

4. Optikai spektroszkópia

I. Atom- és molekula spektrumok

Az alábbiakban az egyes atomok és molekulák gerjesztésekor észlelt vonalas ill. sávós szinképek keletkezésének magyarázatával ismerkedünk meg néhány példa segítségével.

1) A hidrogénatom szinképe

J.J. Balmer 1885-ben hidrogénnel töltött kisülési cső emissziós szinképet vizsgálva a látható tartományban éles vonalakat észlelt. Ezek $\bar{\nu}$ hullámszámára - próbálgatással - az alábbi összefüggést találta:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{ahol } n=3,4,5 \dots$$

Ez az összefüggés a *Balmer*-formula, melyet a mai (J.R. Rydberg által 1913-ban megadott) formában adtuk meg. Ebben R_H a hidrogénre vonatkozó *Rydberg*-állandó ($R_H=109677,58 \text{ cm}^{-1}$) és $\bar{\nu}$ a hullámszám, melyről tudjuk, hogy

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad \text{és} \quad E = h\nu = hc\bar{\nu}. \quad (1\text{eV}=8068 \text{ cm}^{-1}=2,42 \cdot 10^{14} \text{ Hz})$$

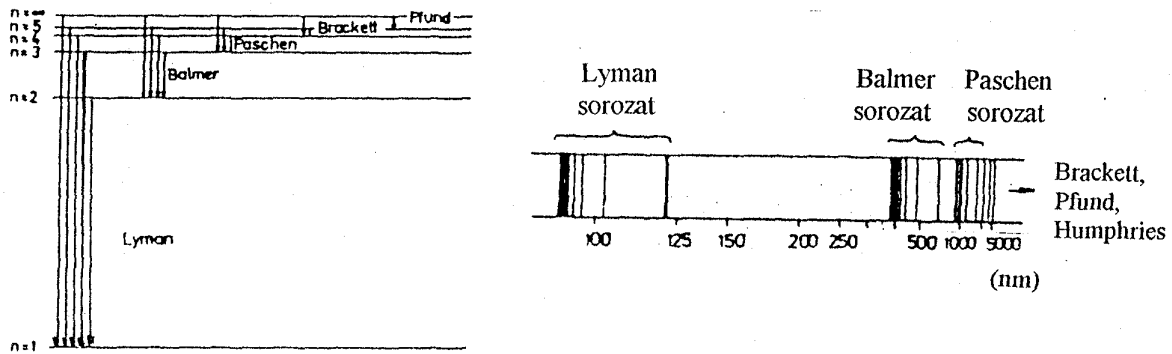
A hidrogénatom szinképe a Bohr-atommodell (kör alakú elektronpályák) kísérleti bizonyítékaul szolgált, ahol n a főkvantumszám, amelyről az elektron a k -val jelzett alapállapotba tér vissza fotonemisszió kíséretében.

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{ahol } n=k+1, k+2 \dots$$

és ha

$k=1$ (alapállapot)	és	$n=2,3,4 \dots$	Lyman-sorozat
$k=2$		$n=3,4,5 \dots$	Balmer-sorozat
$k=3$		$n=4,5,6 \dots$	Paschen-sorozat
$k=4$		$n=5,6,7 \dots$	Brackett-sorozat
$k=5$		$n=6,7,8 \dots$	Pfund-sorozat
$k=6$		$n=7,8,9 \dots$	Humphries-sorozat

A legrövidebb hullámhossz az $n=\infty$ -hez rendelhető, mely a Lyman ($k=1$) sorozatnál $\lambda=1/R_H=91,1 \text{ nm}$, a Balmernél $\lambda=4/R_H=364,6 \text{ nm}$, a Paschennél $\lambda=9/R_H=820 \text{ nm}$.



A Balmer-összefüggés nagyon pontosan teljesül, s az elméletileg meghatározott

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \quad \text{és} \quad R_H = \frac{R}{1 + m/M}$$

állandót a kísérlet pontosan visszaadja (M - a mag tömege).

Eszerint $R=109737,3148 \text{ cm}^{-1}$.

Nagyfelbontású spektrográffal megvizsgálva, minden szinképvonal összetettnek, egymáshoz közel álló vonalokból állónak bizonyult. Ez vezetett a Bohr-modell *Sommerfeld*-féle továbbfejlesztéséhez (1915), amely már ellipszis alakú, (n, l) -el jellemzett pályákat is megenged, ahol l - a mellékkvantumszám, melynek megengedett értékei: $l=0,1,2,\dots,(n-1)$.

A hidrogénszerű ionok spektruma (pl. He^+ , Li^{++} , Be^{+++}), amelyek egy külső elektront, de Z nagyságú magtöltést tartalmaznak, nagyon hasonlít a hidrogénéhez, de a $\bar{\nu}$ -re vonatkozó egyenletben egy Z^2 -es szorzó is szerepel.

Az alkáliatomok spektruma (pl. Li, Na, K, Rb, Cs) szintén nagyon hasonlít a hidrogénéhez. Az emissziós szinképben 4 sorozat figyelhető meg, melyek részben egymásba érnek: a fő-, első mellék-, második mellék- és a *Bergmann*-sorozat. Abszorpcióban csak a fősorozat észlelhető. A vonalak dublettek, mert az elektronspin a külső mágneses térhez képest 2 értéket vehet fel: $m_s = +\frac{1}{2}$ és $m_s = -\frac{1}{2}$, s ez a *termek* (energianívók) értékét kissé befolyásolja. (Pl. a *NaD* vonal egy 589,6 és egy 589,0 nm-es dublettből áll.)

Kételektronos atomok spektruma: az elektronspinek $\uparrow\downarrow$ (szinglett) és $\uparrow\uparrow$ (triplett) beállása szerint 2 független termrendszer alakul ki, melyek között nincs átmenet. A spektrum hasonló az alkáli atomokéhoz, de duplázott. A szinglett termek egy, a triplettek viszont egymáshoz közeli 3 nivóból állnak. Ilyen a termrendszere a He atomnak, alkáli földfémeknek, de a H_2 molekulának is.

Többelektronos atomok szinképe: a termék már csak 4 kvantumszámmal (n, l, m_s, m_l) írható le, a szinképet az elektronok spin- és pályamomentumainak kapcsolódását megadó ún. *vektor-modell* lehet jellemezni.

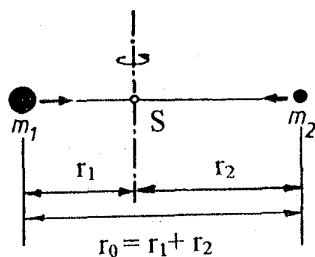
Általában elmondható, hogy a páratlanszámú külső elektront tartalmazó atomok termrendszere páros *multiplicitású* (pl. a 3-elektronos atomok dublett + kvartett terműek), a páros külső elektronúak páratlan *multiplicitásúak* (így pl. a 4. oszlopbeli elemek termrendszere szinglett+triplett+kvintett nivókból áll).

A könnyebb atomok (pl. a He) termjeinek felhasadása kicsi, míg az azonos külső elektronnal rendelkező nehezeké (pl. a Hg) nagy, így ezekben jelentős a vonalsorozatok átfedődése, ezért azonosításuk is körülményesebb.

A Kossel-féle eltolódási törvény: a Z rendszámú elem spektrumához teljesen hasonló szerkezetű a $Z+1$ rendszámú elem egyszeres, a $Z+2$ rendszámú kétszeres, stb. ionizációjú pozitív ionjainak a spektruma.

Összefoglalva: az atomok (és molekulák) elektronátmenetekhez kapcsolódó spektrumai vonalasként, az emissziós vagy abszorpciós vonalak energiája az $E=0,1-10$ eV tartományba esik. Amíg az egyelektronos atomok (H, He⁺, Li⁺⁺ stb.) spektruma jól elkülöníthető spektrumvonalakból áll, a többelektronos atomoké egymást átfedő, különböző intenzitású vonalsorozatokkal rendelkezik.

2) Kétatomos molekulák vibrációs szinképe



Az m_1 és m_2 tömegű atomokból álló súlyközéppontú kétatomos molekula az atomok között ható kémiai kötőerő irányában vibrációt (rezgőmozgást) képes végezni. Kis rezgési amplitúdó esetén a rezgések harmonikusak lesznek:

$$F = -k(r - r_0),$$

ahol k - a kötés erőállandója, r_0 - a nyugalmi atomtávolság és F - a nyugalmi helyzet felé irányuló erő. A harmonikus oszcillátor energiája:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu,$$

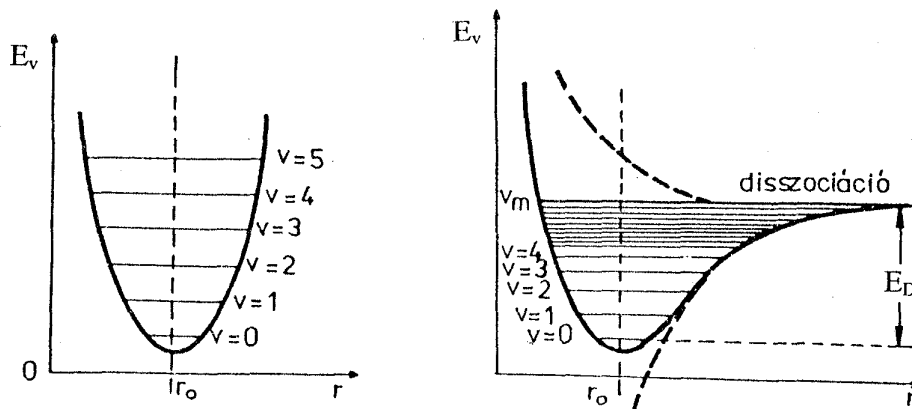
ahol $v=0,1,2 \dots$ a rezgési kvantumszám és ν - a rezgés frekvenciája, amely meghatározható a μ redukált tömeg segítségével:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \text{ ahol } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$E_v = 0,1-1$ eV közötti érték.

Az erőállandó értéke egyszeres kötés esetén $k = 4-6 \cdot 10^2$ N/m.

A harmonikus oszcillátor energianívói egymástól azonos távolságban vannak. Valójában azonban a rezgésamplitudó növelésekor a k erőállandó csökkenni kezd, ezáltal a rezgés anharmonikus lesz. A v vibrációs kvantumszám növekedésekor az E_v egyre kisebb mértékben nő, míg egy bizonyos amplitudónál (amely megfelel az alapállapothoz képesti E_D energia növekedésnek) a molekula disszociál.



A rezgési energia az x anharmonicitási tényezőt bevezetve az alábbiak szerint néz ki:

$$E_v = h\nu \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x \right]$$

Mivel a vibrációs átmenetekre a kiválasztási szabály $\Delta v = \pm 1$, harmonikus oszcillátornál minden átmenet egyetlen (azonos) frekvenciájú spektrumvonalat eredményez.

Kissé anharmonikus esetben (pl. nem túl magas hőmérsékletű gázban) a $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$ stb. átmenetekhez kissé különböző energia tartozik, ezért az $E_v = h\nu$ vibrációs vonal alacsony frekvenciás oldala diffúzzá válik. (Ebből egyébként az x anharmonicitási tényező meghatározható.)

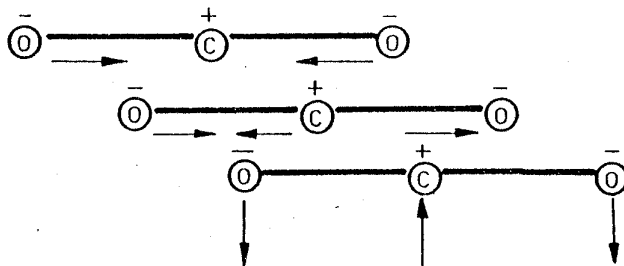
Rezgési szinképe csak dipól molekulának van, melynek dipól momentuma a vibráció alatt változik. Ezért ez a rezgés optikailag (fényel) gerjeszthető. Ilyen pl. a HCl molekula, szemben pl. a homonukleáris N_2 molekulával. Megjegyezzük, hogy elektrongerjesztés vagy ütközés időlegesen megbonthatja a molekula szimmetriáját úgy, hogy a rezgés ez esetben már dipólmomentum változással jár, a molekula tehát abszorpcióképes lesz. Ez az eset áll elő a *Raman*-szórásos kísérleteknél is.

A többatomos molekuláknak $3n-6$ normál vibrációs frekvenciája van, ahol n - a molekulát alkotó atomok száma. Pl. a lineáris CO_2 molekulának $3n-5=4$ normál rezgése van, mert a lineáris molekulák csak 2 forgási szabadságfokkal rendelkeznek.

Ezek: a) a két O atom mozgása a C felé,

b) az egyik $O-C$ egymás irányában, a másik O az ellenkező irányban mozdul el úgy, hogy a tömegközéppontjuk ne változzon és

c) hajlító mozgás az ábra síkjában és arra merőlegesen (de ezek azonos frekvenciájú, degenerált állapotok).



3) Kéttatomos molekulák rotációs szinképe

Súlyzóalakú, m_1 és m_2 tömegű atomokból álló molekula a kötésirányra merőleges tengely körül forgó mozgásra képes. A rotációs energiát az

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

tehetetlenségi nyomaték és az ω szögsebesség határozza meg:

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{N^2}{I}, \quad \text{ahol}$$

$N = I\omega$ az impulzusmomentum. A kvantummechanika szerint

$$N = \hbar \sqrt{J(J+1)},$$

ahol $J = 0, 1, 2 \dots$ a rotációs kvantumszám.

A fentiekből következik, hogy a forgás ω szögsebessége és így frekvenciája is kvantált. Ezért

$$E_r = \frac{N^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 I} = J(J+1)hB,$$

ahol $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$, a rotációs együttható, melyet Mhz egységekben mérnek.

Az optikai spektroszkópiában az E_r -et cm^{-1} egységekben fejezzük ki, s ekkor a fenti egyenletben a $B' = B/3 \cdot 10^4$ tényezőt használjuk.

A $J=0$ állapotban (alapállapot) $E_r = 0$. A J rotációs kvantumszám növekedésekor az E_r négyzetesen nő. Figyelembe véve, hogy fényabszorpciónál $\Delta J = \pm 1$ lehet csak, az elnyelt spektrumvonal hullámszáma:

$$\bar{\nu} = 2B'(J+1)$$

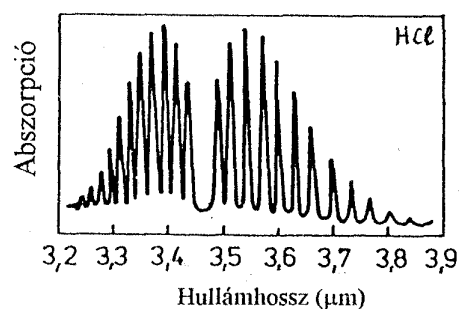
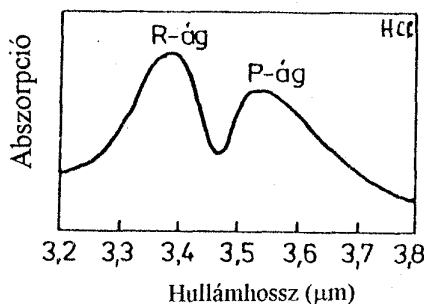
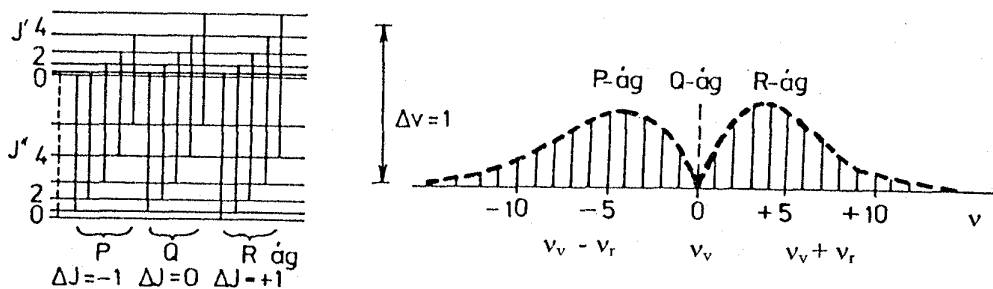
J növekedésekor $\Delta J = \pm 1$ -re $\Delta \bar{\nu} = 2B'$, azaz a vonalak azonos távolságra fekszenek egymástól. A rotációs átmenetek energiája egyébként a $0,1-300 \text{ cm}^{-1}$ tartományban van. Infravörös abszorpcióval a $10-300 \text{ cm}^{-1}$, míg a $3 \text{ Ghz} - 1 \text{ Thz}$ frekvenciatartományú mikrohullámú abszorpcióval a $0,1-30 \text{ cm}^{-1}$ sávban mérhetünk.

Természetesen, itt is csak dipól molekuláknak (pl. NH_3 , H_2O) van optikailag is gerjeszthető rotációs spektruma. Szimmetrikus molekulák (pl. CH_4 , C_6H_6) rotációs spektruma csak egyidejű elektronátmenettel gerjeszthető (Raman-spektrum).

A kombinált rotációs-vibrációs szinkép. A rezgési és rotációs szinképek általában egyidejűleg jönnek létre. A rotációs vonalak a rezgési vonalak alsó- (*P-ág*), illetve felső- (*R-ág*) oldalán egy-egy sávot alkotnak. Az alsósávra igaz, hogy $\Delta v = 1$, s így

$$E_{r,v} = h\nu + hB [J'(J'+1) - J''(J''+1)],$$

ahol J' a gerjesztett, J'' az alapállapot rotációs kvantumszáma.



A $\Delta J=0, \pm 1$ kiválasztási szabálynak megfelelően általában 3 sáv jön létre. (Megjegyezzük, hogy kétatomos molekulában $\Delta J=\pm 1$ lehet csak!) Így pl. a sósav szinképe a $\lambda_v=3,36 \mu\text{m}$ -es középpont körül (ahol a $\Delta J=0$ miatt az intenzitásnak minimuma van) két rotációs sávból áll: az R-sávból, ahol $\Delta J=+1$, és a P-sávból, melyre $\Delta J=-1$. A Q-sáv értéke -az előbbieket miatt- zérus.

II. Az optikai spektroszkópia alapvető módszerei

Valamely gáz, folyadék vagy szilárdtest, illetve az azt alkotó atomok jellemző kisugárzását vagy elnyelését az optikai spektroszkópia vizsgálja *emissziós vagy abszorpciós* módszerrel. A spektrumok energia szerinti elhelyezkedését illetően beszélünk UV (180-400 nm), látható (400-700 nm), közeli infravörös (700-2000 nm), infravörös (2-20 μm) és távoli infravörös ($\lambda > 20 \mu\text{m}$) tartományról. Az esetek többségében minden tartományban más-más spektrométert kell használnunk, vagy legalábbis a diszperzív elemet, ablakokat és a detektort megfelelőre kell cserélnünk. Pl. az UV-ben kvarc (szupraszil) prizma és ablakok szükségesek, az infravörösben NaCl, CaCl₂, KBr stb. anyagú elemek, melyek az IR sugarakat kevésbé abszorbeálják. Cserélnünk kell a detektort is, mert a spektroszkópiában használatos érzékeny detektorok (fotocella, fotodióda, fotomultiplier, CCD-sor) munkaterülete legfeljebb a fenti felsorolás 1-1,5-szeres tartományát fogja át.

A spektroszkópia eszközeit - hagyományosan - az alábbi módon osztályozhatjuk: spektroszkóp - vizuális detektálást lehetővé tevő, diszperzív elemet (rés+prizma vagy rács) tartalmazó műszer. Ilyen pl. a klasszikus *Bunsen-féle* prizmás spektroszkóp. Spektrográfnak a spektrumot rögzítő berendezést hívjuk. A rögzítés többnyire fotolemezen (üveglemezen) történik. Legfőbb tulajdonsága, hogy a spektrum széles tartományának rögzítését *egyidejűleg* teszi lehetővé, azaz kilépő rést nem tartalmaz. Spektrométernek az egycsatornás, vagyis kilépő rést is tartalmazó berendezést nevezzük - itt a teljes spektrum felvétele hullámhosszanként, vagyis a prizma (rács) forgatásával lehetséges csak. Végül a spektrofotométerek saját (fehér) fényforrással rendelkező egycsatornás berendezések, amelyekkel a vizsgálandó minta fényabszorpcióját, esetleg reflexióját is meg lehet határozni. A hullámhossz szerinti letapogatás manuálisan vagy automatikusan történik.

A) Emissziós spektroszkópia

Szobahőmérsékleten a termikus egyensúlyban levő anyagok nem világitanak. A gázok, folyadékok és szilárdtestek emissziós spektrumait csak úgy tudjuk meghatározni, ha gerjesztjük őket. A gerjesztés történhet

a) intenzív hőközléssel (melegítés, lézerbesugárzás), ekkor azonban az anyag elpárolog, a molekulák -többnyire- disszociálnak. Így tehát az *atomspektrumot* lehet gerjeszteni.

b) UV-, elektron-, töltött részecske besugárzással. Ekkor az anyagok foto, elektro-, termolumineszcenciáját tudjuk gerjeszteni.

A vizsgálat három lépésből áll:

- gerjesztés
- mérés
- kiértékelés.

Gyakorlati célja az anyagok (pl. fémötvözetek) összetételének minőségi és mennyiségi meghatározása.

Gerjesztési módok:

a) egyenáramú ívkisülés, ahol a mintát a rúd alakú szénelektroda (katód) üregébe helyezik. A gerjesztés viszonylag szelíd, mert -az I. és II. oszlopbeli elemek kivételével- atomi gerjesztés jön létre, az ionok nem gerjednek. Ezért a kapott vonalas spektrumok viszonylag könnyen azonosíthatók.

b) szikragerjesztés, amelynél a fém mintán vagy az ezt tartalmazó szénelektrodán keresztül egy $C=1-20 \text{ nF}$ kapacitású, $U \sim 12 \text{ kV}$ -ra töltött kondenzátor energiáját sütik ki. A gerjesztés energiája nő a C nagyságával. A töltőkör dióda nélküli, így a szikrakisülés 100 Hz -es. Jellemzője, hogy nagy mértékben gerjesztődnek az ionizált atomok is.

c) impulzus *Nd:YAG* lézer $10-100 \text{ mJ}$ -os energiájával bármely szilárdtest vagy folyadék felszíne gerjeszthető. Itt is erős az ionizált atomok keletkezése.

d) gázok ill. elpárologtatott fémek és folyadékok $2-3 \text{ kV}$ -os egyenfeszültséggel történő gerjesztése $0,1-1 \text{ torr}$ nyomású kisülési csőben. Vivőgáznak valamilyen nemesgázt használnak, a fényemisszió pedig a pozitív oszlopból (amely az anódhoz van közelebb) származik.

A mérés valamilyen spektrográf vagy spektrométer segítségével történik.

Mérendő mennyiségek:

- a vonalak hullámhossza,
- a vonalak egymáshoz képesti (relatív) intenzitása,
- a vonalak (vagy csak egynéhány, a mérendő elem koncentráció változására legérzékenyebb, intenzív vonal) abszolút intenzitásának meghatározása.

A kiértékelés. Zavaró tényezőként jelentkeznek a matrix elem, s a keresett, kis koncentrációjú (ötvöző, szennyező) elem vonalainak átfedődése. Ezenkívül, az adott matrixban a szennyező - gazdaelem atomjai között

olyan kölcsönhatás is felléphet, mely a keresett vonalak eltolódásával és kiszélesedésével jár.

Ebből az következik, hogy különösen a nagyon kicsi (*ppm*, *ppb*) koncentrációjú szennyező meghatározáshoz legalább 3-4 tagú ismert koncentrációjú (etalon) mintára van szükségünk, melyben a keresett elem ugyanabban a matrixban van feloldva, mint a mintánknál. Az etalon mintákat természetesen azonos gerjesztés mellett, azonos spektrométerrel kell lemérnünk. A mérésből a szennyező atomok vonalainak helye, relatív és abszolút intenzitás viszonyai jól meghatározhatók. A kiértékelésből kizárjuk azokat a spektrumvonalakat, amelyek koncentráció függése -az átfedések miatt- a többitől eltérően viselkedik.

Kvalitatív kiértékeléskor sokszor az is elég, ha a matrix ismert vonalaitól eltérő vonalakat összehasonlítjuk valamely spektrum-atlasz megfelelő ábrájával. Modern berendezésben a számítógép memóriájába beírhatók az ismert elemi spektrumok (a vonalak helye és relatív intenzitása), s a gép maga azonosítja az ismeretlen vonalsorozatot, sőt, becslést ad a koncentrációra is.

A módszer nagyon érzékeny, bizonyos elemekre *ppm* (azaz $\mu\text{g/g}$), esetleg *ppb* (azaz ng/g) összetevő koncentráció meghatározását is lehetővé teszi.

1) Spektrográfok

A spektrográfok, azaz a többcsatornás regisztráló, nagyfeloldású spektrométerek közül két típust ismertetünk. Az egyik hagyományos, fotólemez regisztrálású (PGS-2), míg a másik az egyik legmodernebb berendezés (OMA-IV.).

Zeiss PGS-2 spektrográf

Sikrácsos (650 vonal/mm, échelette-rács) spektrográf. Optikai elrendezése *Ebert*-rendszerű, azaz olyan, mint a 2/VIII. részben ismertetett SPM-2 monokromátoré.

(A Czerny-Turner-rendszerű monokromátorokban sikrács és két homorú, fókuszáló tükör van: a kollimáló- és a kamara-tükör. Ez utóbbi fókuszálja a diffraktált nyalábot a kilépő rész síkjára. A módosított (*Ebert*-rendszerű) készülékek csak egyetlen fókuszáló tükröt használnak, melyre a beeső és a diffraktált nyalábok *függőleges* síkban kissé eltolódva esnek be).

A tükör fókusz távolsága 2075 mm. A készülék fényereje 1:28,5, diszperziója 0,74 nm/mm. Hullámhossz átfogása $\lambda=200-2800$ nm, feloldóképessége 1.rendben kb. 45 000. Feloldása $\lambda\sim 600$ nm körül $\Delta\lambda\sim 0,01$ nm. Súlya és méretei egyaránt nagyon nagyok.

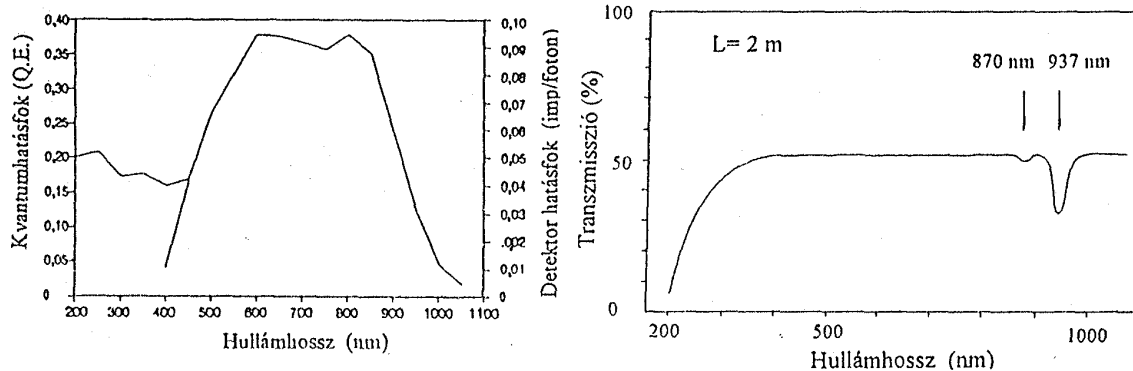
EG&G Princeton Applied Research OMA-IV analizátor

Modern, CCD detektálású, automatizált sokcsatornás optikai analizátor (OMA= optical multichannel analyser). Czerny-Turner elrendezésű optikai felépítésű, mely egyszerre 3 különböző (szabodon választott) rácst képes befogadni. A rácrok behívása, elfordítása PC-ről vezérelhető éppúgy, mint a készülék minden funkciója (zárnnyítás, detektor hűtés, adatgyűjtés, megjelenítés, adatfeldolgozás stb.).

A készülék $f=275$ mm-es fókuszú tükrökkel rendelkezik. Belépő rése fix, de változtatható $d=10 \mu\text{m}$ és 1 mm között, kilépő ablaka 20 mm széles. A detektálás Peltier-hűtésű CCD detektorral történik. A detektor 256 sorban elhelyezett, egyenként 1024 darab $19 \times 19 \mu\text{m}$ méretű Si PIN dióda pixelből áll, melyek a termikus (sötét-) áram csökkentése érdekében kb. $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűthetők. (A sötétáram csökkenés eközben kb. 4 nagyságrendet tesz ki, s $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ -on csak kb. $0,002 \text{ elektron/pixel/s}$ értékű.) Ezáltal az adott berendezés igen kis fényintenzitások (elektro-, termo-, fotolumineszcencia) mérésére is alkalmas.

A Si PIN dióda fénylemek érzékenysége csak $\lambda=450\text{-}1050$ nm között számottevő. Ezért itt a detektor felületét olyan fényporral (ZnS , BaWO_4) vonták be, mely az UV fényt átranszformálja a láthatóba. Ennek következtében itt a spektrális tartomány $\lambda=200\text{-}1050$ nm. Feloldása kb. $0,2$ nm. A detektor időbeni felfutása (az adott készüléknél) kb. 1 ms. Fényereje: 1:3,8. Speciális célokra a cég különböző hűtésű, érzékenységu és időbeni felfutású detektorokat szállit.

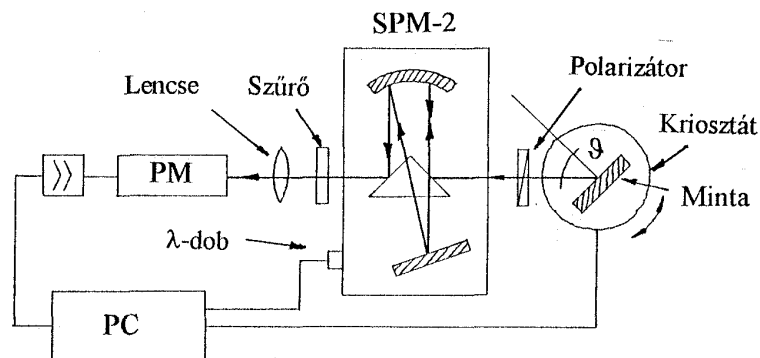
Különleges mérési feladatokhoz 1-4 m hosszú, 2-3 mm átmérőjű, $\varnothing 100 \mu\text{m}$ elemi kvarc szálakból összeállított fényvezető kábelt is csatlakoztathatunk a spektrográf belépő részéhez. Ez különösen könnyűvé teszi a fény becsatolását nehezen hozzáférhető helyekről mint pl. kemence, kriosztát, sugárveszélyes zóna. A spektrum kiértékelésekor azonban figyelembe kell vennünk a kábel transzmisszióját. Ebben a kvarchoz kötött OH^- gyökök abszorpciós szerepe igen jelentős lehet.



2) Spektrométerek

Példaképpen egy fotonyszámláló összeállítást mutatunk be, amely MOM vékonyréteg diódákban egyenárammal keltett felületi plazmonok fényemissziójának hullámhossz (λ) és a kilépési szög (ϑ) szerinti eloszlásának mérésére szolgál.

Az elektrolumineszcens vékonyréteg minta $-100\text{ }^\circ\text{C}$ -os kriosztát vákuumterében foglal helyet. A ϑ szög alatt kilépő fény áthalad egy SPM-2 monokromátoron, majd egy lencsével összegyűjtve ráesik egy Hamamatsu R-943 típusú, GaAs(Cs) fotokatódú fotonyszámláló multiplier 1 cm^2 -es ablakára. (Érzékenység: $\lambda=200\text{-}900\text{ nm}$ tartományban Q.E. $\sim 10\text{-}22\%$, $\tau=23\text{ ns}$.) A cső a sötétáram csökkentésére Peltier-hűtővel van felszerelve. Az optimális $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -on a sötétáram $I_s < 40\text{ imp/s}$. A maximális megengedett terhelés $I \sim 1\text{ Mhz}$. A multiplier saját erősítése: $5 \cdot 10^5$.



A multiplier impulzusait egy interface kártya segítségével egy PC fogadja, s ez gondoskodik a kívánt λ, ϑ paraméterek beállításáról is megfelelő léptető motoros végrehajtó szervek közvetítésével.

Mivel a minták kisugárzott fénye $10^{-12} - 10^{-14}\text{ W}$ összenergiájú, a készülék spektrális felbontása a méréshez szükséges kb. 1 mm -es résszélesség miatt csak $\Delta\lambda=4\text{ nm}$.

3) A spektrométer hitelesítése

a) A hullámhossz skála hitelesítése

A prizma vagy rács diszperzív elem elfordulásával (α) arányosan változik a kilépő résen maximális intenzitással kilépő fény hullámhossza. Mint már a 2/VII. fejezetben láttuk, az $\alpha - \lambda$ összefüggés rácsra jó közelítéssel lineáris, míg prizma $\alpha \sim \lambda^{-2}$ lefutású. Ez utóbbi tehát nagyon gondos, sok

hullámhosszon elvégzett kalibrációt igényel. A hullámhossz szerinti hitelesítést alacsony és közepes nyomású spektrálművek segítségével végezzük el (pl. Hg, Cd, Ar, Ne, Kr), melyek vonalas spektrumot sugároznak. A vonalak azonosítása a gyártó cég által (pl. Osram, Oriol, Phywe) adott atlasz segítségével történhet.

b) A spektrométer érzékenységi görbéjének meghatározása

A berendezés $R(\lambda)$ válaszfüggvénye elsősorban a detektor kvantumhatásfok--hullámhossz görbéjétől függ. Ezt azonban erősen befolyásolják a fényútban elhelyezett szűrők, ablakok és maga a diszperzív elem. Ez utóbbi különösen rács esetében jelentős, mert a diffrakciós hatásfok drasztikusan függ még a belépő fény polarizációs viszonyaitól is.

A teljes spektrométer érzékenységi függvényét ismert spektrális eloszlásban sugárzó folytonos fényforrással, pl. az Osram cég által gyártott W szalag-lámpával ("normál lámpa") határozzuk meg. Az eljárás alapja az, hogy a vastag izzószálú (alulizzított) W lámpák sugárzóképesége közel azonos a T hőmérsékletű abszolút fekete test sugárzásával, melyet először Planck adott meg (1900):

$$E(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-5} (e^{c_2/\lambda T} - 1)^{-1} \quad [W/cm^3 sr],$$

ahol $c_1 \equiv 2hc^2 = 1,91 \cdot 10^{-12} W \cdot cm^2$, és $c_2 \equiv hc/k_B = 1,428 cm \cdot K$.

Ez a formula az $1 cm^2$ felületű, T hőmérsékletű fekete test fényemisszióját adja meg $1 sr$ térszögbe a λ körüli $\Delta\lambda = 1 cm$ hullámhosszúságú sávba.

A W emisszióképességét egy táblázatosan megadott, empirikus $\varepsilon_w(\lambda, T)$ függvénnyel vesszük figyelembe, azzal a megkötéssel, hogy itt már nem az izzó szál valódi hőmérsékletét használjuk, hanem az annál 2-4% -al nagyobb T_{sz} színhőmérsékletet. A T_{sz} annak a fekete testnek a hőmérséklete, amely a látható tartományba közel azonos eloszlású sugárzást emittál, mint a mi W lámpánk. Így:

$$E_w(\lambda, T) = \varepsilon_w(\lambda, T_{sz}) \cdot E(\lambda, T_{sz}) \quad [W/cm^3 sr].$$

Az áramstabilizált DC tápegységről meghajtott normál lámpánk színhőmérsékletét erre a célra alkalmas műszerrel kell meghatározni (vagy pl. az Országos Mérésügyi Hivatallal bemérteni).

A hitelesítés során spektrométerünkkel felvesszük a normálművek spektrumát a kérdéses tartományban ugyanazokat a szűrőket és polarizátort használva, melyek a mindennapos alkalmazás során is