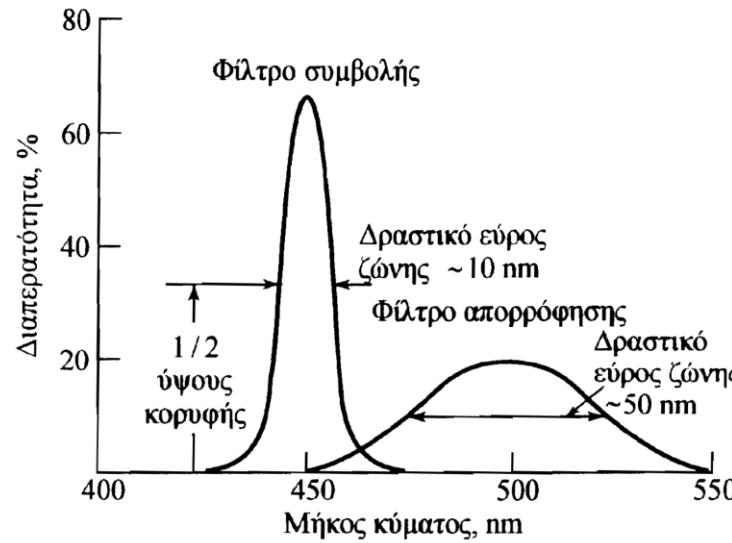


Φασματική ζώνη ακτινοβολίας εξόδου
από έναν τυπικό επιλογέα μήκους κύματος*

δραστικό (ή αποτελεσματικό) εύρος ζώνης (effective bandwidth)

- φίλτρα
- μονοχρωμάτορες

Φίλτρα απορρόφησης



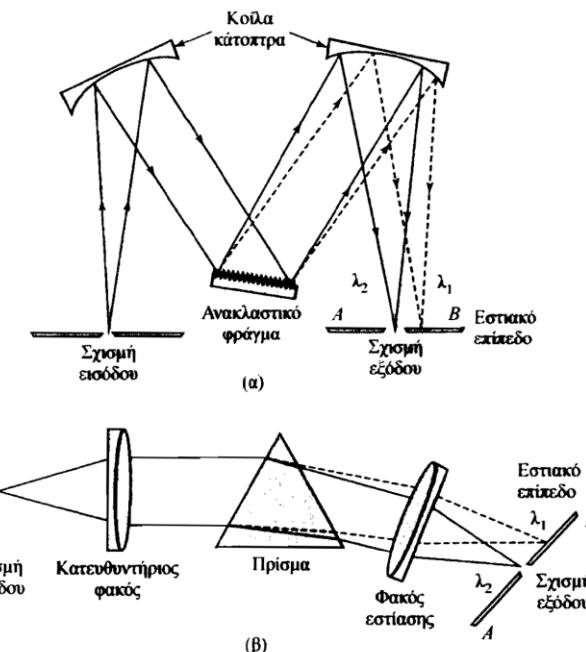
Δραστικό εύρος ζώνης για δύο τύπους φίλτρων*

1. απορρόφηση συγκεκριμένων περιοχών του φάσματος
2. δραστικό εύρος ζώνης 30 - 250 nm

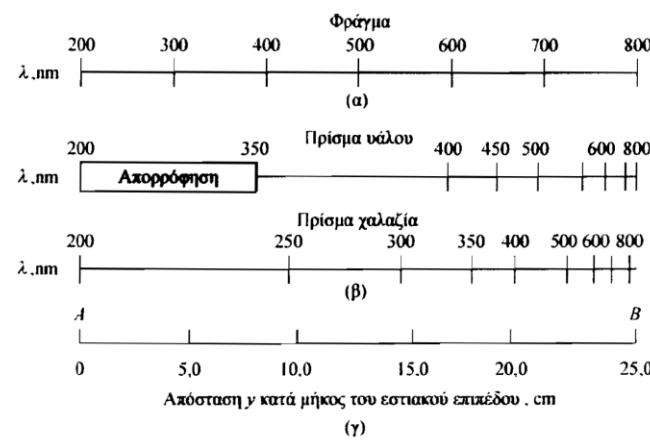
Σάρωση φάσματος??

Μονοχρωμάτορες

- σχισμή εισόδου
- φακό ή κάτοπτρο
- πρίσμα ή φράγμα
- εστίαση στο εσπιακό επίπεδο (focal plane)
- σχισμή εξόδου



(α) Μονοχρωμάτορας φράγματος (Czerny-Turner)
(β) μονοχρωμάτορες πρίσματος Bunsen*
 $(\lambda_1 > \lambda_2)$

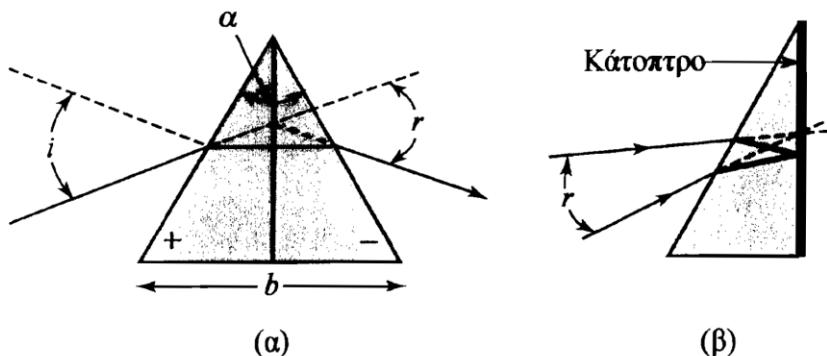


Ανάλυση του φωτός για τρεις τύπους μονοχρωματόρων*

γραμμική διασπορά

μη γραμμική διασπορά

Μονοχρωμάτορες πρίσματος



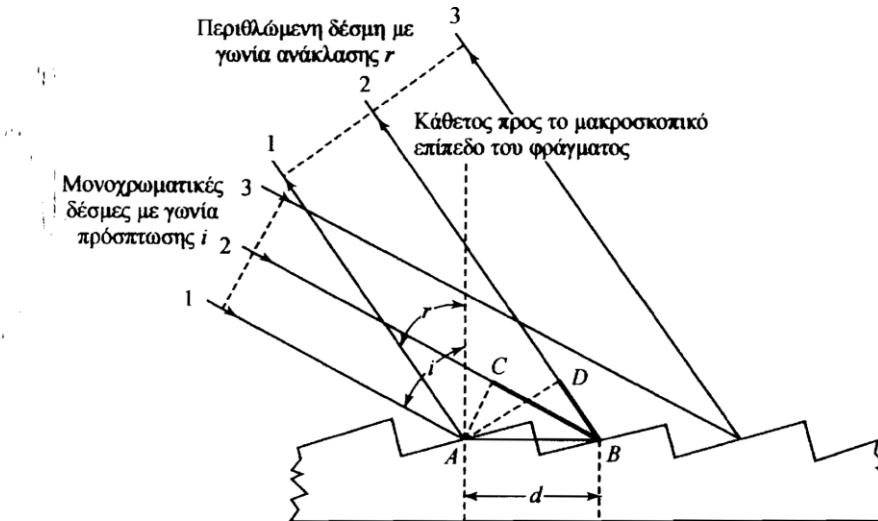
Διασπορά ακτινοβολίας με πρίσμα
(a) Τύπος χαλαζία Corgn και (b) Τύπος Littrow*

Μονοχρωμάτορες φράγματος

διαπερατό φράγμα (transmission grating)

ανακλαστικού φράγματος (reflection grating)

υπεριώδης και ορατή περιοχή 300 - 2000 χαραγές/mm (1200 – 1400)
υπέρυθρη περιοχή 10 - 200 χαραγές/mm



Μηχανισμοί περίθλασης σε φράγμα τύπου echelle*

n = τάξη περίθλασης (diffraction order)

d = σταθερά του φράγματος (απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών χαραγών)

$$n\lambda = d (\sin i + \sin r)$$

Κοίλα φράγματα (concave gratings)

Ολογραφικά φράγματα

Χαρακτηριστικά ποιότητος των μονοχρωματόρων φραγμάτων

- καθαρότητα της ακτινοβολίας
- ικανότητα διακρίσεως παρακείμενων μηκών κύματος
- ικανότητα συλλογής ισχύος ακτινοβολίας
- εύρος της φασματικής ζώνης

Φασματική καθαρότητα

- μηχανικές ατέλειες
- σωματίδια σκόνης

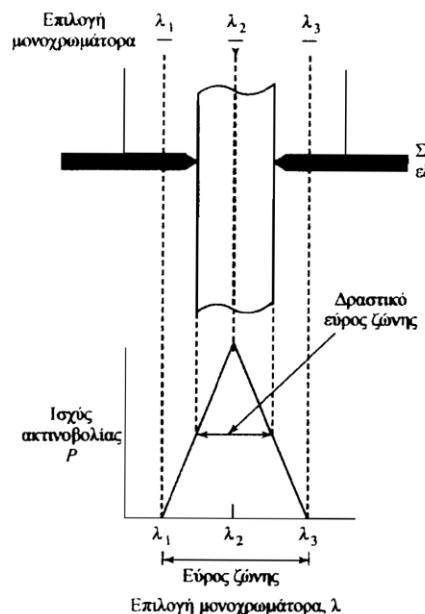
παράσιτη ακτινοβολία (stray radiation)

κάλυψη εσωτερικών τοιχωμάτων με μαύρο χρώμα

Οι σχισμές (slits) ενός μονοχρωμάτορα

σχισμές (slits)

Επίδραση εύρους σχισμής στη διακριτική ικανότητα



Φωτισμός μιας σχισμής εξόδου με μονοχρωματική ακτινοβολία λ_2 για διάφορες θέσεις του μονοχρωμάτορα*

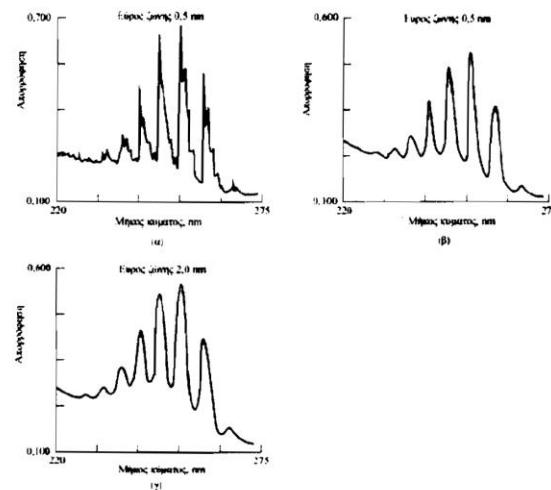
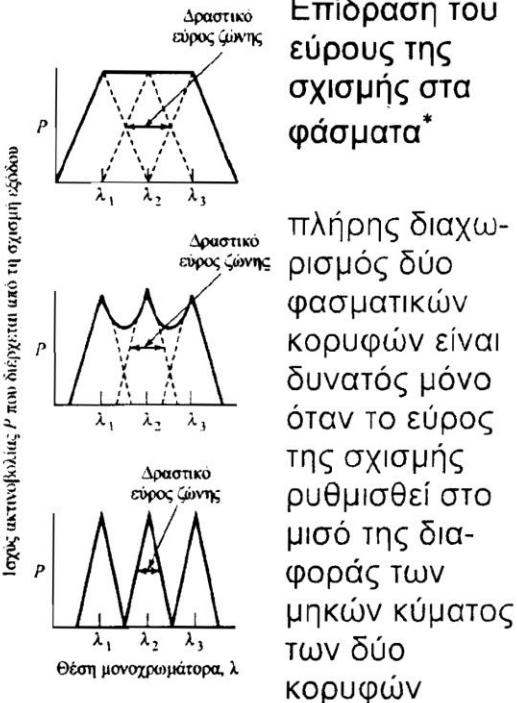
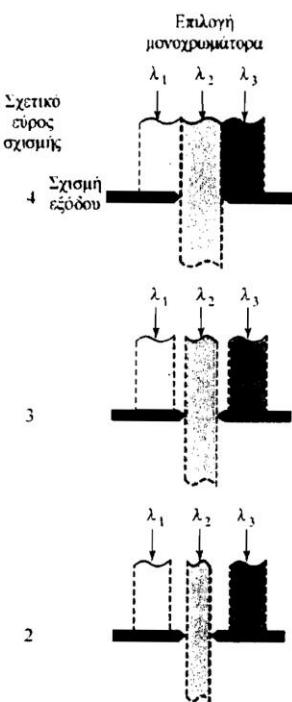
$$\text{σχισμή εισόδου} = \text{σχισμή εξόδου} = w$$

δραστικό εύρος ζώνης (effective bandwidth) = $\frac{1}{2}$ εύρος ζώνης

$$D^{-1} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta y}$$

$\Delta\lambda$ και Δy = διαστήματα μηκών κύματος και γραμμικής απόστασης κατά μήκος του εστιακού επιπτέδου

$$\Delta\lambda_{\text{δραστ}} = w D^{-1}$$



Επίδραση του εύρους της σχισμής στα φάσματα*

πλήρης διαχωρισμός δύο φασματικών κορυφών είναι δυνατός μόνο όταν το εύρος της σχισμής ρυθμισθεί στο μισό της διαφοράς των μηκών κύματος των δύο κορυφών

Επίδραση εύρους ζώνης στο φάσμα ατμών βενζολίου:
(α) 0,5 nm, (β) 1,0 nm, (γ) 2,0 nm*

ΔΟΧΕΙΑ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ)

υλικά διαπερατά από την ακτινοβολία
στην περιοχή μελέτης

- χαλαζίας ή τηγμένη πυριτία (SiO_2)
- Πυριτικές ύαλοι (350 - 2000 nm)
- πλαστικές κυψελίδες : ορατή περιοχή
- υπέρυθρη περιοχή : παράθυρα κυψελίδων από κρυσταλλικό χλωριούχο νάτριο

ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

transducer

- ανθρώπινο μάτι
- φωτογραφική πλάκα
- φωτογραφικό φιλμ

Οπτικός μεταλλάκτης

μετατρέπει την ενέργεια ακτινοβολίας σε
ηλεκτρικό σήμα

Ιδιότητες του ιδανικού μεταλλάκτη

- υψηλή ευαισθησία
- υψηλό λόγο σήματος-προς-θορύβο (S/N)
- σταθερή απόκριση σε μεγάλη περιοχή μηκών κύματος
- ταχεία απόκριση
- όταν δεν εκτίθεται σε ακτινοβολία το σήμα εξόδου πρέπει να είναι μηδενικό
- το ηλεκτρικό σήμα το οποίο παράγει ο μεταλλάκτης θα πρέπει να είναι ανάλογο προς την ένταση της ακτινοβολίας P

$$S = kP$$

S = ηλεκτρικό σήμα (π.χ. μA)

k = ευαισθησία βαθμονόμησης

σκοτεινό ρεύμα (dark current), k_d

μικρή σταθερή απόκριση απουσία ακτινοβολίας

$$S = kP + k_d$$

κυκλώματα αντιστάθμισης

Τύποι μεταλλακτών ακτινοβολίας

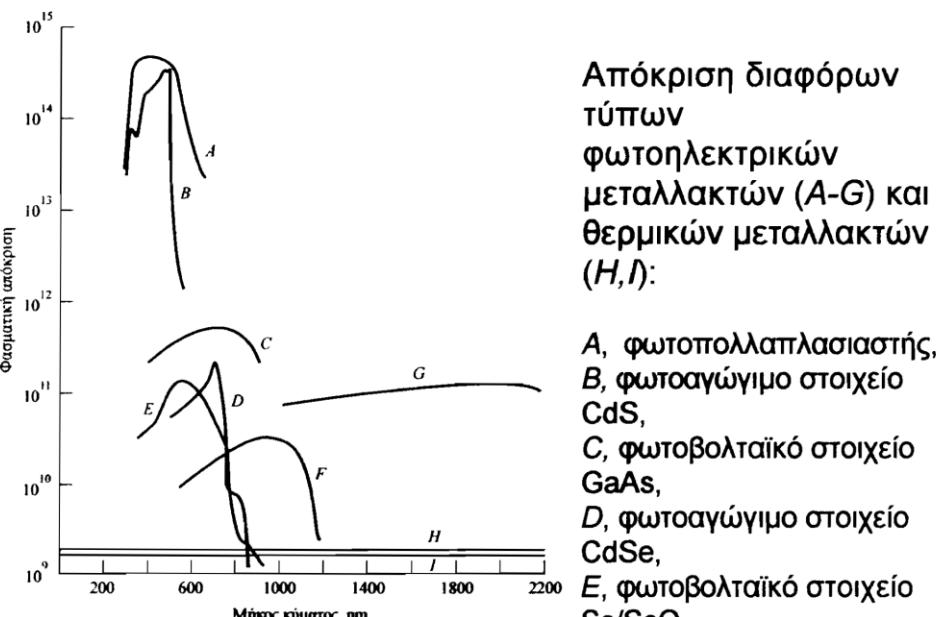
φωτοηλεκτρικοί ανιχνευτές

η απόκρισή τους εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

θόρυβος βολής (shot noise)

θερμικοί μεταλλάκτες

απόκριση ανεξάρτητη από το μήκος κύματος
χαμηλότερη ευαισθησία από τους φωτοηλεκτρικούς μεταλλάκτες
θερμικός θόρυβος



Φωτοηλεκτρικοί μεταλλάκτες

φωτοβολταϊκά στοιχεία

η ενέργεια ακτινοβολίας παράγει ρεύμα στη διεπιφάνεια
στρώματος ημιαγωγού-μετάλλου

φωτολυχνίες

εκπομπή ηλεκτρονίων από φωτοευαίσθητη επιφάνεια
στην οποία προσπίπτει ακτινοβολία

φωτοπολλαπλασιαστές (PMT)

η ακτινοβολία προσπίπτει σε φωτοευαίσθητη επιφάνεια,
παράγονται ηλεκτρόνια τα οποία με διάφορες μεταλλικές
επιφάνειες μετατρέπονται σε “καταρράκτη” ηλεκτρονίων

μεταλλάκτες φωτοαγωγιμότητας

κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας από έναν ημιαγωγό,
παράγονται ηλεκτρόνια και οπές, τα οποία αυξάνουν την
αγωγιμότητα

φωτοδίοδοι πυριτίου

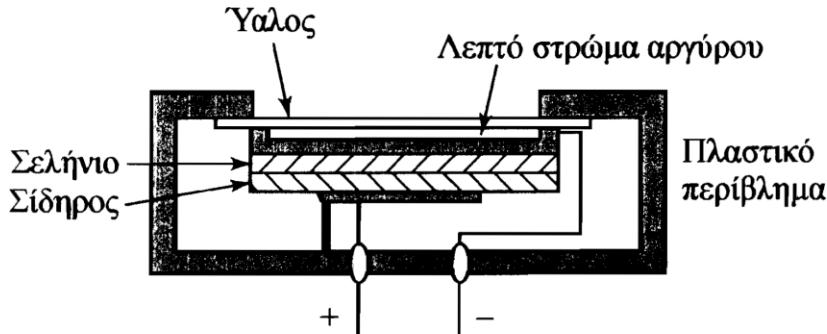
τα προσπίπτοντα φωτόνια αυξάνουν την αγωγιμότητα
μιας ανάστροφα πολωμένης επαφής *rpt*

μεταλλάκτες μεταφοράς φορτίου

συλλέγουν και μετρούν φορτία που αναπτύσσονται σε
κρύσταλλο πυριτίου, ως αποτέλεσμα απορρόφησης
φωτονίων

Φωτοβολταϊκά στοιχεία

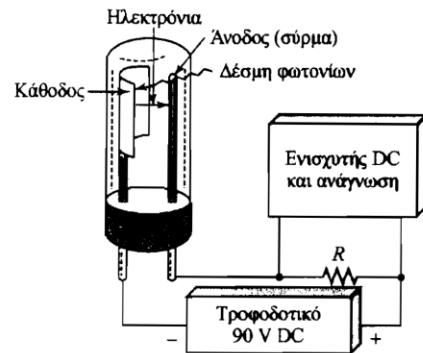
- ορατή περιοχή
- μέγιστη ευαισθησία στα 550 nm
- μείωση κατά 10% της μέγιστης τιμής στα 350 και 750 nm
- ευαισθησία ανθρώπινου οφθαλμού



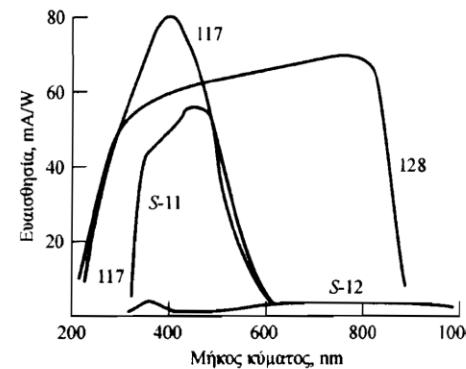
Σχηματική παράσταση ενός στοιχείου στρώματος-φραγμού*

- επίπεδο ηλεκτρόδιο χαλκού ή σιδήρου
- στρώμα ημιαγωγού υλικού (π.χ. Se)
- ζεύγη φορέων ηλεκτρισμού, δηλ. ηλεκτρονίων και οπών
- παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος

Φωτολυχνίες κενού vacuum phototube



Φωτολυχνία*



Φασματική απόκριση
φωτοευαίσθητων επιφανειών*

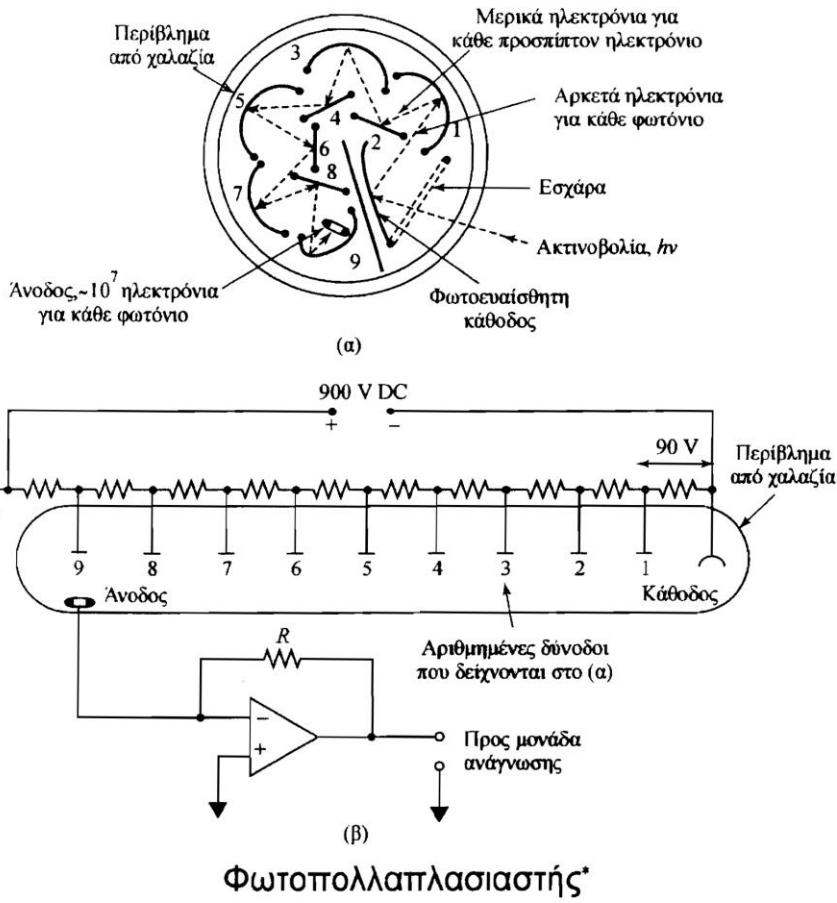
φωτοευαίσθητες επιφάνειες

διαλκαλικά κράματα (π.χ. τύπος 117)
κάλιο, καίσιο και αντιμόνιο
κράματα αλκαλίων (π.χ. Na/K/Cs/Sb)
μικρό σκοτεινό ρεύμα

Φωτοπολλαπλασιαστές

photomultiplier tubes, PMTs

9 δύνοδοι: 1 φωτοηλεκτρόνιο $\rightarrow 10^6$ έως 10^7 ηλεκτρόνια



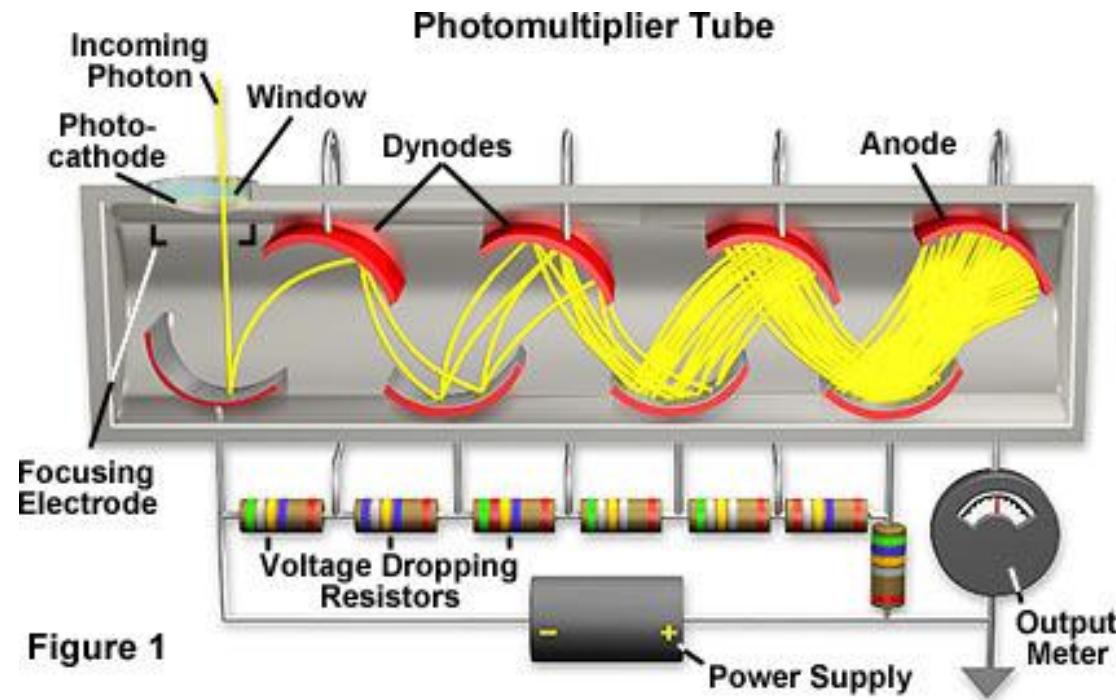


Figure 1



PHOTOMULTIPLIER TUBE R4124

Figure 1: Typical Spectral Response

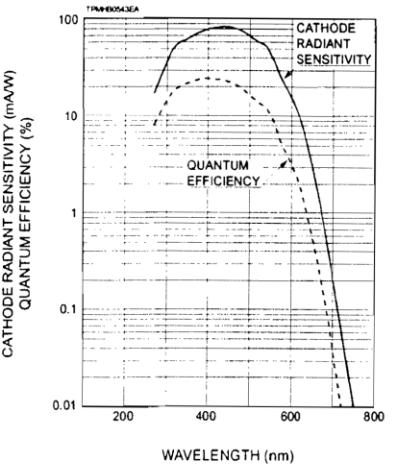


Figure 2: Typical Gain

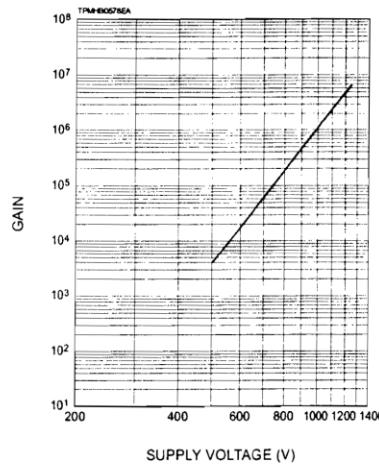
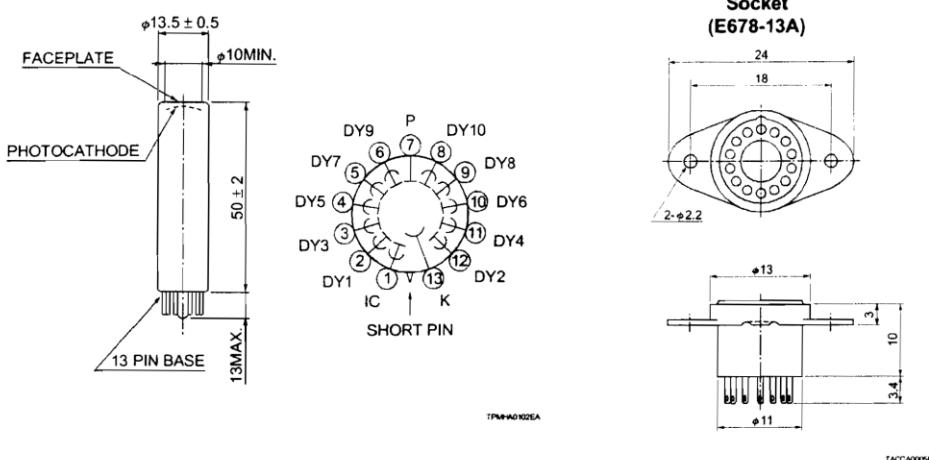


Figure 3: Dimensional Outline and Basing Diagram (Unit: mm)



HAMAMATSU

HAMAMATSU PHOTONICS K.K., Electron Tube Center

314-5, Shimokanzo, Toyooka-village, Iwata-gun, Shizuoka-ken, 438-0193, Japan, Telephone: (81)539/62-5248, Fax: (81)539/62-2205

U.S.A.: Hamamatsu Corporation 360 Foothill Road, P. O. Box 6910, Bridgewater, N.J. 08807-0910, U.S.A., Telephone: (1)908-231-0960, Fax: (1)908-231-1218

Germany: Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH, Azbergerstr. 10, D-82211 Herrsching am Ammersee, Germany, Telephone: (49)8152-375-0, Fax: (49)8152-2658

France: Hamamatsu Photonics France S.A.R.L., 8, Rue du Soule Trapu, Parc du Moulin de Massy, 91882 Massy Cedex, France, Telephone: (33)1 69 53 71 00, Fax: (33)1 69 53 71 10

United Kingdom: Hamamatsu Photonics UK Limited, Lough Point, 2 Gladbeck Way, Windmill Hill, Enfield, Middlesex EN2 7JA, United Kingdom, Telephone: (44)181-367-3560, Fax: (44)181-367-6384

North Europe: Hamamatsu Photonics Norden AB, Färögatan 7, S-161-40 Kista Sweden, Telephone: (46)8-703 29 50, Fax: (46)8-750-58-95

Italy: Hamamatsu Photonics Italia S.R.L., Strada della Moia, 1/E, 20020 Arese, (Milano), Italy, Telephone: (39)02 935 81 733, Fax: (39)02 935 81 741

Θερμικοί μεταλλάκτες

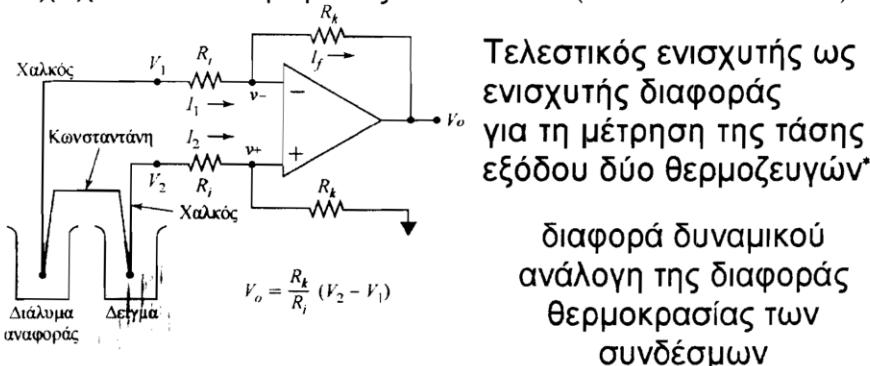
χρησιμοποιούνται στην υπέρυθρη πειροχή, επειδή τα φωτόνια αυτής της πειροχής δεν διαθέτουν την απαιτούμενη ενέργεια για να προκαλέσουν φωτοεκπομπή ηλεκτρονίων

Θερμοζεύγη

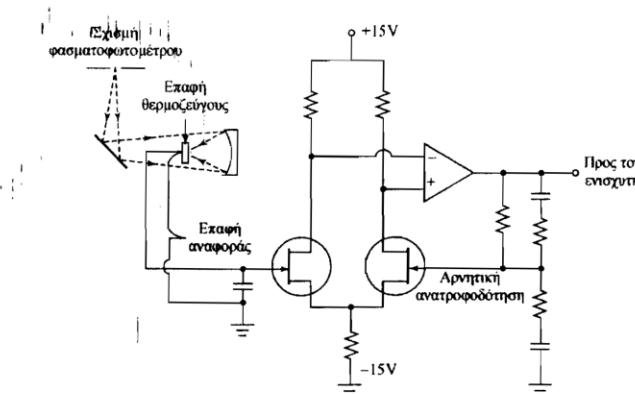
thermocouple

επαφή δύο διαφορετικών μετάλλων

π.χ. χαλκού και κράματος constantan (Cu 55% - Ni 45%)



διαφορά δυναμικού
ανάλογη της διαφοράς
θερμοκρασίας των
συνδέσμων



Θερμοζεύγος και προενισχυτής*

Βολόμετρα-θερμίστορ

Πυροηλεκτρικοί μεταλλάκτες

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΕΣ ΣΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΓΝΩΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Ο επεξεργαστής σήματος (signal processor) είναι μια ηλεκτρονική συσκευή, η οποία ενισχύει το ηλεκτρικό σήμα που παράγεται στο μεταλλάκτη

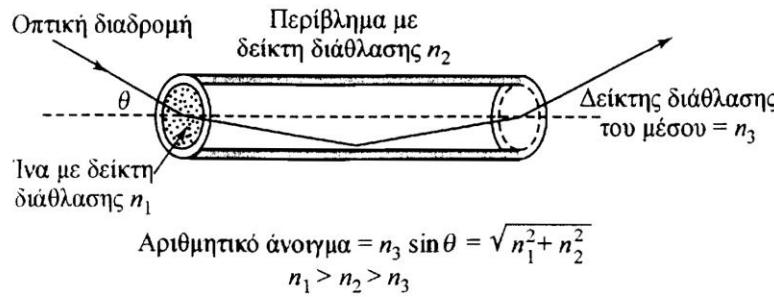
- κλασικά όργανα βελόνας
- ψηφιακά όργανα
- κλίμακες των πτοτενσιομέτρων
- σωλήνες καθοδικών ακτίνων (π.χ. οθόνες παλμογράφων και υπολογιστών)

Διατάξεις απαρίθμησης φωτονίων
απαρίθμηση φωτονίων (photon counting)

ένταση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη με τον αριθμό των παλμών στη μονάδα του χρόνου



ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ



Σχηματική παρουσίαση της οπτικής διαδρομής του φωτός μέσα από μια οπτική ίνα*

π.χ. πυρήνας πολυ(μεθυλομεθακρυλικού) υλικού με δείκτη διάθλασης 1,5 καλυπτόμενου με μανδύα πολυμερούς υλικού με δείκτη διάθλασης 1,4

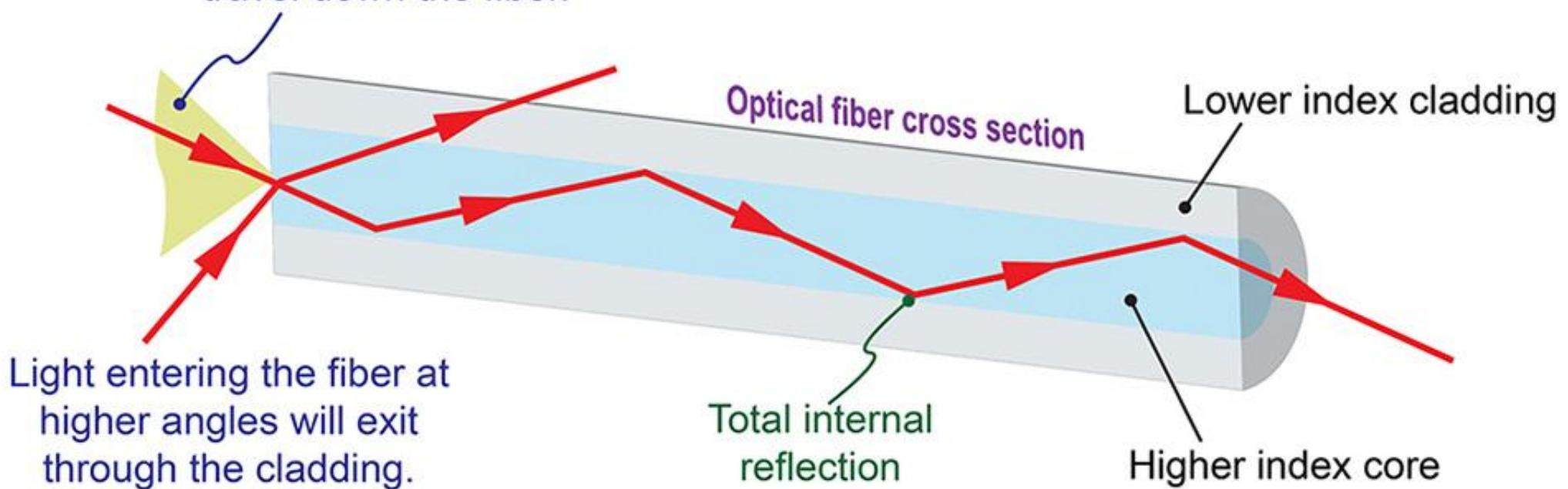
Αισθητήρες οπτικών ινών

αισθητήρες οπτικών ινών ή οπτρόδια (optrodes)

Η αλληλεπίδραση αναλύτη με αντιδραστήριο ακινητοποιημένο στο ένα άκρο της ίνας προκαλεί μεταβολή στην απορρόφηση, ανακλαστικότητα, φθορισμό ή φωταύγεια, η οποία μεταδίδεται στον ανιχνευτή μέσω της οπτικής ίνας

Basic Operation of an Optical Fiber

Light entering the fiber within this angular range will undergo total internal reflection and travel down the fiber.



Light entering the fiber at higher angles will exit through the cladding.

ΤΥΠΟΙ ΟΠΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ

φασματοσκόπιο (spectroscope)

οπτικό όργανο για οπτική ("με το μάτι") αναγνώριση
ατομικών γραμμών εκπομπής

χρωματόμετρο (colorimeter)

όργανο μέτρησης της απορρόφησης με ανιχνευτή το
ανθρώπινο μάτι - σύγκριση του χρώματος με ένα ή
περισσότερα πρότυπα δείγματα

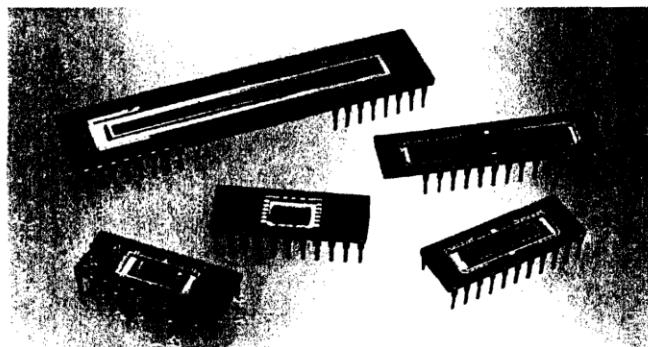
φωτόμετρο (photometer)

πηγή, φίλτρο, φωτοηλεκτρικό μεταλλάκτη, επεξεργαστή
σημάτων και σύστημα ανάγνωσης αποτελεσμάτων
χρωματόμετρα ή φωτοηλεκτρικά χρωματόμετρα

φθορισμόμετρα (fluorimeters)

φασματογράφος (spectrograph)

φάσμα της αναλυόμενης ακτινοβολίας
φωτογραφικό φιλμ ή πλάκα, συστοιχίες φωτοδιόδων ή
στοιχείων μεταφοράς φορτίου



Συστοιχίες

διόδων

διαφόρων

μεγεθών*

φασματόμετρο (spectrometer)

πληροφορίες για την ένταση της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος

φασματοφωτόμετρο (spectrophotometer)

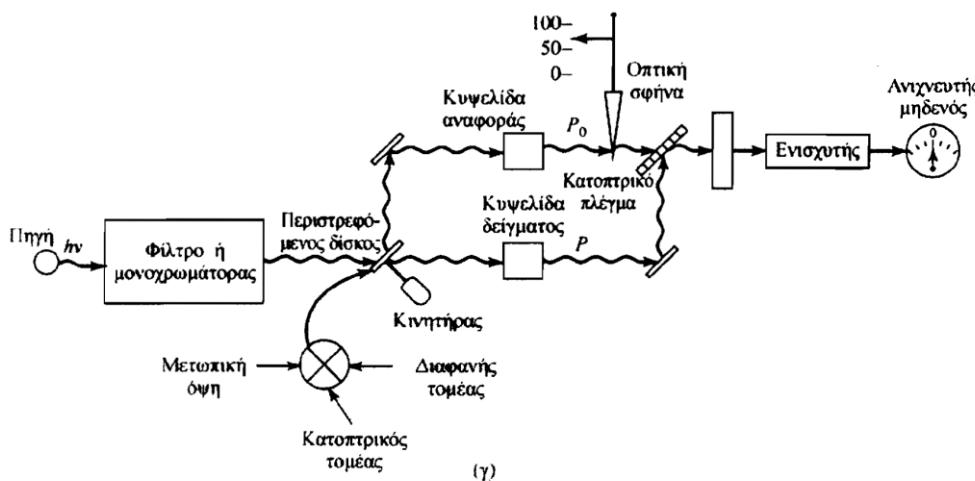
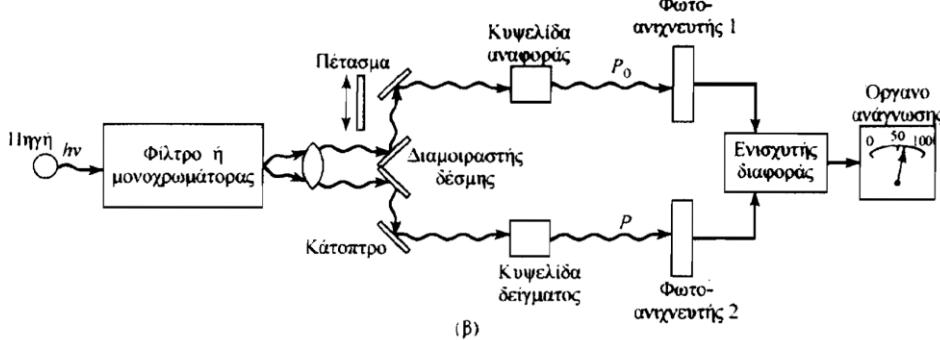
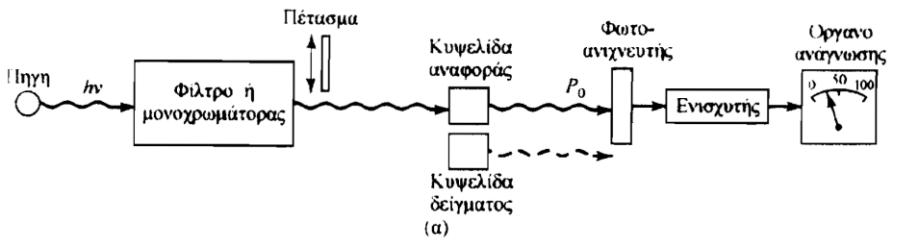
φασματόμετρο με μία ή περισσότερες σχισμές εξόδου και φωτοηλεκτρικούς μεταλλάκτες, οι οποίοι επιτρέπουν τον προσδιορισμό του λόγου των εντάσεων δύο δεσμών σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, όπως γίνεται στη φασματοσκοπία απορρόφησης

φασματοφθορισμόμετρο (spectrofluorimeter)

απλής δέσμης (single beam)

διπλής δέσμης (double-beam)

πολυδιαυλικά όργανα



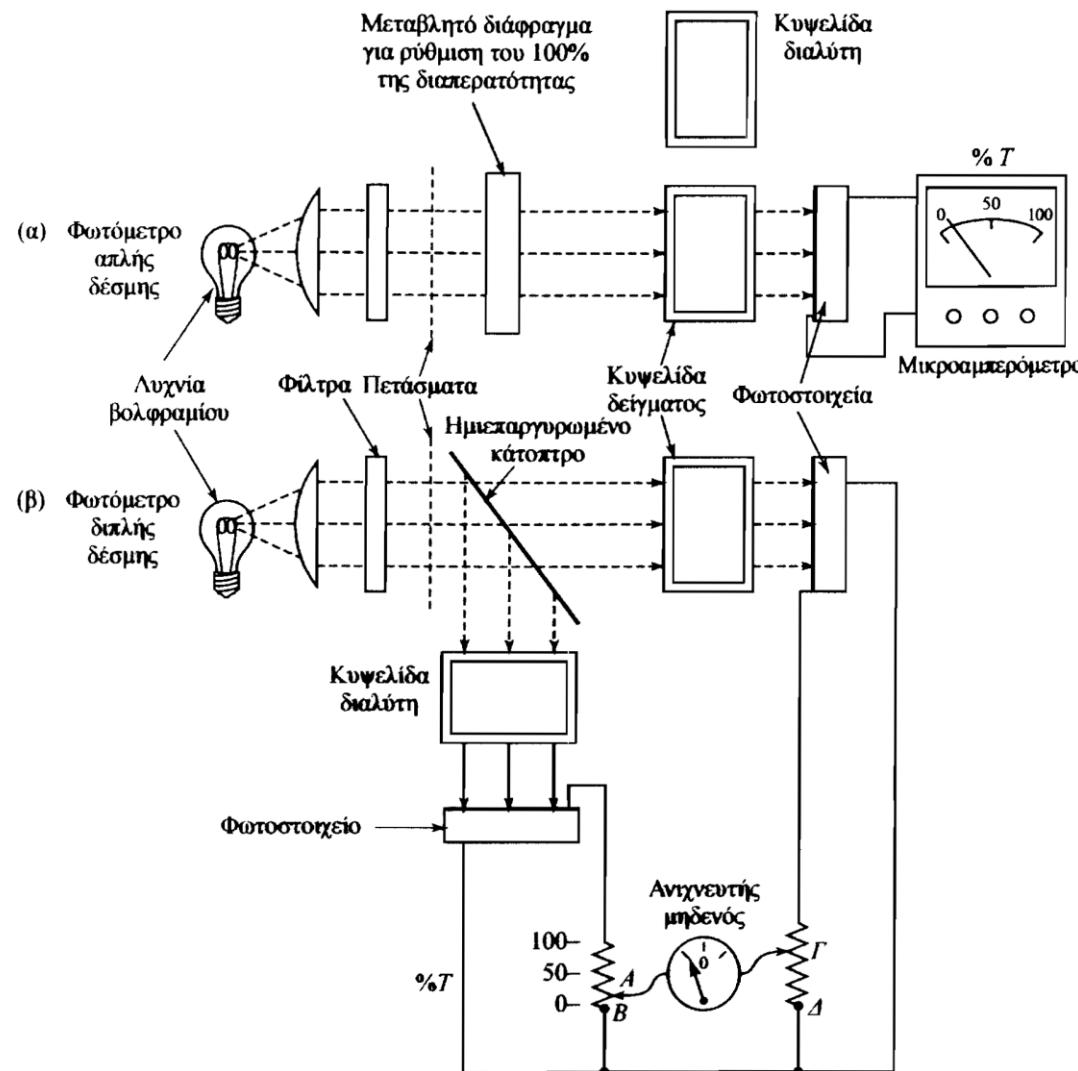
Διάφοροι τεχνικοί σχεδιασμοί φωτομέτρων και φασματοφωτομέτρων*:

(α) Όργανο απλής δέσμης

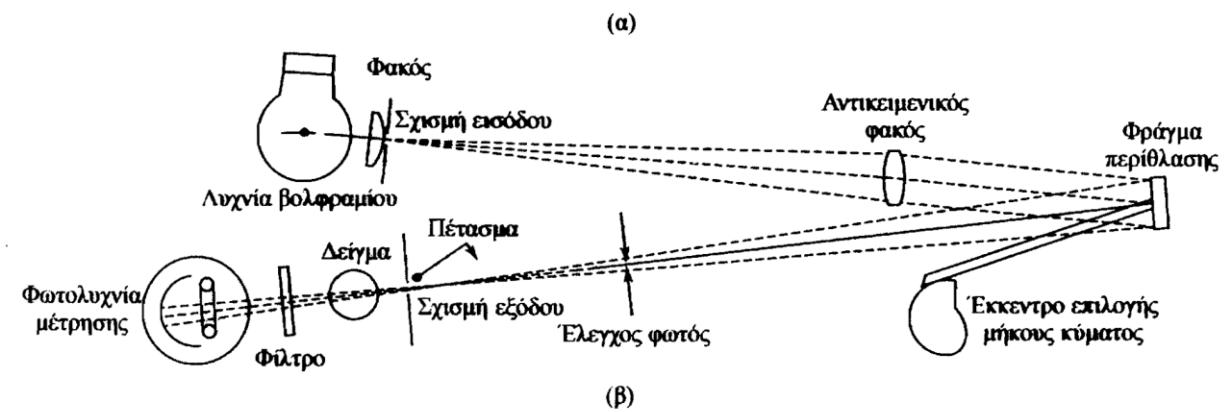
(β) Όργανο διπλής δέσμης με δέσμες διαχωρισμένες στο χώρο

(γ) Όργανο διπλής δέσμης με δέσμες διαχωρισμένες στο χρόνο

Μερικά τυπικά όργανα



Φωτόμετρο (a) απλής και (b) διπλής δέσμης*



Φασματοφωτόμετρο Spectronic 20*



