

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΤΜΑ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ  
ΣΧΟΛΗ: ΣΤΕΓ  
ΤΜΗΜΑ: ΙΧΘΟΚΟΜΕΙΑΣ ΑΛΙΕΙΑΣ

# ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ  
ΔΡ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΞΕΝΟΣ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ  
ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ


ΜΕΣΟΛΟΓΓΙ 2001

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

Εγκρίνεται

8-6-01

  
Κ. Ξένος

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

Εισαγωγή

*ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>*

*ΑΤΟΜΙΚΟΙ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ*

|  |    |
|--|----|
| 1. Εισαγωγή  | 1  |
| 2. Φασματοσκοπία εκπομπής  | 2  |
| 3. Φασματοσκοπία εκπομπής με την βοήθεια της φλόγας                            | 6  |
| 4. Φασματοσκοπία εκπομπής με την βοήθεια του πλάσματος                         | 9  |
| 5. Σχέση ανάμεσα στην κατάσταση ηρεμίας και την κατάσταση διέγερσης των ατόμων | 10 |
| 6. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης  | 13 |
| 6.1. Αρχές της μεθόδου   | 13 |
| 6.2. Όργανα ανάλυσης   | 15 |
| 6.2.1. Πηγή  | 15 |
| 6.2.2. Τύποι φλόγας  | 18 |
| 6.2.3. Παρεμβολές ή σφάλματα   | 23 |
| 6.2.3.1. Spectral interferences  | 23 |
| 6.2.3.2. Σφάλματα που οφείλονται στον ιονισμό των                              |    |

|   |    |
|---|----|
| ατόμων  | 25 |
| 6.2.3.3. Σφάλματα που οφείλονται στην παρουσία μιάς<br>χημικής ουσίας στο δείγμα                  | 26 |
| 6.2.3.4. Σφάλματα που οφείλονται σε φυσικές<br>παραμέτρους  | 27 |
| 6.2.4. Χρήση οργανικών διαλυτών   | 28 |
| 6.2.5. Προετοιμασία του διαλύματος  | 29 |
| 6.2.6. Όρια ανίχνευσης για την φασματοσκοπία ατομικής<br>απορρόφησης και την φασματοσκοπία φλόγας | 31 |
| 6.2.7. Ηλεκτροθερμική εξάχνωση  | 33 |
| 6.2.8. Προσδιορισμός του υδραργύρου με την βοήθεια φλόγας   | 37 |
| 7. Εσωτερικά standart και standart μέτρησης του οργάνου   | 38 |

## *ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>*

### *ΜΕΡΗ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ*

|   |    |
|---|----|
| 1. Πρόλογος                                 | 41 |
| 2. Εισαγωγή                                 | 41 |
| 3. Γενικός σχεδιασμός των οπτικών οργάνων   | 42 |
| 4. Πηγές της ακτινοβολίας                   | 48 |
| 4.1. Συνεχεία πηγές ενέργειας               | 49 |
| 4.2. Πηγές που εκπέμπουν ξεχωριστές γραμμές | 49 |
| 4.3. Πηγές laser                            | 50 |
| 4.3.1. Μέρη του laser                       | 51 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3.2. Μηχανισμός της δράσης των laser                                | 52  |
| 4.3.3. Μερικά παραδείγματα από laser που χρησιμοποιούνται             | 61  |
| 4.4. Laser διαλυμάτων   | 64  |
| 4.5. Laser ημιαγωγών  | 65  |
| 4.6. Μη γραμμικά οπτικά φαινόμενα με laser                            | 70  |
| 5. Συλλογείς κυμάτων  | 72  |
| 5.1. Φίλτρα   | 73  |
| 5.1.1. Φίλτρα παρεμβολής  | 74  |
| 5.1.2. Φίλτρα σε σχήμα σφήνας   | 78  |
| 5.1.3. Φίλτρα απορρόφησης   | 78  |
| 5.2. Μονοχρωμάτορες   | 81  |
| 5.2.1. Μέρη του Μονοχρωμάτορα   | 81  |
| 5.2.2. Πρίσματα Μονοχρωματόρων  | 85  |
| 5.2.3. Μονοχρωμάτορες με σχάρα διάθλασης                              | 87  |
| 5.2.4. Επίπεδη Σχάρα Διάθλασης  | 89  |
| 5.2.5. Κοίλες Σχάρες Διάθλασης  | 91  |
| 5.2.6. Ολογραμμική Σχάρα διάθλασης                                    | 91  |
| 5.2.7. Τα χαρακτηριστικά του μονοχρωμάτορα με σχάρα<br>διάθλασης      | 92  |
| 5.2.8. Δύναμη ανάλυσης του μονοχρωμάτορα                              | 95  |
| 5.2.9. Βαθμός συλλογής φωτός σαν δύναμη ανάλυσης του<br>μονοχρωμάτορα | 96  |
| 5.2.10. Επίπεδη τροποποιημένη σχάρα διάθλασης                         | 97  |
| 5.3. Σχιισμές μονοχρωμάτορα   | 102 |

|   |            |
|---|------------|
| 5.3.1. Η επιρροή του πλάτους της σχισμής στην ανάλυση                   | 103        |
| 5.3.2. Επιλογή του πλάτους της σχισμής                                  | 110        |
| 6. Δείγματα δοχείων   | 110        |
| 7. Ακτινοβολία μεταλλακτών ενέργειας                                    | 111        |
| 7.1. Εισαγωγή   | 111        |
| 7.1.2. Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού μετατροπέα ενέργειας                | 112        |
| 7.1.3. Τύποι μετατροπέων ενέργειας                                      | 113        |
| 7.2. Φωτονικοί μετατροπείς  | 116        |
| 7.2.1. Φωτοβολταϊκά ή Barrier-Layer κύτταρα                             | 117        |
| 7.2.2. Ηλεκτρονική λυχνία ή φωτοδιόδος                                  | 120        |
| 7.2.3. Δίοδο φωτοπολλαπλασιαστή   | 123        |
| 7.2.4. Δίοδος πυριτίου που χρησιμοποιείται σαν μετατροπέας<br>ενέργειας | 126<br>126 |
| 7.3. Πολλαπλοί φωτονικοί μετατροπείς                                    | 128        |
| 7.3.1. Διάταξη φωτοδιόδου   | 130        |
| 7.3.2. Διατάξεις που μεταφέρουν φορτία                                  | 134        |
| 7.3.3. Διάταξη που στηρίζεται στην μεταπήδηση των φορτίων               | 137        |
| 7.3.4. Διάταξη συλλογικής φορτίου                                       | 140        |
| 7.4. Φωτοαγωγιμότητα μεταλλακτών ενέργειας                              | 142        |
| 7.5. Θερμικοί μετατροπείς ενέργειας                                     | 143        |
| 7.5.1. Θερμοστοιχεία  | 144        |
| 7.5.2. Βολόμετρο  | 147        |
| 7.5.3. Πυροηλεκτρικοί μεταλλάκτες ενέργειας                             | 147        |
| 8. Επεξεργαστές και καταγραφείς σήματος                                 | 149        |

|  |     |
|--|-----|
| 8.1. Μετρητής φωτονίων   | 149 |
| 9. Οπτικές ίνες  | 151 |
| 9.1. Ιδιότητες των οπτικών ινών  | 151 |
| 9.2. Αισθητήρες Οπτικών ινών   | 154 |
| 9.3. Οπτικές ίνες για την χρονική διάκριση των διαφόρων σημάτων  | 154 |
| 10. Τύποι οπτικών οργάνων  | 159 |
| 11. Αρχές των μετασχηματισμών του fourier για οπτικές μετρήσεις  | 162 |
| 11.1. Ενυπάρχων πλεονεκτήματα των μετασχηματισμών του<br>fourier   | 163 |
| 11.2. Φασματοσκοπία που ορίζεται απ' το χρόνο  | 168 |
| 11.3. Παραγωγή φάσματος που εξαρτάται απ' τον χρόνο με την<br>διάταξη διαφοροποίησης σημάτων του Michelson | 172 |
| 11.3.1. Μετασχηματισμοί του fourier στα διαγράμματα<br>αντίστασης  | 179 |
| 11.3.2. Ανάλυση  | 182 |
| 11.3.3. Όργανα   | 183 |
| Βιβλιογραφία   | 184 |

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της πτυχιακής μου εργασίας ανέλαβα το θέμα με τίτλο «Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης», η οποία έχει ως αντικείμενό της τη καταγραφή και ανάλυση διαφόρων επιστημονικών μελετών που διεξήχθησαν από τον 20 αιώνα και μετέπειτα.

Η εργασία μου αυτή χωρίζεται σε δύο κύρια κεφάλαια στα οποία αναλύονται τα τρία είδη φασματοσκοπίας στην ορατή, στην υπέρυθρη και στην υπεριώδη περιοχή του φωτός.

Σε κάθε μία από τις τρεις περιοχές του φωτός αναφέρω τις οπτικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται, επεξηγώντας κάθε φορά την λειτουργία των επιμέρους τμημάτων όπως, των πρισμάτων, των σχισμών εισόδου του δείγματος που θα αναλυθεί, τις σχάρες διάθλασης τις αρχικές πηγές ακτινοβολίας (laser, κάθοδοι, κοινή φλόγα).

Επιπλέον χρησιμοποιώντας τις διατάξεις της φασματοσκοπίας αναλύω τους ποσοτικούς και ποιοτικούς προσδιορισμούς απλών στοιχείων ή

πολύπλοκων χημικών ενώσεων που έγιναν και γίνονταν από τις διάφορες επιστημονικές ομάδες σε ειδικά εργαστήρια.

Για παράδειγμα προσδιορίζουμε την συγκέντρωση του Μολύβδου, (Pb) και του Υδραργύρου (Hg) αέρα ή διαφόρων πρωτεϊνών όπως της χολερυθρίνης και της αιμοσφαιρίνης στο αίμα. Στη συνέχεια κάνουμε μία αναφορά στον τρόπο λειτουργίας των αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών, καθώς και στην κατασκευή των πρισμάτων και κυρίως των μέσων διάθλασης. Εξετάζουμε επίσης και τις προϋποθέσεις που πρέπει να τηρούνται για την παρασκευή τους.

Τέλος αναφέρομαι στις διατάξεις και στους τύπους που εφαρμόζονται στην υπέρυθη φασματοσκοπία μεγάλου μήκους κύματος, όπου χρησιμοποιούμε τους fourier.

Ελπίζω η εργασία μου αυτή και η ανάλυση των ερευνών που γίνεται να βοηθήσει στην παραπέρα κατανόηση των αρχών της φασματοσκοπίας, όσον αφορά όχι μόνο την πλευρά των χημικών αναλύσεων στην καθημερινή μας ζωή με τις φωτογραφικές μηχανές, τα scanner τιμών στα super markets, τα μηχανήματα ανάγνωσης των CD κ.λ.π.

Σπουδαστής

Κανελλόπουλος Ιωάννης



## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 1°

### ΑΤΟΜΙΚΟΙ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

#### 1. Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό σχετίζεται με την ακτινοβολία των ατόμων. Τα άτομα, δεν μπορούν να περιστρέφονται γύρω από ένα κεντρικό σημείο ούτε να κάνουν συνεχείς κινήσεις μπρος πίσω όπως τα μόρια, μόνο ενεργειακές αλλαγές μπορούν να λάβουν μέρος, όταν ακτινοβολείτε ενέργεια. Υπάρχουν πολλοί τρόποι να πάρεις ελεύθερα άτομα και να μετρήσεις την ακτινοβολία που εκπέμπουν. Οι κυριότερες τεχνικές που παρουσιάζονται σ' αυτό το κεφάλαιο, αφορούν την ατομική εκπομπή στην οποία τα άτομα διεγείρονται από μια ηλεκτρική σπίθα ή μια ηλεκτρική εκκένωση.

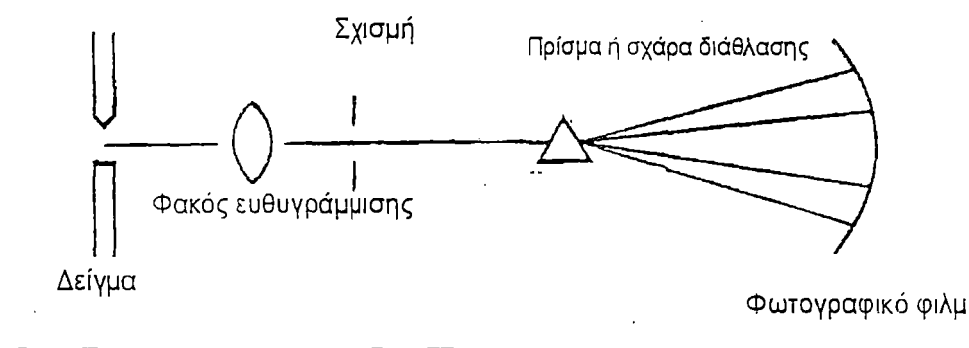
Η εκπομπή φλόγας αερίου έχει το ίδιο αποτέλεσμα επίσης, καθώς μετριέται η εκπομπή ακτινοβολίας που παράγεται απ' την επίδραση της φλόγας πάνω στα άτομα.

Τέλος υπάρχουν πολλοί τύποι φλόγας που χρησιμοποιούνται ή και ηλεκτροθερμικοί τρόποι που γίνονται χωρίς την βοήθεια φλόγας και εφαρμόζονται σε εξαιρετικά ευαίσθητες εκπομπές ακτινοβολίας.

## 2. Φασματοσκοπία εκπομπής

Αυτή είναι μια καλά εφαρμοσμένη μέθοδος και μια εξαιρετικά χρήσιμη τεχνική προκειμένου να μελετήσεις τις χημικές ιδιότητες των ανόργανων συστατικών σε διαφόρων τύπων ανάλυσης. Η πιο κοινή χρήση είναι η κατευθείαν ανάλυση στερεών προκειμένου να υπολογίσεις την φύση, την σύνθεση και την αναλογία που αυτά εμφανίζονται μέσα σ' ένα σώμα. Ένα τυπικό οπτικό όργανο (spectrograph) που χρησιμοποιείται γι' αυτόν τον σκοπό φαίνεται στην εικόνα 1.

Εικόνα 1



Σχηματική αναπαράσταση του φασματοφωτομέτρου

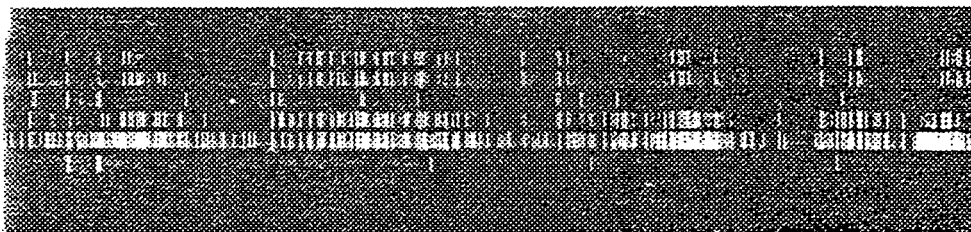
Το οπτικό όργανο βασίζεται σε φωτογραφικές αρχές.

Βασικά, η ενεργειακή πηγή αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη (που έχει το σχήμα κούπας) και από μία ηλεκτρική εκκένωση που παράγεται απ' το ηλεκτρόδιο αυτό και από ένα άλλο. Αυτό οδηγεί τα χημικά συστατικά από μια υγρή ή στερεή φάση σε μία αέρια, στην συνέχεια ασκείται μια πίεση στ' άτομα -τα οποία είναι όλα του ίδιου συστατικού- με αποτέλεσμα να μεταπηδούν τα ηλεκτρόνια σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Τα διεγερμένα ενεργειακά επίπεδα έχουν σύντομη διάρκεια ζωής, και τα  $e$  επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση, εκπέμποντας ένα φωτόνιο και ενέργεια που είναι ίση με  $h \nu$ . Όμως τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται είναι πολλά με αποτέλεσμα να εκπέμπεται φως.

Το φως περνάει μέσα από μία οπή και πέφτει πάνω σ' ένα πρίσμα εκεί το φως αναλύεται σε διάφορα μήκη κύματος. Αντί για το πρίσμα χρησιμοποιείται ένα άλλο υλικό (grating) ή Σχάρα το οποίο επιτρέπει στα κύματα να περνάνε, εμφανίζοντας μικρότερη αντίσταση σε σύγκριση μ' αυτή του πρίσματος. Επειδή υπάρχουν τόσα πολλά κύματα είναι προτιμότερο αντί για ένα μετρητή να τοποθετήσουμε ένα φωτογραφικό φιλμ ή μία φωτογραφική πλάκα. Το κάθε κύμα αφήνει μία μαύρη γραμμή όταν πέφτει πάνω στο φιλμ (στα αρνητικά του φιλμ).

Οι αποτυπώσεις (απ' τα θετικά του φιλμ) φαίνονται στην εικόνα 2.

## Εικόνα 2



Τυπικό φασματογράφημα εκπομπής: Το φάσμα στην βάση του γραφήματος είναι του χαλκού, ενώ το φάσμα στο πάνω μέρος είναι του σιδήρου. Το γράφημα αυτό παράγεται από δείγματα ορυκτών που περιέχουν τα στοιχεία του σιδήρου και του χαλκού. Η εικόνα αυτή αποτυπώνεται από το φιλμ σαν θετική και έτσι οι γραμμές φάσματος εμφανίζονται άσπρες σε ένα μαύρο φόντο.

Μπορείς να δεις το μεγάλο πλήθος των γραμμών που αντιστοιχούν σε κάθε ένα μήκος κύματος. Η ακρίβεια των γραμμών εξαρτάται α. από τον χρόνο που κάνει το φως για να πέσει πάνω στο φιλμ β. την συγκέντρωση του φωτοευαίσθητου υλικού πάνω στο φιλμ γ. η ευαισθησία του φωτογραφικού υλικού που αποτυπώνεται στο φως δ. και τέλος οι συνθήκες διατήρησης του φιλμ. Το φωτογραφικό υλικό πρέπει να έχει ευαισθησία στα μήκη κύματος που αναλύονται απ' το πρίσμα, αυτά αφορούν κυρίως συχνότητες από 4-400 nanometers.

Οι δυσκολίες παρουσιάζονται στην κατανομή του φωτοευαίσθητου υλικού πάνω στο φιλμ, πράγμα που επηρεάζει την ευαισθησία του –και στις διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα αέρια άτομα ενός υλικού σε σύγκριση με ενός άλλου. Οποσδήποτε αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται ευρέως στην Βιομηχανία για ποιοτικές αναλύσεις.

Μία παραλλαγή του προηγούμενου τρόπου είναι η μέτρηση του φωτός που αντιστοιχεί στην αποτύπωση μίας γραμμής πάνω στο φιλμ προς το φως που παράγεται απ' όλα τα άτομα του υλικού. Η μέτρηση αυτή γίνεται από ένα όργανο που «densitometer», απ' την ένδειξη αυτή παίρνουμε την συγκέντρωση του μετάλλου στο μίγμα.

Η «Emission spescctometry» ή φασματοσκοπία εκπομπής βρίσκει την μεγαλύτερη χρήση για ποιοτικές αναλύσεις. Γενικώς έχει εύκολη χρήση, πολλά δείγματα μπορούν να αποτυπωθούν σ' ένα μόνο φιλμ, όπως της εικόνας 2.

Το φιλμ μετατοπίζεται – με μηχανικό τρόπο – κάθε φορά που αλλάζουμε δείγμα, προκειμένου να φτάνει σ' αυτό το φως που παράγεται από κάθε ξεχωριστό δείγμα. Μετά πρέπει να χειριζόμαστε το φιλμ με ιδιαίτερη προσοχή, όσο αφορά τα υλικά που χρησιμοποιούνται στο δείγμα και τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στα υλικά αυτά. Για παράδειγμα πρέπει να γνωρίζουμε το μήκος κύματος του σιδήρου που αντιστοιχεί σ' ένα συγκεκριμένο πλήθος γραμμών πάνω στο φιλμ. Έτσι είναι εύκολο να τις εντοπίσουμε και να μετρήσουμε την πυκνότητά τους με το πυκνόμετρο «densitometer». Το όργανο αυτό προβάλλει το φιλμ σε μία οθόνη. Με τον τρόπο αυτό φαίνεται η αλληλοεπικάλυψη ανάμεσα στις επιθυμητές γραμμές –σιδήρου- και σ' άλλες «ύποπτες», με αποτέλεσμα να διορθώνουμε τις ενδείξεις που αφορούν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία από ένα υλικό η οποία αποτυπώνεται με την μορφή γραμμών πάνω στο φιλμ.

Το γεγονός αυτό συμβαίνει αρκετά συχνά, έτσι είναι καλύτερο να απορρίψεις το λιγότερο τρεις απ' τις κύριες (έντονες) γραμμές της ακτινοβολίας του ύποπτου υλικού.

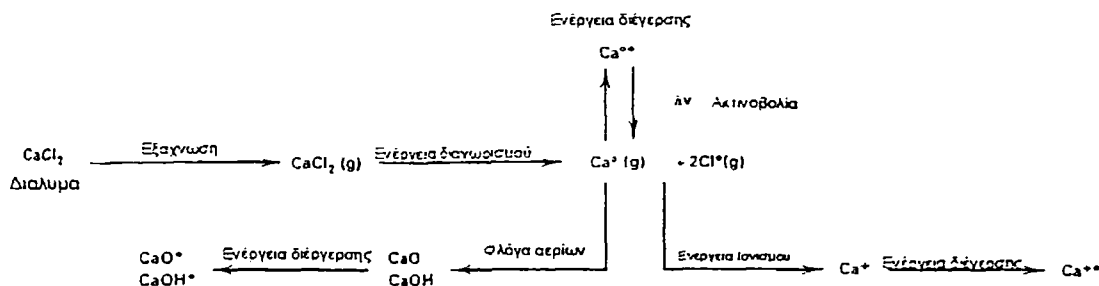
Όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος αυτή είναι απαραίτητο να προστατεύουμε πάντα μάτια απ' την επιβλαβή επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας. Πρέπει να αποφεύγουμε να κοιτάμε τα ηλεκτρόδια όταν αυτά βρίσκονται σε λειτουργία.

### 3. Φασματοσκοπία εκπομπής με την βοήθεια της φλόγας

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται στην κλινική χημεία. Οι βασικές αρχές της είναι ίδιες με της «Emission spectrometry». Όμως η πηγή της ενέργειας στην μέθοδο αυτή είναι η φλόγα. Αυτή είναι πολύ χαμηλή πηγή ενέργειας, έτσι το φάσμα της Μετρούμενης ακτινοβολίας είναι απλούστερο, αφού έχουμε λιγότερα μήκη κύματος και σε αντιστοιχία λιγότερες γραμμές πάνω στο φιλμ. Τέλος το μείγμα εισάγεται πάνω στην φλόγα σε υγρή κατάσταση. Αυτή η τεχνική είναι σχετικά απλή.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φλόγα. Βασικά το μείγμα εισάγεται στην φλόγα, μ' ένα spray. Ο μηχανισμός παραγωγής του ατομικού φάσματος είναι εξαιρετικά πολύπλοκος, η βασική διαδικασία εξηγείται στην εικόνα 3.

Εικόνα 3



Η διαδικασία που λαμβάνει χώρα με τη φλόγα ως πηγή διεγερσης των ατόμων

Αρχικά ψεκάζουμε πάνω στην φλόγα ένα μείγμα απ' ένα ένυδρο άλας. Το άλας διασπάται και παράγονται ελεύθερα άτομα σε αέρια κατάσταση. Το κύριο μέρος απ' τα άτομα αυτά μπορεί να διεγείρεται απ' την ενέργεια της φλόγας. Όταν τα άτομα αυτά επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση εκπέμπουν φωτόνια χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Στην συνέχεια η ενέργεια αυτή μετριέται με ένα μετρητή φάσματος ακτινοβολίας. Επειδή το εύρος του φάσματος είναι μικρό, η μέτρηση μπορεί να γίνει και με απλά φίλτρα, που απομονώνουν τις συγκεκριμένες γραμμές του μαγνητικού φάσματος που παράγεται.

Η ποσότητα της ακτινοβολίας που μετριέται εξαρτάται απ' την συγκέντρωση που έχει η μετρούμενη ουσία στο μείγμα, που ψεκάζεται πάνω στην φλόγα.

Όπως φαίνεται στην εικόνα άλλες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν με την επίδραση της φλόγας – όπως οξείδωση του Ca – μειώνουν τον αριθμό των ελεύθερων ατόμων και κατά συνέπεια και την ένδειξη της μετρούμενης ακτινοβολίας.

Μόλις ξεκίνησε η φωτομετρία με την βοήθεια της φλόγας, μόνο «ψυχρές» πηγές θερμότητας – φλόγες δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν. Είδαμε πριν ότι μόνο ένα μικρό μέρος απ' το υλικό που θέλουμε να μετρήσουμε χάνεται με την φλόγα. Η ποσότητα αυτή αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της φλόγας.

Επίσης η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε λίγα υλικά, ειδικά σε όσα δίνουν συγκεκριμένο φάσμα. Μόνο, στα αλκάλια όπως το Νάτριο, το Κάλιο και το Λίθιο χρησιμοποιείται η μέθοδος αυτή. Όμως με φλόγες που δημιουργούνται από οξυασετυλίνη (οξυγόνο + ασετυλίνη) και οξειδίων του αζώτου – ασετυλίνης μπορείς να αναλύσεις πάνω από 60 υλικά. Έχουμε καλά αποτελέσματα με τον τρόπο αυτό γιατί μετράμε την διαφορά ανάμεσα στην αρχική φάση του ατόμου και στην φάση που εκπέμπει ένα φωτόνιο. Έτσι οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μετρήσεις περιορίζονται στην ευαισθησία του καταγραφέα και στο είδος της φλόγας που χρησιμοποιείται.



#### 4. Φασματοσκοπία εκπομπής με την βοήθεια του πλάσματος

Η χρήση του πλάσματος σαν πηγή διεγέρσεως των ηλεκτρονίων απέκτησε μεγάλη σημασία τα τελευταία χρόνια.

Το είδος του πλάσματος που χρησιμοποιείται στην φασματοφωτομετρία, ονομάζεται ICP και δημιουργείται απ' την επίδραση των ραδιοκυμάτων σ' ένα αέριο που βρίσκεται σε κίνηση. Το αργό κινείται μέσα απ' ένα κανάλι που αποτελείται από  $\text{SiO}_2$ , γύρω απ' αυτό είναι τυλιγμένο ένα σύρμα Χαλκού. Στο σύρμα προκαλείται μία ροή ηλεκτρονίων που δημιουργείται απ' τα ραδιοκύματα τα οποία έχουν συχνότητα από 5-75 MHz και ισχύ 1-2 Kwatt. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός μεταβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου. Αυτό προκαλεί την μεταφορά ρεύματος μέσα απ' το αέριο, το οποίο τελικά θερμαίνεται. Το Αργό δεν επιτρέπει την διέλευση ρεύματος σε συνήθη θερμοκρασία, για να γίνει αυτό είναι απαραίτητη η ύπαρξη του μαγνητικού πεδίου απ' το Σύρμα Χαλκού.

Η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα απ' το αέριο έχει σαν αποτέλεσμα την γρήγορη θέρμανση του και η θερμοκρασία στην οποία φτάνει κυμαίνεται από 9.000-10.000K.

Αυτός ο τύπος διεγερσης έχει πολλά πλεονεκτήματα για ανάλυση. Πρώτον τα δείγματα μπορούν να βρίσκονται σε υγρή μορφή και για την ανάλυσή τους να χρησιμοποιείται η μέθοδος με το σπρέι, όπως στην φασματοφωτομετρία, με την βοήθεια της φλόγας. Αυτό κάνει όλη την διαδικασία πολύ απλούστερη απ' ότι στην κλασική φασματοφωτομετρία.

Σήμερα η μέθοδος με το φιλμ στην φασματοφωτομετρία έχει αντικατασταθεί από μία ευκολότερη μέθοδο που στηρίζεται στην είσοδο του φωτός από μία φωτογραφική κάθοδο. Το φως στην συνέχεια οδηγείται σ' ένα κανάλι που αποτελείται από ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Με τον τρόπο αυτό χωρίζεται το φως σε διαφορετικά μήκη κύματος που καταγράφονται απ' το ηλεκτρικό σήμα που παίρνουμε απ' το κάθε ηλεκτρόδιο.

Εξαιτίας της πολύ υψηλής θερμοκρασίας του πλάσματος στα περισσότερα υλικά γίνεται πολύ καλή ανάλυση. Η μέθοδος αυτή είναι ιδανική για ενώσεις ορισμένων στοιχείων με το οξυγόνο, όπως του Βορίου, του φωσφόρου, του ουρανίου και του βολφραμίου. Ακόμα χρησιμοποιείται και για στοιχεία τα οποία τα άτομα τους διεγείρονται δύσκολα όπως του Ψευδαργύρου και του Καδμίου. (Είναι λογικό η φασματοφωτομετρία με το πλάσμα να απαιτεί πολύ περισσότερους κανόνες ασφαλείας απ' την απλή φασματοφωτομετρία ή την φασματοφωτομετρία με την βοήθεια της φλόγας). Τα όρια ανίχνευσης είναι πολύ καλύτερα απ' των προηγούμενων μεθόδων.

##### 5. Σχέση ανάμεσα στην κατάσταση ηρεμίας και την κατάσταση διεγερσης των ατόμων

Η σχέση ανάμεσα στον πληθυσμό των ατόμων που βρίσκονται σε κατάσταση ηρεμίας ( $N_0$ ) και των ατόμων που διεγείρονται ( $N_e$ ) εκφράζεται απ' τον τύπο του Maxwell - Boltzmann: Τη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται με την βοήθεια της φλόγας

$$\frac{N_e}{N_0} = \frac{g_e}{g_0} \cdot e^{-(E_e - E_0)/(K)} \quad \text{Σχ.1}$$

Όπως  $g_e$ ,  $g_0$  είναι τα «συγκριτικά Βάρη» ανάμεσα στην φάση διέγερσης και φάση ηρεμίας των ατόμων

$E_e$  και  $E_0$  είναι η ενέργεια των δύο φάσεων (=h.v;  $E_0$  είναι συνήθως 0)

$K$  είναι η Σταθερά του Boltzmann και είναι ίση με  $1,3805 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία

Τα συγκριτικά βάρη εξηγούν την «συμπεριφορά» του ηλεκτρονίου στις δύο φάσεις. Αυτή εκφράζεται αριθμητικά με κβαντικούς υπολογισμούς:

Ο πίνακας 1 δείχνει το πηλίκο  $N_e/N_0$  για 2000 και 3000K. Βλέπουμε πως ακόμα και για τα άτομα που διεγείρονται εύκολα όπως του Νατρίου, ο αριθμός ατόμων που διεγείρονται είναι μικρός.

Πίνακας 1

Τιμές του  $N_e/N_0$  για διαφορετικές γραμμές απορρόφησης

| Μήκος κύματος σε nm | $N_e/N_0$             |                       |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|
|                     | 2000 K                | 3000 K                |
| $N_a$ 589,0         | $9,9 \times 10^{-6}$  | $5,9 \times 10^{-4}$  |
| $C_a$ 422,7         | $1,2 \times 10^{-7}$  | $3,7 \times 10^{-5}$  |
| $Z_n$ 213,8         | $7,3 \times 10^{-15}$ | $5,4 \times 10^{-10}$ |

Τα συστατικά που εκπέμπουν μικρά μήκη κύματος ή μήκη κύματος με μεγάλη ενέργεια, χρειάζονται πολύ περισσότερη ενέργεια για να διεγερθούν με αποτέλεσμα με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας – όπου η θερμοκρασία σπάνια ξεπερνάει τους 3.000K να έχουμε μικρή ακρίβεια. Αντίθετα όταν τα συστατικά εκπέμπουν μεγαλύτερα μήκη κύματος, η μέθοδος αυτή είναι πιο αποτελεσματική.

Απ' τον πίνακα παρατηρούμε ότι ο αριθμός των ατόμων που διεγείρονται εξαρτάται πολύ απ' την θερμοκρασία. Όμως ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται σε κατάσταση ηρεμίας είναι σχεδόν 100% ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.

Στην φωτομετρία με φλόγα μετράμε τα άτομα που βρίσκονται σε κατάσταση διέγερσης ενώ στην φασματοφωτομετρία με ραδιοκύματα μετράμε τον πληθυσμό των ατόμων που βρίσκονται σε φάση ηρεμίας.

Παρ' όλα αυτά οι διαφορές, όσο αφορά την ακρίβεια απ' τις δύο μεθόδους για τα 300nm στην πράξη δεν είναι τόσο μεγάλες όσο αυτές που προβλέπονται με την εφαρμογή του τύπου του Boltzmann.

Για παράδειγμα σε πολλά δείγματα απ' την επίδραση της φλόγας σχηματίζονται μεταλλικά οξείδια ή οξυγονούχες ενώσεις. Έτσι μειώνεται αρχικά ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται σε κατάσταση ηρεμίας, αλλά και των ατόμων που διεγείρονται.

## 6. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

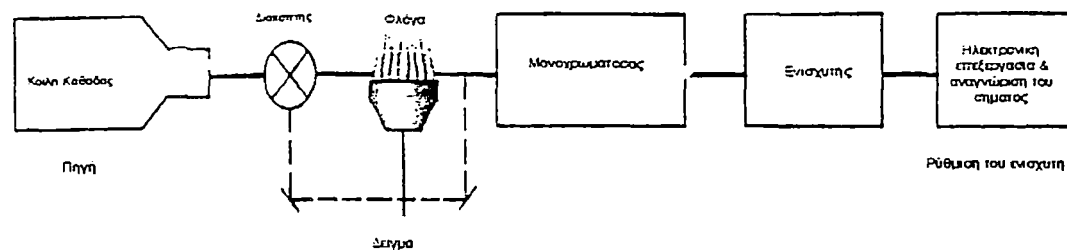
Μία τεχνική που σχετίζεται με την φωτομετρία φλόγας. Είναι η μέτρηση του φάσματος που παράγεται απ' τα άτομα απ' την επίδραση ραδιοκυμάτων τα οποία προέρχονται από μια συνεχής ψυχρή πηγή - φλόγα. Η διαφορά βρίσκεται δηλαδή στον τρόπο διέγερσης των ατόμων. Εξαιτίας αυτής της κοινής ιδιότητας που έχουν θα επιχειρήσουμε να κάνουμε συγκρίσεις ανάμεσα σ' αυτές τις δύο μεθόδους.

### 6.1. Αρχές της μεθόδου

Το μείγμα ψεκάζεται στην φλόγα όπως στην φωτομετρία με φλόγα, εξαχνώνεται και χρησιμοποιώντας την ενέργεια διασπάται σε άτομα, τα οποία βρίσκονται σε αέρια κατάσταση. Μερικά απ' αυτά διεγείρονται απ' την θερμότητα που εκπέμπει η φλόγα, όμως τα περισσότερα παραμένουν στην αρχική τους κατάσταση.

Στα άτομα που δεν έχουν διεγερθεί, δίνεται ενέργεια από μία πηγή ραδιοκυμάτων. Το μήκος κύματος αυτών των ραδιοκυμάτων που εκπέμπει η πηγή είναι το ίδιο με αυτό που δίνουν τα άτομα με την επίδραση της φλόγας. Η μέθοδος αυτή περιγράφεται σχεδιαγραμματικά στο σχήμα 4.

Σχήμα 4



Σχηματικό διάγραμμα ενός οργάνου ατομικής απορρόφησης

Η εκπομπή ραδιοκυμάτων σε σχέση με αυτή που απορροφάται απ' τα άτομα εκφράζεται με τον νόμο του Beer's. Ο λογάριθμος - που προκύπτει απ' τον νόμο του Beer's - εξαρτάται άμεσα: α) με την αντίσταση που συναντούν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα προκειμένου να ταξιδέψουν έως το σημείο της φλόγας, η οποία θεωρείται πρακτικά αμελητέα, β) με την συγκέντρωση των ατόμων μέσα στο αέριο μίγμα πράγμα που καθορίζει η αρχική σύσταση του μείγματος. Στην διαδικασία αυτή γενικά συνηθίζεται να έχουμε απ' την αρχή υπολογίσει με ακρίβεια τα διάφορα μέρη του μείγματος, το οποίο ψεκάζεται πάνω στην φλόγα.

Το μικρότερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι για κάθε υλικό που πρόκειται να αναλυθεί χρειάζεται μια διαφορετική πηγή ραδιοκυμάτων κάθε φορά.

## 6.2. Όργανα ανάλυσης

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για την μέθοδο αυτή είναι μία πηγή ραδιοκυμάτων, μία πηγή θερμότητας (φλόγα), ένα φίλτρο που απομονώνει συγκεκριμένα κύματα ακτινοβολίας (απομονωτής) και τέλος ένας καταγραφέας. Η φλόγα βρίσκεται ανάμεσα στην πηγή ραδιοκυμάτων και στον απομονωτή. Η διάταξη αυτή απεικονίζεται στην εικόνα 4. Με τη διάταξη αυτή υπολογίζεται ακριβώς από τον καταγραφέα, ο λόγος ανάμεσα στην ενέργεια που εκπέμπεται απ' την πηγή ραδιοκυμάτων και στην ενέργεια που καταγράφεται στο τέλος της διαδικασίας.

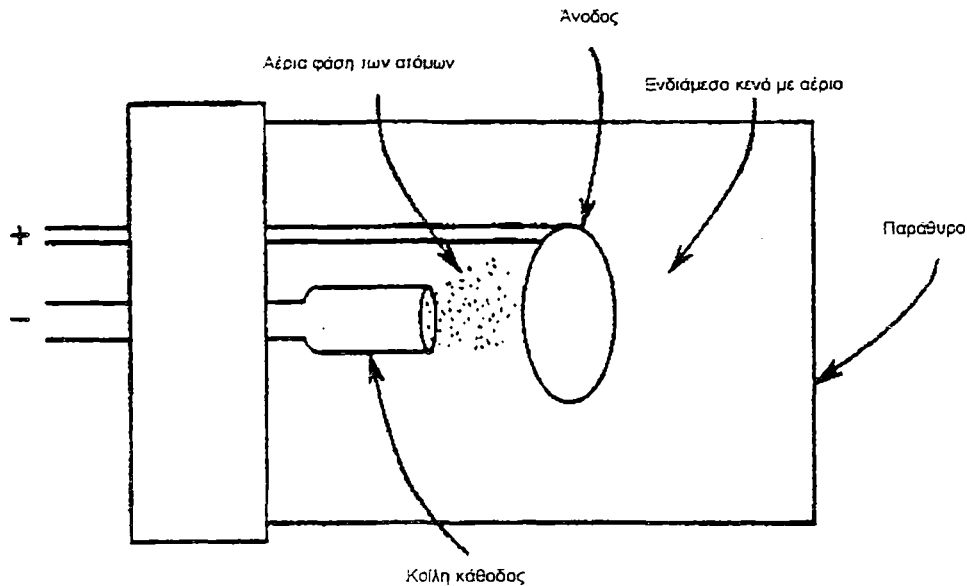
Στην συνέχεια ένας άλλος καταγραφέας υπολογίζει τον λογάριθμο αυτής της αναλογίας. Χαρακτηριστικό είναι πως οι καταγραφές παίρνουν ενδείξεις μόνο απ' την συχνότητα που εκπέμπεται απ' τον αντιστάτη.

### 6.2.1. Πηγή

Η πηγή ενέργειας των κυμάτων που χρησιμοποιείται για την ατομική απορρόφηση εκπέμπει μήκη κύματος με πολύ μικρό πλάτος που κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες μέχρι 1000 Angstrom, το μέγιστο. Εξαιτίας του πολύ μικρού μήκους κύματος, μόνο μια μικρή ποσότητα ραδιοκυμάτων μπορεί να περάσει από την οπή και να κατευθυνθεί προς την πηγή της συνεχής φλόγας.

Η πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι μια κάθοδος από  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  με δομή παρόμοια του καολινίτη. Η κατασκευή της απεικονίζεται στο σχήμα 5.

Σχήμα 5



Ο σχεδιασμός μιας κοίλης λάμπας καθόδου

Αποτελείται από μια κυλινδρική κάθοδο από  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και από μία άνοδο Βολφραμίου. Αυτά είναι κλεισμένα σε ένα γυάλινο κουτί, το οποίο έχει μία οπή. Τα μήκη κύματος που εκπέμπονται είναι συνήθως στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γυάλινο κουτί είναι κάτω απ' την επίδραση της πίεσης και ο κενός χώρος συμπληρώνεται με Αργό ή Νέο. Μια πηγή υψηλής τάσης εγκαθίστανται κάθετα στα ηλεκτρόδια, ιονίζοντας τα



άτομα του αερίου. Αυτά τα θετικά άτομα συγκεντρώνονται στην αρνητική κάθοδο. Με την σειρά τους τα ιόντα αυτά βομβαρδίζουν την κάθοδο με αποτέλεσμα τα άτομα του μετάλλου να μεταπέιπουν σε τροχιές υψηλότερης ενέργειας. Όταν τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στην αρχική τους τροχιά, τότε εκπέμπονται χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Επίσης παράγονται και μήκη κύματος απ' το ίδιο το αέριο αλλά αυτά είναι αρκετά διαφορετικά απ' τα μήκη κύματος του μετάλλου.

Τα μήκη κύματος που διασχίζουν την φλόγα απορροφούνται απ' το υλικό που αναλύεται επειδή έχουν το κατάλληλο μήκος κύματος. Τα ισχυρότερα μήκη κύματος παράγονται από τις μετακινήσεις των ηλεκτρονίων από τροχιές μεγαλύτερης ενέργειας σε τροχιές με μικρότερη ενέργεια.

Τα κύματα που παράγονται από την κάθοδο έχουν μικρότερο πλάτος απ' αυτά που παράγονται απ' την επίδραση της φλόγας πάνω στο υλικό, επειδή εφαρμόζονται υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης. Έτσι τα μήκη κύματος που προέρχονται απ' την αρχική πηγή απορροφούνται απ' το υλικό σχετικά γρήγορα και σ' όλη την έκταση της μάζας του απ' την στιγμή που βρίσκεται στην αέρια φάση. Όμως δεν πρέπει το μήκος κύματος των ραδιοκυμάτων να συμπίπτει με το μήκος κύματος του υλικού που εκπέμπουν τα άτομα μόλις διεγερθούν απ' την φλόγα. Το γεγονός αυτό συμβαίνει πολύ σπάνια.

Μερικές φορές είναι πιθανό η κάθοδος να αποτελείται από διαφορετικά υλικά με αποτέλεσμα το καθένα απ' αυτά να εκπέμπει

ξεχωριστά μήκη κύματος. Αυτές οι πηγές ενέργειας χρησιμοποιούνται για την ανάλυση δύο ή τριών υλικών. Όμως οι κάθοδοι αυτοί έχουν μικρή διάρκεια ζωής γιατί κάθε υλικό έχει διαφορετικό βαθμό φθοράς.

### 6.2.2. Τύποι φλόγας

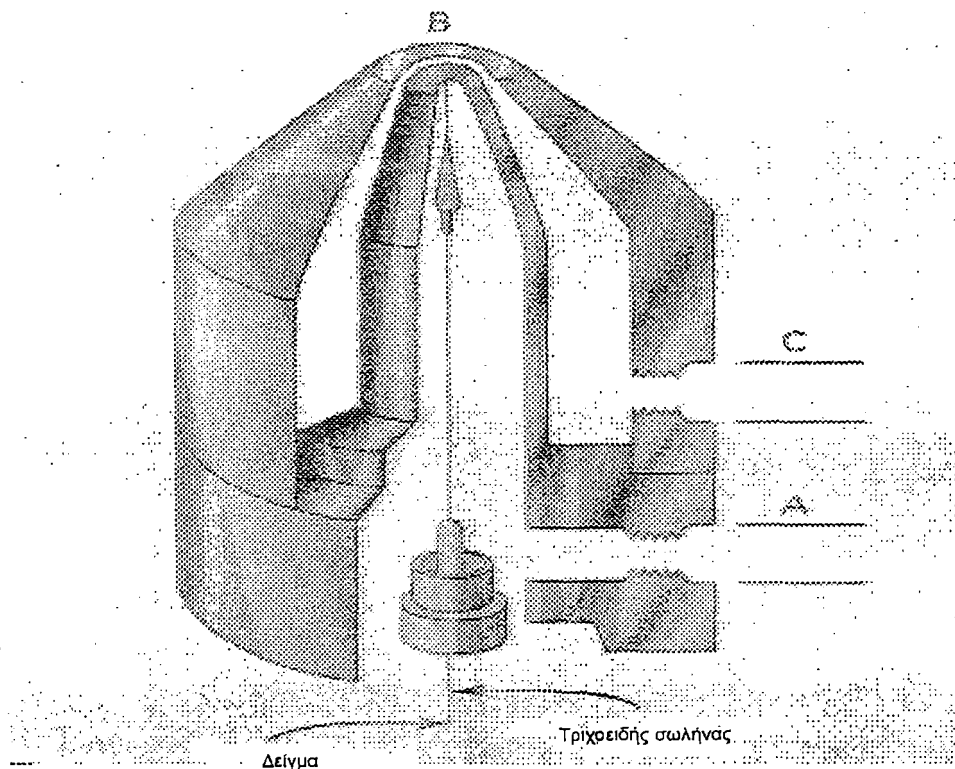
Υπάρχουν δύο τύποι φλόγας που χρησιμοποιούνται για την ατομική απορρόφηση. Ο πρώτος φαίνεται στην εικόνα 6. Στηρίζεται στην δημιουργία ενός μείγματος ανάμεσα στο αέριο και στο δείγμα. Το αέριο μαζί με το δείγμα – που βρίσκεται σε υγρή κατάσταση – οδηγούνται σε μία διόδο. Εκεί πνέζονται και κατευθύνονται στην κορυφή όπου καίγεται το μείγμα.

Στο δεύτερο τύπου το μείγμα ανάμεσα στο αέριο και στο δείγμα ομογενοποιείται σ' ένα πολύ μεγαλύτερη χώρο και μετά οδηγείται στην κεφαλή της φλόγας. Το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος – που βρίσκεται σε υγρή κατάσταση – δεν ομογενοποιείται και παραμένει στα τοιχώματα του δοχείου με την μορφή μεγάλων σταγονιδίων σε ποσοστό 90%.

Υπάρχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα απ' τους δύο τύπους φλόγας. Ο πρώτος τύπος έχει το μειονέκτημα στο τελικό μείγμα να παρουσιάζονται μεγάλες σταγόνες με αποτέλεσμα να μην μπορούν να μετατραπούν σε αέριο πλήρως. Το γεγονός αυτό όπως είναι φυσικό επηρεάζει τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται σε αέρια κατάσταση και άρα την μέτρηση του εκπεμπόμενου φωτός.

Γενικά ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται σε αέρια κατάσταση εξαρτάται περισσότερο απ' την ομογενοποίηση και το βάρος του μείγματος παρά απ' το είδος της φλόγας. Ακόμα υπάρχει πρόβλημα στην αντίσταση του μείγματος κατά μήκος του σωλήνα που οδηγεί στην κορυφή της φλόγας. Όμως η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για στερεά που εξαχνώνονται σχετικά εύκολα όπως η ουρία και ορισμένα συστατικά απ' το πλάσμα του αίματος. Η διάταξη αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί με όλους σχεδόν τους τύπους φλόγας.

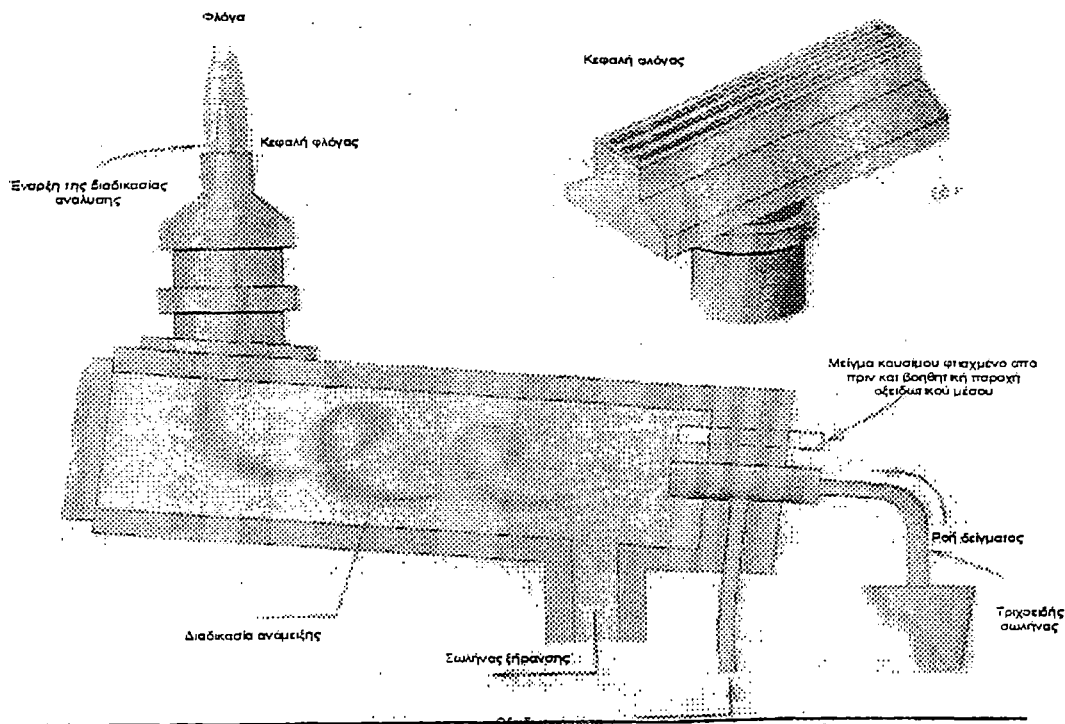
Σχήμα 6



Ολική κατανάλωση του αναλυόμενου δείγματος από την φλόγα: A: ροή οξειδωτικού μέσου, B: επιφάνεια μίξης, C: ροή καυσίμου

Ο δεύτερος τύπος φλόγας γενικά περιορίζεται σε σχετικά μικρή ταχύτητας φλόγες. Αν και ένα μεγάλο μέρος του δείγματος χάνεται με τον τρόπο αυτό παίρνουμε περισσότερο ακριβή αποτελέσματα, επειδή οι σταγόνες έχουν μικρότερο μέγεθος απ' την στιγμή που το μείγμα ομογενοποιείται σ' αυτό το δοχείο πολύ καλύτερα. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται πολύ ήσυχα, ενώ αντίθετα ο προηγούμενος τρόπος είναι θορυβώδης. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται ο δεύτερος τύπος φλόγας, ένας τυπικός αντιπρόσωπος του είδους είναι αυτός που φαίνεται στο σχήμα 7.

Σχήμα 7



Μείγμα φλόγας (α) Νεφέλωμα, δοχείο ανάμιξης και φλόγα, (β) κεφαλή φλόγας

Η κεφαλή της φλόγας αποτελείται από τρεις σχισμές απ' τις οποίες εξέρχεται το αέριο μείγμα. Αυτός ο τύπος φλόγας έχει ευκολότερο χειρισμό απ' τους άλλους αλλά πρέπει να δίνεται προσοχή στο να μην υπερθερμαίνεται, ιδιαίτερα όταν αναλύουμε οργανικές ενώσεις.

Οι φλόγες που χρησιμοποιούνται στην ατομική απορρόφηση μαζί με τις μέγιστες θερμοκρασίες που αναπτύσσουν φαίνονται στον πίνακα 2 .

Πίνακας 2

Θερμοκρασίες και ταχύτητες ειδών φλόγας που χρησιμοποιούνται συνήθως

| Μίξη φλόγας                    | Μέγιστη ταχύτητα φλόγας σε cm/s | Μέγιστη θερμοκρασία |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Υδρογόνο-οξυγόνο               | -                               | 2677                |
| Υδρογόνο-αέρας                 | -                               | 2045                |
| Προπάνιο-αέρας                 | -                               | 1725                |
| Προπάνιο-οξυγόνο               | -                               | 2900                |
| Ακετυλένιο-αέρας               | 160                             | 2250                |
| Ακετυλένιο-οξυγόνο             | 1130                            | 3060                |
| Ακετυλένιο-οξείδιο του αζώτου  | 180                             | 2955                |
| Υδρογόνο-εισερχόμενο ρεύμα αέρ | -                               | 1577                |

Η περισσότερο διαδεδομένη φλόγα είναι αυτή που προέρχεται από ένα μείγμα ασετυλίνης και υποξειδίου του αζώτου.

Ενδεικτικό είναι ότι δεν επιθυμούνται μεγαλύτερες θερμοκρασίες γιατί μπορούν να προκαλέσουν ιονισμό στα άτομα του αερίου.

Αντίθετα η φλόγα αυτή είναι πολύ χρήσιμη και τις περισσότερες φορές δημιουργούνται υπό την επίδραση της οι οξυγονούχες ενώσεις των υλικών που αναλύονται. Η φλόγα ασετυλίνης ή άλλων υδρογονανθράκων προκαλεί απορρόφηση απ' τα συστατικά του δείγματος σε μήκη κύματος κάτω από 200 nm. Η φλόγα οξυγόνου-υδρογόνου χρησιμοποιείται για αναλύσεις μεγαλύτερης ακρίβειας. Αυτή είναι μία χρωματιστή φλόγα που χρησιμοποιείται για υλικά όπως το Αρσενικό (193,5 nm) και το Σελήνιο (197,0 nm), τα οποία εισάγονται στο τελικό μείγμα που περνάει στην φλόγα με την μορφή υβριδίων ( $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ).

Όμως στην ανάλυση με την φλόγα αυτή μπορούν να παρουσιαστούν ύποπτες μετρήσεις. Η φλόγα υποξειδίων-ασετυλίνης προσφέρει το πλεονέκτημα ότι ελαχιστοποιεί τον κίνδυνο αυτό, επειδή τα άτομα απορροφούν ενέργεια σε χαμηλά μήκη κύματος.

Στην φασματοφωτομετρία με την βοήθεια της φλόγας, οι φλόγες που αναπτύσσουν μεγάλη ή υψηλή θερμοκρασία όπως οξυγόνου-ασετυλίνης ή νιτρικών οξειδίων - ασετυλίνης χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ενός πλήθους δειγμάτων. Η φλόγα οξυγόνου-ασετυλίνης έχει μεγάλη ταχύτητα και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον δεύτερο τύπο φλόγας ( σχήμα 7)

Όμως η φλόγα νιτρικών οξειδίων-ασετυλίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τύπο αυτό. Εξαιτίας των πολύ υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται οι φλόγες αυτές κινδυνεύει να λιώσει το μέταλλο της κεφαλής. Οι ψυχρές φλόγες αέρα προπανίου χρησιμοποιούνται για σχετικά εύκολες μετρήσεις υλικών όπως του καλίου και του νατρίου, εξαιτίας της ικανότητας που έχουν τα υλικά αυτά να ιονίζονται σχετικά εύκολα.

### *6.2.3. Παρεμβολές ή σφάλματα*

Τα λάθη αφορούν τρεις κατηγορίες, το φάσμα, την χημεία και την φυσική. Παρακάτω εξετάζεται η μέτρηση των παραμέτρων αυτών πάνω στην μέτρηση της ακτινοβολίας.

#### *6.2.3.1. Φασματική παρεμβολή*

Στην φασματοσκοπία όταν μία γραμμή φάσματος βρίσκεται κοντά στην γραμμή φάσματος του υλικού τότε ο απομονωτής δεν είναι δυνατόν να τις ξεχωρίσει. Το πρόβλημα αυτό παρουσιάζεται σε ενώσεις οξειδίων.

Το ίδιο πρόβλημα παρουσιάζεται στην ατομική απορρόφηση όταν χρησιμοποιείται καταγραφέας, ενώ ελαχιστοποιείται με τον ενισχυτή σήματος. Υπάρχει περίπτωση το υλικό του δείγματος να απορροφά την ενέργεια των ραδιοκυμάτων χωρίς να την εκπέμπει μετά με την μορφή

φάσματος. Με την χρήση πηγών ραδιοκυμάτων ο κίνδυνος ελαχιστοποιείται αλλά δεν εξαφανίζεται.

Η απορρόφηση ακτινοβολίας απ' τα στερεά συστατικά ή απ' τις αδιάλυτες σταγόνες του διαλύματος ή απ' την συνένωση των συστατικών του, προκαλεί θετικό σφάλμα στις ενδείξεις της ατομικής απορρόφησης. Αυτό είναι κυρίως πρόβλημα για μήκη κύματος λιγότερο από 300nm, όταν διαλύματα αλάτων που εξαχνώνονται σχηματίζουν συσσωματώματα ή όταν διασπώνται μερικώς σε άτομα. Το σφάλμα αυτό διορθώνεται με την μέτρηση της γραμμής απορρόφησης που είναι πλησιέστερα στην γραμμή απορρόφησης του υλικού, η οποία είναι μετατοπισμένη μερικά angstroms μακρύτερα απ' την κύρια γραμμή.

Η μέτρηση πρέπει να περιλαμβάνει το λιγότερο δύο γραμμές μακρύτερα απ' την κύρια γραμμή. Η γραμμή που χρησιμοποιείται για διόρθωση είναι αυτή η οποία προέρχεται απ' τον ιονισμό του αερίου μέσα στην γυάλινη συσκευή ή αυτή που εκπέμπει ένα υλικό του μείγματος, το οποίο δεν απορροφά καθόλου ενέργεια στα συγκεκριμένα μήκη κύματος. Στην αρχή ένα μικρό δείγμα απ' το διάλυμα πρέπει να εξαχνώνεται προκειμένου να διαπιστώσουμε εάν υπάρχουν παράλληλες γραμμές που θα μας οδηγήσουν σε λάθος συμπεράσματα.

Η διόρθωση επίσης πραγματοποιείται και σε μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας - η διαδικασία αυτή έχει μεγαλύτερη σημασία γιατί τα περισσότερα υλικά απορροφούν ενέργεια σε υπεριώδη μήκη κύματος - με πηγή υδρογόνου ή δευτερίου. Ακόμα σε αναγνωρίσιμη



συχνότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί πηγή βολφραμίου. Ο μονοχρωμάτορας έχει κατασκευαστεί κατά τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να απομονώνει μόνο τα μήκη κύματος της κύριας γραμμής. Με τον τρόπο αυτό έχει την δυνατότητα να αφαιρεί τα μήκη κύματος της πηγής απ' τα μήκη κύματος που εκπέμπει το αναλυόμενο υλικό. Αυτός είναι ο κυριότερος τρόπος αυτόματης διόρθωσης.

Παλιότερα υπήρχε μία σχετική σύγχυση ανάμεσα στην συχνότητα της πηγής και σ' αυτή που εκπέμπονταν απ' το υλικό. Έτσι η όλη διαδικασία σήμερα έχει απλουστευθεί σε μεγάλο βαθμό.

#### *6.2.3.2. Σφάλματα που οφείλονται στον ιονισμό των ατόμων*

Ένα σημαντικό μέρος των αλκαλίων -αλκαλικών γαιών και μερικών άλλων υλικών ιονίζεται εύκολα απ' τις φλόγες που αναπτύσσουν υψηλή θερμοκρασία. Έτσι όταν μετράς τα μη ιονισμένα άτομα, το τελικό σήμα θα είναι μειωμένο. Αυτό δεν είναι τόσο σημαντικό αλλά ελαττώνει την ακρίβεια της μεθόδου. Αντίθετα, εάν παρατηρείται η παρουσία ενώσεων που ιονίζονται εύκολα στο δείγμα, θα αυξηθεί ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων απ' την επίδραση της φλόγας, εμποδίζοντας τον ιονισμό του υλικού που θέλουμε να αναλύσουμε. Το γεγονός αυτό έχει σαν συνέπεια την δημιουργία θετικού σφάλματος όσο αφορά την συγκέντρωση του υλικού. Το σφάλμα αυτό ξεπερνιέται εάν τοποθετηθεί το υλικό που ιονίζεται εύκολα, σε ίδιες ποσότητες, τόσο στο δείγμα όσο και στο πρότυπο διάλυμα ή

προσθέτοντας το υλικό αυτό, στο δείγμα και στο πρότυπο διάλυμα σε μεγάλες ποσότητες.

Με τον τρόπο αυτό ανιχνεύεται συνήθως, ο επιπλέον ιονισμός των ατόμων, απ' την στιγμή που σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αναλυόμενου δείγματος παρατηρείται θετική απόκλιση, ενώ είναι γνωστό ότι μεγαλύτερο κλάσμα ατόμων ιονίζεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

### *6.2.3.3. Σφάλματα που οφείλονται στην παρουσία μιας χημικής ουσίας στο δείγμα*

Το τελικό διάλυμα μπορεί να περιέχει μία χημική ουσία, η οποία είναι συνήθως ιόν. Όμως μεταξύ του ιόντος και του αναλυωμένου υλικού, σχηματίζεται – με την επίδραση της φλόγας – ένα σταθερό σύμπλοκο.

Για παράδειγμα ο φώσφορος αντιδρά με τα ιόντα ασβεστίου και στην φλόγα σχηματίζει πυροσωσφορικό ασβέστιο  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Αυτό προκαλεί μείωση της απορρόφησης ενέργειας απ' τα άτομα ασβεστίου, η οποία γίνεται μόνον εφόσον τα άτομα βρίσκονται σε ελεύθερη κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιοριστεί εφόσον προστεθούν υψηλές συγκεντρώσεις (1%) χλωριούχου Στροντίου ή νιτρικού λανθανίου στο διάλυμα. Το Στρόντιο ή το λανθάνιο ενώνονται επιλεκτικά με το φώσφορο αντικαθιστώντας το Ασβέστιο. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν υψηλές συγκεντρώσεις από EDTA το οποίο σχηματίζει ένα ασθενές σύμπλοκο με το Ασβέστιο. Αυτό εμποδίζει την Σύνδεση με το φώσφορο, ενώ το σύμπλοκο ασβεστίου – EDTA

με την επίδραση άτομα ασεστιού. Τα λάθη αυτά μπορούν επίσης να περιοριστούν με την χρήση φλόγας η οποία αναπτύσσει υψηλές θερμοκρασίες όπως αυτή των υποξειδίων του αζώτου-ασετυλίνης.

Επιπλέον σημαντικά λάθη μπορούν να γίνουν όταν τα μέταλλα που αναλύονται αντιδρούν με τα αέρια που υπάρχουν στην περιοχή της φλόγας. Τα δύστηκτα υλικά όπως το αλουμίνιο, το τιτάνιο, το μολυβδαινιο και το βανάδιο αντιδρούν με το οξυγόνο και το υδροξύλιο, παράγοντας θερμικά σταθερά ενώσεις μεταλλικών οξειδίων και υδροξυλίων. Αυτά μπορούν να διασπαστούν μόνο με την χρήση φλόγας υψηλών θερμοκρασιών. Για τα υλικά αυτά δεν είναι κατάλληλη η φλόγα αέρα - ασετυλίνης. Στη συνέχεια με την παρουσία  $CN$  ή  $NH_3$  ή άλλων ισχυρών αναγωγικών μέσων όπως  $O$  ή  $OH$  ανέρχεται μία κόκκινη ζώνη γύρω απ' τη φλόγα. Η μέθοδος αυτή σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία της φλόγας εμποδίζει την οξείδωση των μετάλλων. Ακόμα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μονοξειδίων των μετάλλων με την μέθοδο της εκπομπής φάσματος χρησιμοποιείται η φλόγα καθαρού οξυγόνου-ασετυλίνης.

#### *6.2.3.4. Σφάλματα που οφείλονται σε φυσικές παραμέτρους*

Οι περισσότεροι παράμετροι που επηρεάζουν την πορεία της ατομικής απορρόφησης έχουν φυσικές αιτίες. Αυτές οι αιτίες συμπεριλαμβάνουν, τις διαφορές ανάμεσα στην κινητικότητα των αερίων, τις διαφορές όσο αφορά τον συντελεστή εξόδους του διαλύματος - που

εξαρτάται άμεσα απ' την θερμοκρασία – την παρουσία στερεών συσσωματώσεων και τις αλλαγές στην θερμοκρασία της φλόγας. Αυτοί οι παράμετροι αντιμετωπίζονται με την συχνή ρύθμιση του οργάνου. Μερικά όργανα έχουν την δυνατότητα να έχουν εσωτερικά standards για την εξουδετέρωση των φυσικών παραμέτρων.

#### *6.2.4. Χρήση οργανικών διαλυτών*

Η ολική ατομική δραστηριότητα που προκαλεί την παραγωγή ατομικού φάσματος – με την βοήθεια της φλόγας – αυξάνεται με την χρήση οργανικών διαλυτών. Η αύξηση αυτή οφείλεται σε πολλούς λόγους, ένας απ' αυτούς είναι η αύξηση του βαθμού ψεκασμού, που γίνεται με λεπτότερες σταγόνες, με αποτέλεσμα την γρηγορότερη εξάτμιση του διαλύτη. Γι' αυτόν τον σκοπό απαιτείται η χρήση οργανικών διαλυτών που αναμειγνύονται σχετικά εύκολα, όπως η ακετόνη. Το γεγονός αυτό αυξάνει συνήθως τρεις φορές την ατομική δραστηριότητα. Το πρόβλημα όμως είναι ότι ο διαλύτης διαλύεται σ' όλο το διάλυμα. Γι' αυτό χρησιμοποιείται μία τεχνική απόσπασης του διαλύτη απ' το αναλυόμενο υλικό.

Αυτό περιλαμβάνει την απόσπαση του μετάλλου απ' τις υδατινες σφαίρες – που σχηματίζονται με την διάλυση του στο νερό – με την χρησιμοποίηση ενός αμιγή οργανικού διαλύτη. Η οργανική φάση περιλαμβάνει το μέταλλο και μετά το διάλυμα αυτό ψεκάζεται πάνω στην φλόγα. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής συναθροίζονται.

Το αναλυόμενο υλικό αποχωρίζεται εύκολα απ' τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος και συνδέεται από τον οργανικό διαλύτη. Με τον τρόπο αυτό έχουμε μια δεκαπλάσια ενίσχυση του τελικού σήματος. Το καλύτερο υλικό για την τεχνική αυτή είναι η μέθυλο-βούτυλκετόνη (M.B.K.). Μόλις ο διαλύτης ψεκάζεται στην φλόγα, η φλόγα πρέπει να είναι καθαρού οξυγόνου και ενός εύφλεκτου αερίου, γιατί ο διαλύτης πρέπει να καεί.

#### *6.2.5. Προετοιμασία του διαλύματος*

Η προετοιμασία του διαλύματος, πριν την διαδικασία της φασματοσκοπίας, συνήθως πρέπει να κρατάει όσο το δυνατόν λιγότερο χρόνο. Εφόσον στοχεύουμε στην ελαχιστοποίηση των λαθών, είναι αναγκαίο να διατηρήσουμε το διάλυμα στην αρχική του φάση, την υγρή. Συνήθως στην μέθοδο αυτή δεν έχει σημασία ο χημικός τύπος της αναλυόμενης ένωσης, επειδή με την επίδραση της φλόγας οι ενώσεις βρίσκονται σε ελεύθερη κατάσταση – στην αέρια φάση. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται ένα πλήθος ουσιών, για παράδειγμα στο αίμα προσδιορίζεται η ουρία, το εγκεφαλικό υγρό και άλλα βιολογικά υγρά, με απευθείας ψεκασμό του διαλύματος. Στο διάλυμα προστίθεται νερό σαν διαλύτης προκειμένου να εμποδιστεί ο σχηματισμός συσσωμάτων.

Ακόμα η προετοιμασία του διαλύματος είναι ανάλογη με το υλικό που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Για παράδειγμα εάν θέλουμε μέσα σε ένα

δείγμα βενζίνης να προσδιορίσουμε το μόλυβδο, δεν χρησιμοποιούμε σαν διαλύτη το νερό.

Τα λάθη που οφείλονται σε χημικές αντιδράσεις μπορούν να ξεπεραστούν με την πρόσθεση του κατάλληλου αντιδραστηρίου στο διάλυμα. Έτσι, σε διάλυμα ορού του αίματος σε αναλογία 1:20 προσθέτουμε E.D.T.A., προκειμένου κατά τον προσδιορισμό του Ca να εμποδίσουμε την δέσμευση του απ' τον φώσφορο. Ακόμη τοποθετούμε στο διάλυμα ίσες ποσότητες Νατρίου και Καλίου, έτσι ώστε να εντοπίσουμε τα λάθη που προέρχονται απ' τον ιονισμό του Ca.

Πολλές φορές υπάρχει περίπτωση τον ανιόν - E.D.T.A. - να σχηματίζεται σταθερό σύμπλοκο με ένα θετικό ιόν - μέταλλου. Το γεγονός αυτό πρέπει να αποφεύγεται. Για παράδειγμα το σύμπλοκο Ca - E.D.T.A. χρησιμοποιείται συχνά σαν θεραπεία από την δηλητηρίαση με βαρέα μέταλλα. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στα ούρα, μπορεί να εμποδιστεί απ' την δημιουργία σταθερού συμπλόκου μεταξύ μετάλλου - E.D.T.A.

Στις περιπτώσεις αυτές είναι απαραίτητη ή παραμονή του διαλύματος με οξέα ή η καύση του, προκειμένου να καταστραφεί το E.D.T.A. Όμως σε υδατικό διάλυμα, δεν υπάρχει η περίπτωση λάθους απ' την παρουσία του συμπλόκου μετάλλου - E.D.T.A. Έτσι το δείγμα μπορεί να ψεκαστεί απ' ευθείας στην φλόγα.

Η τεχνική της ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων, στα βιολογικά υγρά και

στους ιστούς, στο περιβάλλον (αέρας, νερό ...), στους χώρους εργασίας και σε βιομηχανικές περιοχές. Αντιθέτως πολύ λίγες αναλύσεις βιολογικών υγρών έχουν περιγραφεί με την φασματοσκοπία φλόγας, εκτός εάν έχουν σαν σκοπό τον προσδιορισμό μετάλλων, των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών.

#### *6.2.6. Όρια ανίχνευσης για την φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και την φασματοσκοπία φλόγας*

Στον πίνακα 3 βλέπουμε τα όρια της ανίχνευσης του μήκους κύματος για διάφορα υλικά που προσδιορίζονται με την ατομική απορρόφηση ή την φασματοσκοπία φλόγας. Όμως στην περίπτωση αυτή υπάρχει μία αισθητή διαφορά ανάμεσα στην ευαισθησία και στα όρια της ανίχνευσης του μήκους κύματος για διάφορα υλικά. Στην βιβλιογραφία ορίζονται ως εξής. Η ευαισθησία ορίζεται σαν την συγκέντρωση του διαλύματος που προκαλεί απορρόφηση ενέργειας – στην μορφή του μήκους κύματος – στο 1% των ατόμων του υλικού που θέλουμε να αναλύσουμε.

Πίνακας 3

Παρουσίαση των ορίων ανίχνευσης για την ατομική απορρόφηση και την φασματοσκοπία εκπομπής με την βοήθεια της φλόγας

| Element     | Wavelength,<br>nm | Όρια ανίχνευσης σε ppm |  |
|-------------|-------------------|------------------------|--|
|             |                   | Ατομική<br>απορρόφηση  | Φασματοσκοπία<br>εκπομπής με τη<br>βοήθεια της<br>φλόγας |
| Άργυλος     | 328,1             | 0,001 (A)              | 0,01   |
| Αργίλιο     | 309,3             | 0,1 (N)                |  |
|             | 396,2             |                        | 0.08   |
| Χρυσός      | 242,8             | 0,03 (N)               |  |
|             | 267,6             |                        | 3  |
| Ασβέστιο    | 422,7             | 0,003 (A)              | 0,0003   |
|             | 324,8             | 0,006 (A)              | 0,01   |
| Ευρώπιο     | 459,4             | 0,06 (N)               | 0,0008   |
| Υδράργυρος  | 253,6             | 0,8 (A)                | 15   |
| Κάλιο       | 766,5             | 0,004 (A)              | 0,00008  |
| Μαγνήσιο    | 285,2             | 0,004 (A)              | 0,1  |
| Νάτριο      | 589,0             | 0,001 (A)              | 0,00008  |
| Θάλιο       | 276,8             | 0,03 (A)               |  |
|             | 535,0             |                        | 0,03   |
| Ψευδάργυρος | 213,9             | 0,001 (A)              | 15   |



Αυτή μετριέται απ' την κλίση της καμπύλης της απορρόφησης. Σαν αντιπροσωπευτικά όρια της ανίχνευσης του μήκους κύματος, γενικά ορίζεται η συγκέντρωση εκείνη που απαιτείται για να πάρουμε ένα σήμα τριπλάσιας έντασης απ' το κύριο σήμα που εκπέμπει το υλικό.

Γενικά για υλικά που απορροφούν μήκη κύματος χαμηλής ενέργειας, δηλαδή κάτω από 300 nm χρησιμοποιείται η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης ενώ για μήκη κύματος 300-400 nm χρησιμοποιούνται και οι δύο μέθοδοι – ατομικής απορρόφησης και φασματοσκοπία φλόγας.

#### *6.2.7. Ηλεκτροθερμική εξάχνωση*

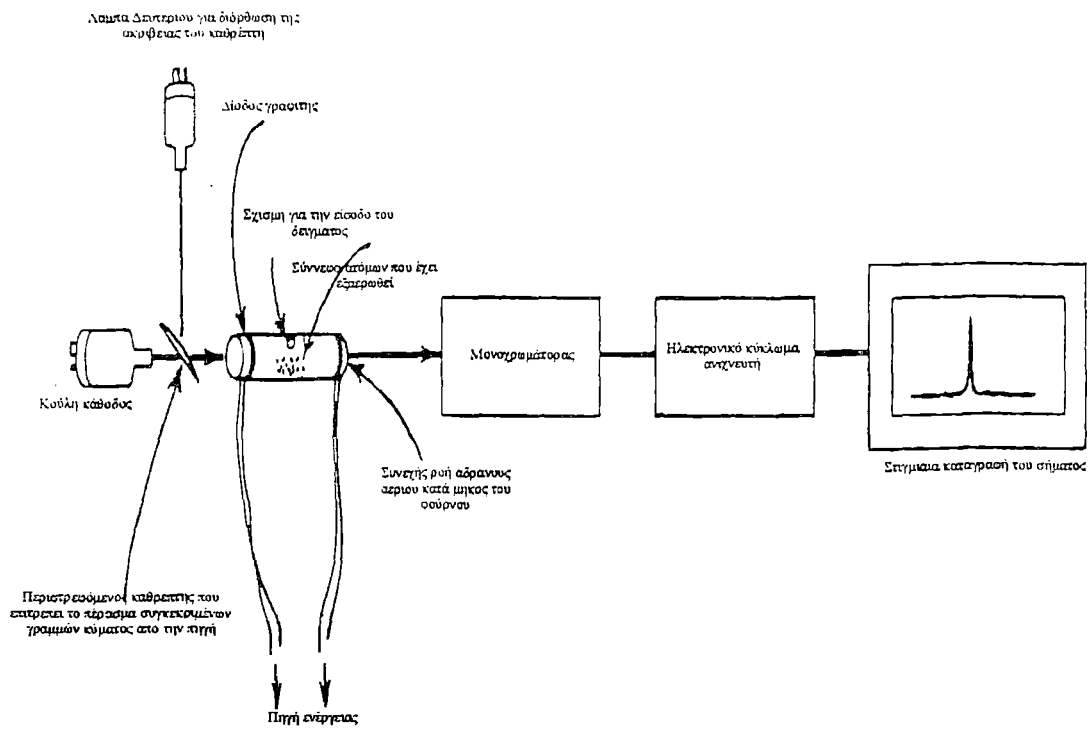
Αν και ο ψεκασμός του διαλύματος στην φλόγα είναι ο ευκολότερος τρόπος για την παραγωγή ατομικού φάσματος, είναι ένας απ' τους λιγότερο αποδοτικούς όσον αφορά το ποσοστό των ατόμων σε σχέση με τον αρχικό αριθμό τους, που δίνουν τις γραμμές του ατομικού φάσματος. Το ποσοστό αυτό έχει μετρηθεί με ακρίβεια και είναι 0,1%. Γι' αυτόν τον λόγο στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις του αναλυόμενου υλικού στο διάλυμα.

Τα ηλεκτροθερμικά μηχανήματα παραγωγής φάσματος είναι γενικά ένας τύπος μικρού κλιβάνου, στον οποίο τοποθετούμε μία σταγόνα από το διάλυμα. Η σταγόνα με την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών που

επικρατούν αποσυντίθεται και μετατρέπεται σε ένα σύννεφο ατόμων σε αέρια κατάσταση.

Έτσι με τον τρόπο αυτό η αποδοτικότητα της μετατροπής των συστατικών του διαλύματος σε ένα αέριο σύννεφο αγγίζει το 100%. Αυτό συνεπάγεται τα όρια ανίχνευσης του μήκους κύματος να είναι 100 έως 1000 φορές βελτιωμένα σε σχέση με αυτά της φασματοσκοπίας με την βοήθεια της φλόγας. Η αναφορά μας θα γίνει σε ηλεκτροθερμικά μηχανήματα που χρησιμοποιούν ωμικές αντιστάσεις, τα οποία είναι ιδιαίτερα πολύτιμα σε μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Ένα διάγραμμα ενός τυπικού ηλεκτροθερμικού μηχανήματος φαίνεται στην εικόνα 8.

Εικόνα 8



Ηλεκτροθερμική πηγή ψεκασμού του δείγματος

Στην αρχή λίγα ml απ' το διάλυμα τοποθετούνται μέσα στην οριζόντια κάθοδο από γραφίτη ή σε μια ράβδο από άνθρακα ή σε μια ταινία από ταντάλιο.

Η ράβδος θερμαίνεται με την ροή ηλεκτρικού ρεύματος απ' τα άκρα της. Το αναλυόμενο δείγμα αρχικά θερμαίνεται στους 100-200° C° για μερικά δευτερόλεπτα, στην συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της πυρόλυσης σε θερμοκρασίες 500-1400° C. Με την πυρόλυση καίγονται οι οργανικές ενώσεις του δείγματος και παράγεται καπνός. Ο καπνός αυτός καθορίζεται με ένα ρεύμα αργού αερίου. Στο τέλος το δείγμα θερμαίνεται γρήγορα σε θερμοκρασίες πάνω από 3.000° C.

Το γεγονός αυτό προκαλεί την δημιουργία ενός σύννεφου ατόμων. Μέσα απ' το σύννεφο αυτό διέρχεται ακτινοβολία συγκεκριμένου εύρους, όσο αφορά το μήκος κύματος. Η θέρμανση γίνεται μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα (π.χ. αργού αερίου) προκειμένου να εμποδίζεται η οξείδωση του άνθρακα ή του γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες και επίσης για να εμποδίζεται ο σχηματισμός μεταλλικών οξειδίων απ' τα συστατικά του αναλυόμενου διαλύματος.

Το κυριότερο μειονέκτημα των ηλεκτροθερμικών μηχανημάτων είναι ότι μπορούν να παρουσιάσουν πολύ περισσότερα λάθη απ' όσα καταγράφονται στην φασματοσκοπία φλόγας. Τα λάθη μπορούν να περιοριστούν με την χρήση ουσιών που χωρίζουν το αναλυόμενο μέρος από το υπόλοιπο διάλυμα. Η αύξηση του σήματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ουσιών αυτών.

Επιπλέον όταν η συγκέντρωση του διαλύματος αλλάζει, συχνά μεταβάλλεται και το σχήμα της γραμμής του φάσματος. Έτσι πρέπει να ρυθμίσουμε την συγκέντρωση του διαλύματος σε τέτοια επίπεδα ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή ακρίβεια.

Στις ηλεκτροθερμικές μεθόδους η πυρόλυση τείνει να είναι περισσότερο σημαντική απ' τις μεθόδους που βασίζονται στην χρήση της φλόγας, κυρίως όταν αναλύονται βιολογικά και περιβαντολογικά δείγματα. Τις περισσότερες φορές με την πυρόλυση παραμένει οργανικό υλικό σε αέρια φάση. Έτσι είναι αναγκαία μία επιπλέον διόρθωση του σήματος.

Τα αντιπροσωπευτικά όρια της ανίχνευσης του μήκους κύματος που αναφέρουν οι κατασκευαστές των ηλεκτροθερμικών μηχανημάτων έχουν εύρος από  $10^{10}$  έως  $10^{12}$  gr και λιγότερο! Τα όρια αυτά των τιμών της συγκέντρωσης, εξαρτώνται άμεσα απ' την ένταση του μήκους κύματος που εκπέμπεται απ' τα άτομα του υλικού. Αυτά εξαρτώνται με την σειρά τους απ' την σύνθεση του διαλύματος και την συγκέντρωση του αναλυόμενου υλικού. Χαρακτηριστικό είναι ότι σε  $10^{-6}$ ml δείγματος η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας για να γίνει μια επιτυχημένη ανάλυση είναι  $10^{11}$  gr. Αυτή η τιμή ισούται με 1 ng/ml.

Η ευαισθησία της μεθόδου αυτής είναι εξαιρετικά μεγάλη και χρησιμοποιείται για την ανίχνευση υλικών που εκπέμπουν κύματα πολύ χαμηλής έντασης.

Οι ηλεκτροθερμικές μέθοδοι είναι συμπληρωματικές μεθόδους με τη βοήθεια της φλόγας. Οι μέθοδοι με τη χρήση της φλόγας

χρησιμοποιούνται όταν το αναλυόμενο υλικό βρίσκεται σε αρκετά μεγάλη συγκέντρωση και εκπέμπει ένα επαρκώς ισχυρό σήμα. Η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει μία εξαιρετική παραγωγή σήματος, με αποτέλεσμα να περιορίζονται σε μεγάλο βαθμό τα διάφορα λάθη. Από την άλλη μεριά οι ηλεκτροθερμικές τεχνικές είναι χρήσιμες σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Είναι δυνατόν με την μέθοδο αυτή να αναλύσεις από ευθείας στερεά χωρίς να τα διαλύσεις σ' ένα υγρό. Γενικά η μέθοδος αυτή χρειάζεται προσεκτικότερο χειρισμό από τις μεθόδους με την χρήση της φλόγας. Ακόμα η μέθοδος αυτή είναι η περισσότερο ευαίσθητη από όλες τις αναλυτικές μεθόδους.

#### *6.2.8. Προσδιορισμός του υδραργύρου με την βοήθεια φλόγας*

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του υδραργύρου πετυχαίνεται χωρίς την βοήθεια φλόγας σε θερμοκρασία δωματίου. Στην τεχνική αυτή ο υδράργυρος (που βρίσκεται στον αέρα, στο νερό ή σε διάφορα άλλα δείγματα) δεσμεύεται από ένα διάλυμα υπερμαγγανικού νατρίου. Το υπερμαγγανικό ιόν οξειδώνει τις οργανικές ενώσεις που έχουν δεσμεύσει τον υδράργυρο, με αποτέλεσμα να παράγονται ιόντα υδραργύρου. Στην διαδικασία της ανάλυσης το υπερμαγγανικό ιόν καταστρέφεται με υδροξυλαμίνη ενώ ένα αναγωγικό μέσο όπως ο  $\text{SnCl}_2$  (χλωριούχος κασσίτερος) προστίθεται για να αυξήσει τον ρυθμό μετατροπής των ιόντων υδραργύρου σε στοιχειακό υδράργυρο. Ο στοιχειακός υδράργυρος έχει προσδιορίσιμη πίεση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου. Αρχικά περνάει μέσω

μιας φιάλης που περιέχει ένα αναβράζων αέριο, κυρίως άζωτο. Στην συνέχεια τα αέρια άτομα του υδραργύρου περνάνε μέσα από μια γυάλινη δίοδο, η οποία κατασκευάζεται και από χαλαζία ενώ κατά μήκος έχει οπές προκειμένου να περνάει η UV- ακτινοβολία. Με την τρόπο αυτό παράγονται οι γραμμές φάσματος του υδραργύρου, όπως ακριβώς γίνεται και στην φασματοσκοπία απορρόφησης. Τα αέρια άτομα του υδραργύρου απορροφούν τα μήκη κύματος εκείνα που αντιστοιχώς απορροφά το ίδιο στοιχείο όταν προσδιορίζεται με την βοήθεια της φλόγας. Η διαφορά είναι πως με την μέθοδο αυτή πετυχαίνεις μεγάλη ευαισθησία σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η μέθοδος αυτή επλέγεται απ' την αντίστοιχη ηλεκτροθερμική, η οποία στην διάρκεια της καύσης των οργανικών ουσιών επηρεάζει σημαντικά την σταθερότητα του υδραργύρου.

Προσοχή πρέπει να δίνεται έτσι ώστε στο μήκος κύματος απορρόφησης του υδραργύρου – 253,7 nm – να μην υπάρχουν οργανικές ουσίες που να απορροφούν και αυτές την ενέργεια αυτή.

## 7. Εσωτερικά standart και standart μέτρησης του οργάνου

Στις μεθόδους της ατομικής απορρόφησης τα σήματα που παίρνουμε εξαρτώνται από παράγοντες όπως η φύση του αερίου και απ' τον τρόπο της εξαχνωσης του αναλυόμενου διαλύματος. Η ακρίβεια της μεθόδου μπορεί να βελτιωθεί εάν χρησιμοποιήσουμε ορισμένα εσωτερικά standards. Ένα παράδειγμα είναι ένα φασματοφωτόμετρο απορρόφησης το οποίο έχει

σχεδιαστεί έτσι ώστε να μετρά ταυτόχρονα την συγκέντρωση του καλίου και του νατρίου στον ορό του αίματος, χρησιμοποιώντας δύο συγκεκριμένα μήκη κύματος – για την διέγερση των στοιχείων – και δύο χωριστούς ενισχυτές σήματος. Συνήθως η διάταξη αυτή μπορεί να συμπεριλαμβάνει και έναν επιπλέον ενισχυτή για το σήμα του λιθίου.

Στο τέλος τα όργανα καταγράφουν την ένταση των σημάτων με την μορφή των λόγων  $K/Li$  και  $Na/Li$ . Έτσι για παράδειγμα εάν μεταβληθεί η πορεία της εξάχνωσης του διαλύματος μεταβάλλονται αναλογικά και οι προηγούμενοι λόγοι.

Όμως πολλές φορές, οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την εσωτερική ρύθμιση του οργάνου έχουν τις ίδιες ή παρόμοιες χημικές ιδιότητες με τα αναλυόμενα υλικά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα μήκη κύματος που εκπέμπουν να μην έχουν αισθητές διαφορές.

Μία άλλη δυσκολία που συναντάται στις μεθόδους της ατομικής απορρόφησης (με την βοήθεια της φλόγας) είναι οι γραμμές φάσματος που παίρνουμε απ' τον διαλύτη όταν αντιδρά χημικά με την αναλυόμενη ουσία. Η τεχνική ρύθμισης που χρησιμοποιείται στην περίπτωση αυτή ελαχιστοποιεί τα λάθη του τύπου αυτού. Η αναλυόμενη ουσία προσδιορίζεται στο διάλυμα με τον συνήθη τρόπο της παραγωγής σήματος.

Αρχικά παίρνουμε ένα τμήμα του διαλύματος και προσθέτουμε μία γνωστή ποσότητα standard – αντιδραστήριο που έχει σαν ρόλο την αύξηση της ακρίβειας της μεθόδου – στην συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της ανάλυσης και η παραγωγή ενός νέου σήματος. Μετά η ίδια ποσότητα

standard τοποθετείται στο αρχικό διάλυμα. Με τόν τρόπο αυτό μπορούμε να ξεχωρίσουμε το σήμα που προέρχεται απ' το standard (που έχει μεγάλη χημική ομοιότητα με τον διαλύτη) και απ' την αναλυόμενη ουσία. Στο τέλος σχηματίζεται η καμπύλη ανάμεσα στην ατομική απορρόφηση και στο σήμα που εκπέμπεται. Η σχέση αυτή είναι γραμμική. Χαρακτηριστικό είναι πως προκειμένου να εξασφαλιστεί χωρίς μικρές αποκλίσεις η ευθεία γραμμή χρησιμοποιούμε δύο standard.



## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 2°

## ΜΕΡΗ ΤΩΝ ΟΠΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ

## 1. Πρόλογος

Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε με τον τρόπο κατασκευής τόσο των διαφόρων οργάνων ανάλυσης του φάσματος όσο και με την κατασκευή των επιμέρους συστατικών τους, όπως ανιχνευτές, ενισχυτές, πρίσματα.

## 2. Εισαγωγή

Τα όργανα για την υπεριώδη και υπέρυθη φασματοσκοπία έχουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά με εκείνα που έχουν σχεδιαστεί για ορατές απ' το ανθρώπινο μάτι περιοχές φάσματος. Έτσι παρ' όλο που το ανθρώπινο

μάτι είναι ευαίσθητο στην υπεριώδη και υπέρυθρη περιοχή, ονομάζονται οπτικά όργανα. Στο κείμενο αυτό εξετάζουμε την λειτουργία, τις απαιτήσεις και την ανάλυση των υλικών απ' τα τρία είδη φασματοσκοπίας.

Τέλος τα φασματοφωτόμετρα μπορούν να χρησιμοποιούν συχνότητες μικρότερου μήκους κύματος απ' την υπεριώδη περιοχή ή μεγαλύτερου μήκους κύματος απ' την υπέρυθρη, ανάλογα με τις απαιτήσεις του αναλυόμενου υλικού.

### 3. Γενικός σχεδιασμός των οπτικών οργάνων

Οι οπτικές φασματοσκοπικές μέθοδοι στηρίζονται σε έξι φαινόμενα:

1. στην απορρόφηση
2. στον φθορισμό
3. στον φωσφορισμό
4. στην τρισκεδάση
5. στην εκπομπή
6. στην εκπομπή σαν αποτέλεσμα μόνο χημικής διεργασίας (χημιοφωταύγεια)

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους αυτές διαφέρουν μόνο ως προς την διαμόρφωση τους, ενώ τα βασικότερα μέρη τους είναι ίδια. Επιπλέον τα όργανα που κάνουν μετρήσεις στο υπεριώδες και στο υπέρυθρο φως περιέχουν ακριβώς τα ίδια μέρη.

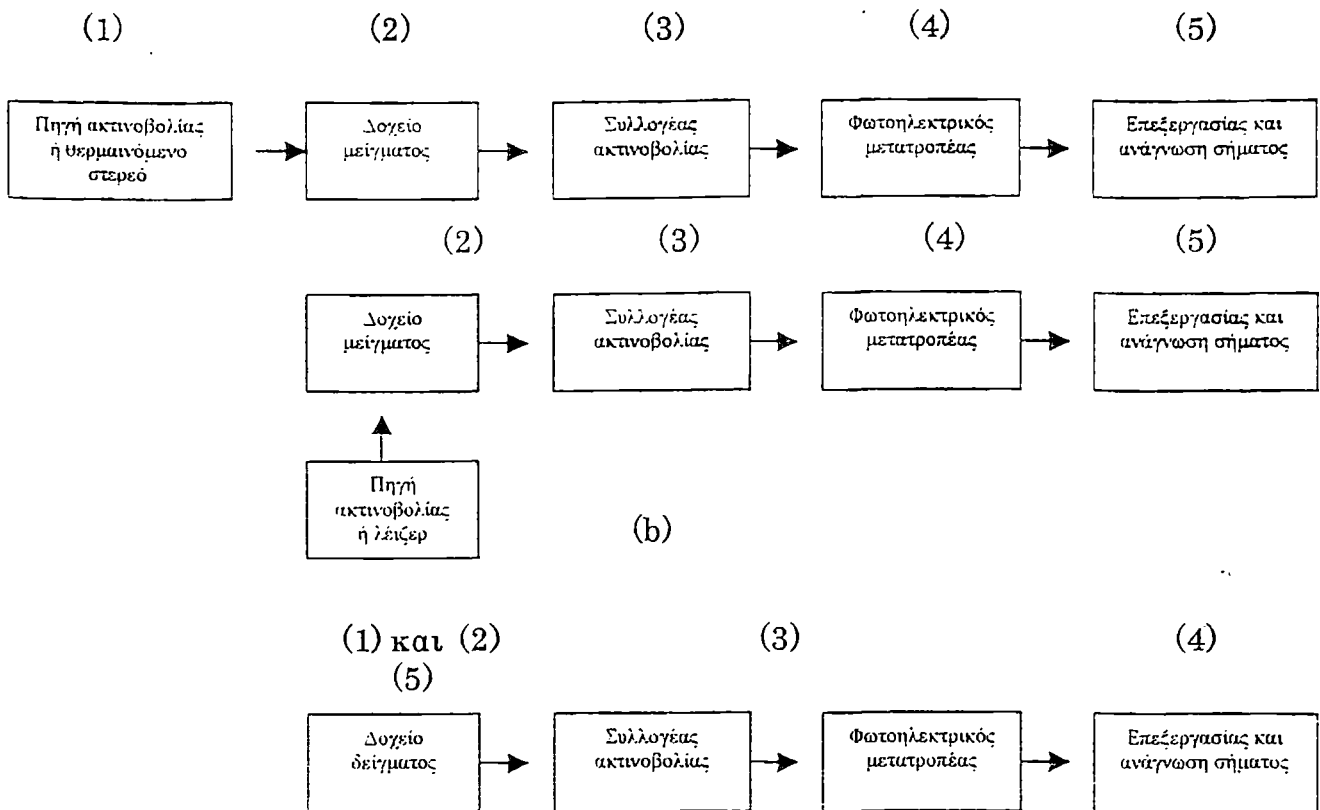
Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο έχει πέντε μέρη:

1. Μια σταθερή πηγή παραγωγής ραδιοκυμάτων
2. Ένα δοχείο για την τοποθέτηση του αναλυόμενου δείγματος
3. Έναν απομονωτή (μονοχρωμάτορα)
4. Έναν μετατροπέα ανοχνευτή, που μετατρέπει την ενέργεια των ραδιοκυμάτων σε ηλεκτρικό σήμα
5. Ένα όργανο, που προσδιορίζει την ένταση του σήματος πάνω σε μια αριθμημένη κλίμακα.

Τα όργανα αυτά είναι, ο παλμογράφος, ο ψηφιακός μετρητής και ο καταγραφέας.

Στο σχήμα 9 φαίνονται οι τρεις τρόποι διάταξης των μερών ενός φασματοφωτόμετρου, έτσι ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή των έξι μεθόδων μέτρησης. Όπως φαίνεται στο σχήμα τα μέρη (3), (4) και (5) είναι ίδια και στις τρεις διατάξεις.

Σχήμα 9



Συστατικά διαφόρων τύπων οργάνων για την οπτική φασματοσκοπία (α) απορρόφηση (β) φθορισμός, φωσφορισμός και σκέδαση, (γ) εκπομπή και χημιοφωταύγεια σαν αποτέλεσμα χημικής διεργασίας

Οι δύο πρώτες διατάξεις οργάνων, χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της απορρόφησης, του φθορισμού και της σκέδασης της ακτινοβολίας και απαιτούν μία εξωτερική πηγή ραδιοκυμάτων. Στην απορρόφηση, μια δέσμη φωτός διέρχεται δια μέσου του δείγματος και μετά οδηγείται στον μονοχρωμάτορα. Όμως σε ορισμένες διατάξεις τοποθετείται πρώτα ο απομονωτής και μετά το δείγμα που πρόκειται να προσδιορίσουμε την σύστασή του. Στην τελευταία διάταξη η πηγή διέγερσης των ατόμων

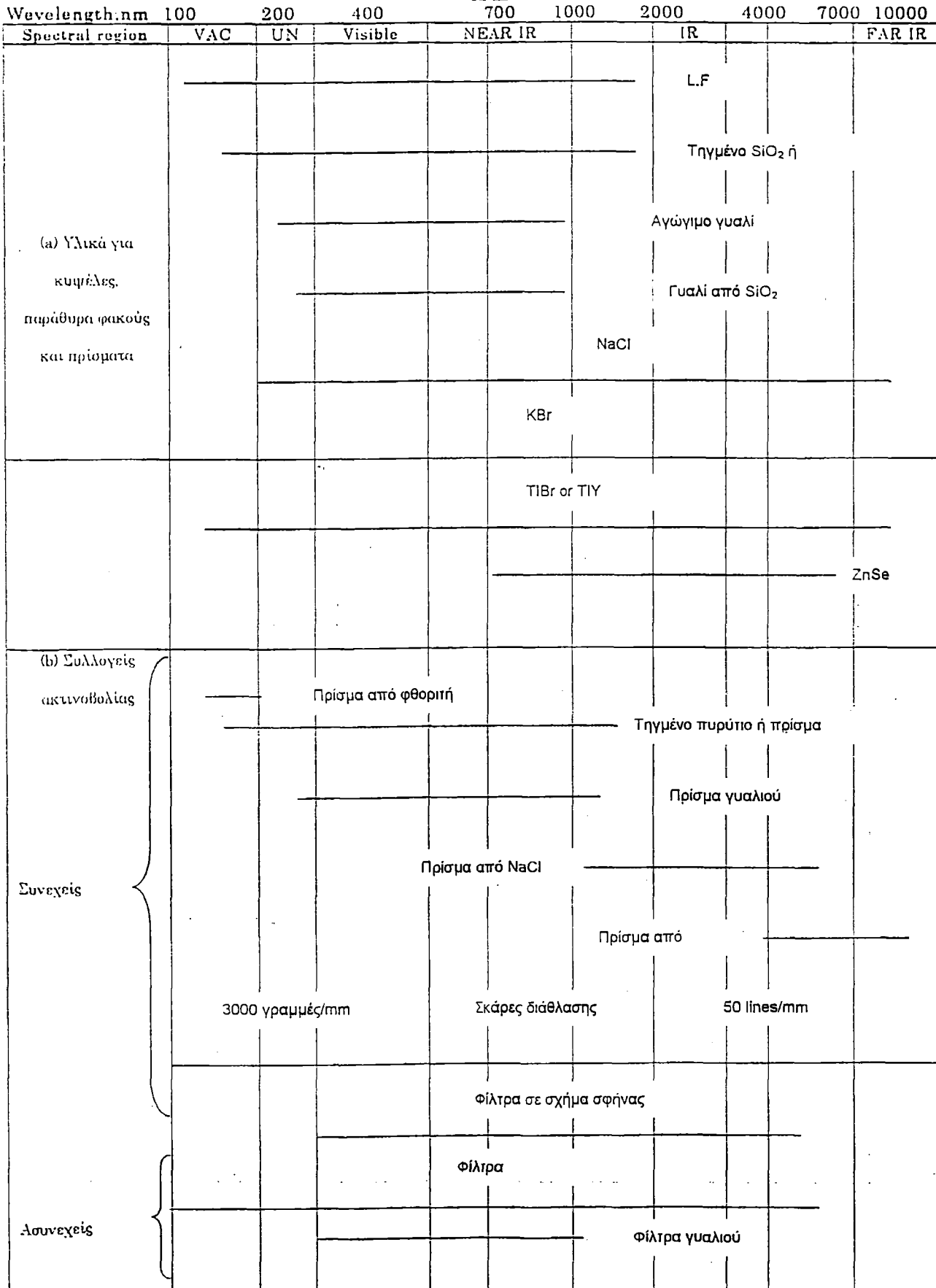
βρίσκεται στο ίδιο κουτί με το δείγμα. Έτσι, η ακτινοβολία που παράγεται, συνήθως μετριέται σε μία γωνία  $90^\circ$  σε σχέση με την θέση της πηγής.

Η φασματοσκοπία εκπομπής φωτός σαν αποτέλεσμα μιας χημικής διεργασίας, διαφέρει απ' τους άλλους τύπους, στο γεγονός ότι για την εκπομπή φωτός δεν απαιτείται μία εξωτερική πηγή ραδιοκυμάτων.

Στην φασματοσκοπία εκπομπής, στο δοχείο μαζί με το δείγμα υπάρχει ένα ηλεκτρικό τόξο που προκαλεί εκκενώσεις ή η παρουσία φλόγας. Οι δύο αυτοί τρόποι προκαλούν την εκπομπή μιας χαρακτηριστικής ακτινοβολίας απ' το δείγμα. Με τον τρόπο αυτό η πηγή ραδιοκυμάτων είναι το ίδιο το αναλυόμενο δείγμα μαζί με τον διαλύτη. Η ενέργεια αυτή προέρχεται από χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο δείγμα και στις οποίες παίρνει μέρος άμεσα είτε έμμεσα ο διαλύτης.

Στα σχήματα 10 και 11 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των οπτικών οργάνων που παρουσιάζονται στο σχήμα 9 με εξαίρεση τον επεξεργαστή και μετρητή σήματος.

Σχήμα 10



(a) υλικά κατασκευής, (b) συλλογείς ακτινοβολίας για φασματοσκοπικά όργανα

Σχήμα 11

| Wavelength.nm       | 100           | 200 | 400                   | 700                   | 1000 | 2000 | 4000               | 7000   | 10000 | 20000  | 40000 |
|---------------------|---------------|-----|-----------------------|-----------------------|------|------|--------------------|--|-------|--------|-------|
| Spectral region     | VAC           | UN  | Visible               | NEAR IR               |      |      | IR                 |  |       | FAR IR |       |
| (a) Πηγές           |               |     | Λάμπα από             |                       |      |      |                    |  |       |        |       |
|                     |               |     |                       | Λάμπα από             |      |      |                    |  |       |        |       |
|                     |               |     | Υδρογόνου ή δευτερίου |                       |      |      |                    |  |       |        |       |
|                     | Συνεχείς      |     |                       |                       |      |      |                    | Λάμπα  |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Λάμπα από οξείδιο του Ζιρκονίου και το οξείδιο του |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Σύρμα από Νικέλιο και Χρώμιο                       |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Λάμπα από ανθρακικό                                |       |        |       |
|                     | Γραμμές       |     | Κοίλη λάμπα           |                       |      |      |                    |  |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Laser  |       |        |       |
|                     | (b) Ενισχυτές |     |                       |                       |      |      |                    |  |       |        |       |
| Φωτονικοί ενισχυτές |               |     |                       |                       |      |      |                    | Φωτογραφική πλάκα                                  |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Δίοδος   |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Φωτοδίοδος   |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Φωτοκύτταρ   |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Δίοδος πυριτίου                                    |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      | Ενισχυτές συλλογής |  |       |        |       |
| Θερμικοί ενισχυτές  |               |     |                       | Φωτοαγωγικά           |      |      |                    |  |       |        |       |
|                     |               |     |                       | Βολόμετρο ή           |      |      |                    |  |       |        |       |
|                     |               |     |                       | Κύτταρα που περιέχουν |      |      |                    |  |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    | Πυροηλεκτρικό κύτταρο                              |       |        |       |
|                     |               |     |                       |                       |      |      |                    |  |       |        |       |

(α) Πηγές και (b) Ενισχυτές για φασματοσκοπικά όργανα

Γενικά τα οπτικά όργανα διαφέρουν απ' το μήκος κύματος, στο οποίο χρησιμοποιούνται. Ο σχεδιασμός τους εξαρτάται απ' το εάν χρησιμοποιούνται για ποσοτικό ή ποιοτικό προσδιορισμό και εάν με τα όργανα αυτά πραγματοποιείται ατομική ή μοριακή φασματοσκοπία. Όμως σε γενικές γραμμές η λειτουργία και οι απαιτήσεις των οργάνων στις τρεις διατάξεις του σχήματος 9 είναι σχεδόν όμοιες για κάθε τύπο οργάνου.

#### 4. Πηγές της ακτινοβολίας

Στην φασματοσκοπία, η πηγή πρέπει να εκπέμπει μήκη κύματος με τέτοια ενέργεια, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των υλικών. Επιπλέον, η ενέργεια που εκπέμπει αυτή η πηγή πρέπει να είναι σταθερή για λογικές περιόδους. Τυπικά η ενέργεια που εκπέμπει η πηγή εξαρτάται απ' την τάση στα άκρα της. Όμως συχνά η πηγή ραδιοκυμάτων χρειάζεται να αποδείξει στην πράξη στην σταθερότητα της. Το πρόβλημα είναι ότι το εκπεμπόμενο σήμα της πηγής έχει μεγάλη ομοιότητα με το σήμα του δείγματος κατά την ανάλυση, αλλά διακρίνονται με την ταυτόχρονη μέτρηση και των δύο σημάτων, οπότε η επίδραση της εκπομπής της πηγής κατά μεγάλο μέρος ακυρώνεται. Γι' αυτόν τον λόγο πρέπει να έχει μεγάλη σταθερότητα.

Στο σχήμα 11 βλέπουμε τις πιο συνηθισμένες πηγές ενέργειας. Χαρακτηριστικό είναι ότι αυτές οι πηγές ενέργειας διαιρούνται σε δύο κατηγορίες: α) συνεχείς πηγές, που το εύρος του μήκους κύματος



μεταβάλλεται σταδιακά ανάλογα με τις ανάγκες του αναλυόμενου υλικού,  
β) πηγές ενέργειας που εκπέμπουν συγκεκριμένες ομάδες κυμάτων.

#### *4.1. Συνεχείς πηγές ενέργειας*

Οι συνεχείς πηγές ενέργειας βρίσκουν μεγάλη εξάπλωση στην φασματοσκοπία απορρόφησης και φθορισμού. Για την υπεριώδη περιοχή η πιο κοινή πηγή ενέργειας είναι η λάμπα δευτερίου ή αέρια που σε συνθήκες υψηλής πίεσης σχηματίζουν ηλεκτρικό τόξο όπως αργό, ξένο ή υδράργυρος. Για την ορατή περιοχή του φάσματος χρησιμοποιείται σχεδόν σ' όλες τις περιπτώσεις λάμπα βολφραμίου. Στην υπέρυθη περιοχή χρησιμοποιούνται αδρανή στερεά που σε θερμοκρασίες 1500-2000 K εκπέμπουν ακτινοβολίες με μέγιστο μήκος από 1,5  $\mu\text{m}$  έως 1,9  $\mu\text{m}$ .

#### *4.2. Πηγές που εκπέμπουν ξεχωριστές γραμμές*

Οι πηγές αυτές εκπέμπουν λίγες ξεχωριστές γραμμές κύματος και βρίσκουν μεγάλη χρήση στην ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης, στην ατομική και μοριακή φασματοσκοπία φθορισμού, στην διαθλασιμετρία και στην πολωσιμετρία. Τα υλικά που εκπέμπουν τις γραμμές αυτές στην ορατή και υπεριώδη περιοχή είναι ο υδράργυρος και το νάτριο, ενώ χρησιμοποιούνται λάμπες καθόδου και εκκένωσης για το σκοπό αυτό.

### 4.3. Πηγές Laser

Τα Lasers βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην Αναλυτική χημεία επειδή έχουν μεγάλη ακρίβεια, η οποία οφείλεται στο σχετικά μικρό εύρος φάσματος που εκπέμπει η κάθε διάταξη. Το πρώτο laser περιγράφηκε το 1960. Από τότε έχουν βρει ένα πλήθος εφαρμογών, στην ανάλυση και στον προσδιορισμό εξαιρετικά μικρών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα, στην μελέτη της κινητικής κατάστασης των σωμάτων με εκπομπή κυμάτων με χρόνο ζωής  $10^{-9}$  έως  $10^{12}$  sec και τέλος σ' όλα τα είδη φασματοσκοπίας (ατομική, υπέρυθρη, μοριακή).

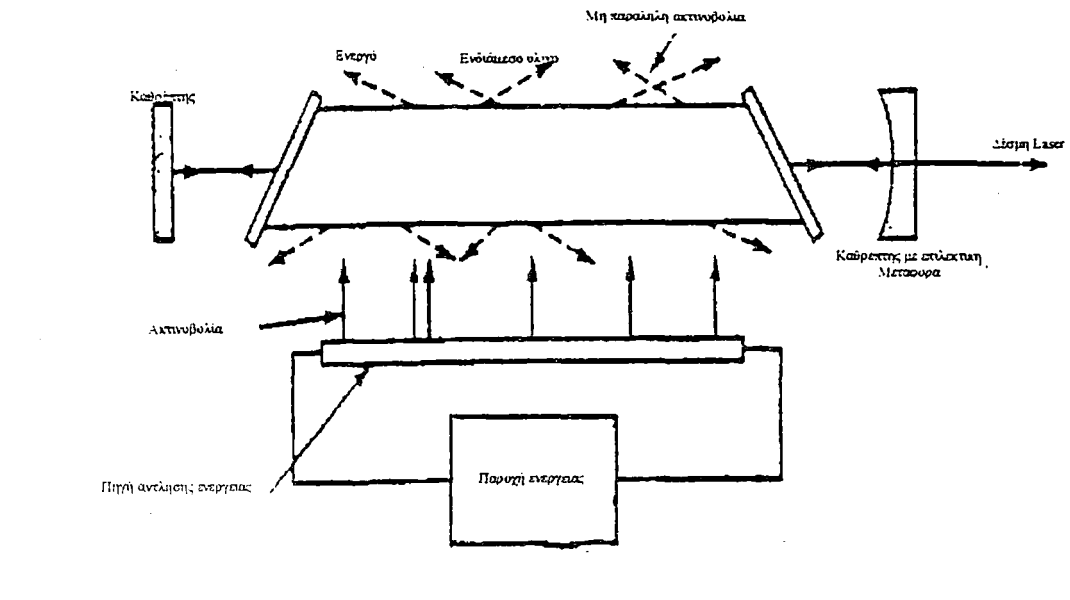
Το laser είναι μια δέσμη φωτός που προκαλείται απ' την εκπομπή ραδιοκυμάτων. Έτσι σαν συνέπεια εκπέμπονται μικρά μήκη κύματος, λίγων εκατοντάδων  $\mu\text{m}$ . Ακόμα με τα laser μπορούν να παραχθούν πολύ μικρότερα μήκη κύματος υψηλής ενέργειας της τάξης του 0,01 nm ή και λιγότερο.

Εξαιτίας αυτών των χαρακτηριστικών τους τα laser βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην υπέρυθρη και υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Όταν τα laser εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά μπορούσαν να παράγουν μόνο συγκεκριμένες γραμμές κύματος. Σήμερα όμως έχουν την δυνατότητα να παράγουν όλα τα μήκη κύματος που είναι μέσα στις συγκεκριμένες δυνατότητες της πηγής.

### 4.3.1. Μέρη του laser

Στο σχήμα 12 βλέπουμε τα υλικά από τα οποία αποτελείται μια τυπική πηγή laser.

Σχήμα 12



Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής πηγής laser

Η καρδιά της διάταξης laser είναι ένα ενδιάμεσο υλικό. Αυτό μπορεί να είναι, ένας στερεός κρύσταλλος όπως ρουμπίνι, ένας ημιαγωγός όπως τα μείγματα Γαλλίου και Αρσενικού ή ένα αέριο όπως το Αργό ή το Κρύπτον. Το ενδιάμεσο υλικό ενεργοποιείται από μία εξωτερική πηγή ραδιοκυμάτων, με αποτέλεσμα την διαδοχική εκπομπή φωτονίων. Το ίδιο

αποτέλεσμα μπορεί να πραγματοποιηθεί και με ηλεκτρική εκκένωση. Έτσι όταν το ενδιάμεσο υλικό είναι αέριο συνήθως δεν χρησιμοποιείται εξωτερική πηγή ραδιοκυμάτων αλλά ένα ζευγάρι ηλεκτροδίων που περιέχονται σ' ένα κλειστό περιβάλλον με αέριο.

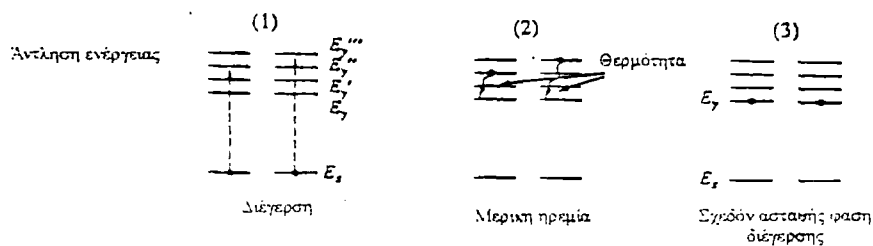
Η λειτουργία του laser στηρίζεται στην ταλάντωση των μορίων του ενδιάμεσου υλικού, που προκαλεί την παραγωγή ραδιοκυμάτων. Στην συνέχεια τα ραδιοκύματα διέρχονται ανάμεσα σε ζευγάρια από πολλούς καθρέπτες όπως φαίνεται στη σχήμα 12. Το γεγονός αυτό προκαλεί την συνεχή παραγωγή φωτονίων σε κάθε πέρασμα της ακτινοβολίας απ' το ενδιάμεσο υλικό. Έτσι λειτουργεί σαν ένας τεράστιος ενισχυτής. Το ποσοστό των φωτονίων που έχει ευθεία τροχιά μετατρέπεται σε δέσμη laser ενώ τα άλλα φωτόνια διαφεύγουν και ανακλώνται αρκετές φορές στους καθρέπτες.

Ένας από τους ευκολότερους τρόπους να λαμβάνεις δέσμη laser είναι η επικάλυψη ενός απ' τους καθρέπτες με ένα αρκετά λεπτό στρώμα ή ένα αναδιπλωμένο υλικό ώστε η δέσμη των κυμάτων να μεταφέρεται περισσότερο απ' ότι ανακλάται.

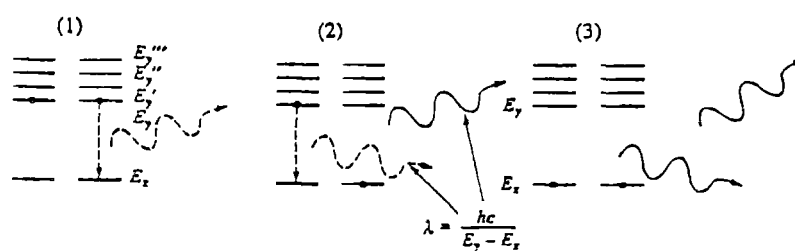
#### *4.3.2. Μηχανισμός της δράσης των laser*

Η δράση του laser μπορεί να γίνει κατανοητή θεωρώντας την σαν αποτέλεσμα τεσσάρων σταδίων, όπως φαίνεται στο σχήμα 13.

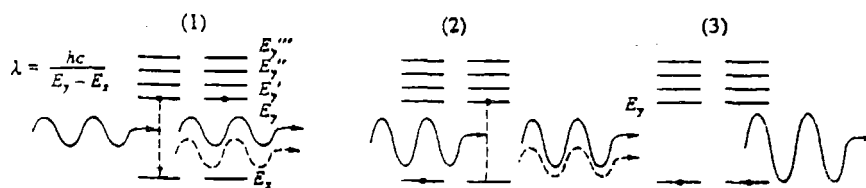
## Σχήμα 13



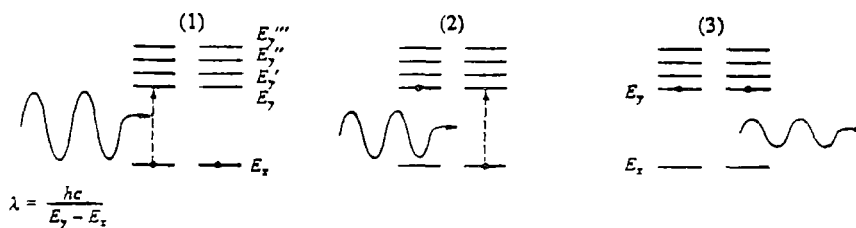
(a) Η διέγερση γίνεται με ηλεκτρική, χημική ή ενεργειακή ραδιοκυμάτων αντίληψη ενέργειας



(b) Αναπτυσσόμενη εσωτερική εκπομπή



(c) Εκπομπή που οφείλεται σε διέγερση



Απορρόφηση

Τέσσερις σημαντικές διαδικασίες στην δράση του laser: (α) Αντίληψη ενέργειας (διέγερση από ηλεκτρική, χημική ενέργεια και ακτινοβολίες) (β) Αναπτυσσόμενη εσωτερική εκπομπή (c) εκπομπή που οφείλεται σε διέγερση των e και (d) απορρόφηση

- 1) Διέγερση από εξωτερικές πηγές ενέργειας
- 2) Στιγμαιαία εκπομπή
- 3) Συντονισμένη εκπομπή και
- 4) Απορρόφηση.

Στο σχήμα 13 βλέπουμε την συμπεριφορά δύο μορίων κατά την διαδικασία παραγωγής δέσμης laser. Δύο ενεργειακά επίπεδα είναι το  $E_x$  και  $E_y$ . Τα υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα παριστάνονται σαν  $E_{y'}$ ,  $E_{y''}$ . Στο σχήμα δεν φαίνονται τα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα – αν και υπάρχουν.

(α) Διέγερση:

Η διέγερση, η οποία είναι απαραίτητη για την λειτουργία του laser, είναι η διαδικασία κατά την οποία μεταφέρεται ενέργεια στα μόρια του ενδιαμέσου υλικού, με ηλεκτρική εκκένωση, με το πέρασμα ηλεκτρικού ρεύματος ή με την έκθεση σε ραδιοκύματα. Τα ενεργειακά επίπεδα φαίνονται στο σχήμα 13 (α) στο διάγραμμα (1), όπου βλέπουμε το πρώτο μόριο να προωθείται στο ενεργειακό επίπεδο  $E_{y''}$ . Το δεύτερο μόριο προωθείται σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο  $E_{y'''}$ . Ο χρόνος ζωής στα ενεργειακά επίπεδα  $E_{y''}$  και  $E_{y'''}$  είναι σύντομος και μετά από  $10^{-15}$  έως  $10^{-13}$  sec επανέρχονται στο ελάχιστο δυνατό ενεργειακό επίπεδο [ $E_y$  στο (α) του σχήματος 13]

Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται με την παραγωγή μίας μη ανιχνεύσιμης ποσότητας θερμότητας. Μερικά υλικά laser μπορεί να μένουν περισσότερο χρόνο στην φάση διέγερσης (συχνά 1 ms ή περισσότερο). Συχνά ο μεγάλος χρόνος παραμονής στην φάση διέγερσης έχει διάρκεια που μερικές φορές είναι ασταθής.

### (β) Στιγμιαία εκπομπή

Τα μόρια στην φάση αυτή χάνουν ένα μέρος ή ολόκληρη την ενέργεια τους. Έτσι πέφτουν απ' το ενεργειακό επίπεδο  $E_Y$  στο  $E_X$  και έχουμε την εκπομπή ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στο (b) του σχήματος 13.

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας δίνεται απ' την σχέση  $\lambda = h.c / (E_Y - E_X)$  όπου  $h$  η σταθερά του plank και  $c$  η ταχύτητα του φωτός. Επίσης είναι σημαντικό ότι η εκπομπή ακτινοβολίας που συμβαίνει με την ροή φωτονίων διαφέρει από μόριο σε μόριο. Έτσι όπως φαίνεται στο σχήμα 7.13 η ακτινοβολία που παράγεται στο σχήμα (b) (1) διαφέρει σε διεύθυνση και σε φάση απ' αυτήν που παράγεται στο σχήμα (b) (2)

### (γ) Συντονισμένη εκπομπή:

Η συντονισμένη εκπομπή, η οποία είναι η βάση του laser περιγράφεται στο © στο σχήμα 13. Εδώ απ' την διέγερση των ατόμων παράγονται φωτόνια ίσης ενέργειας ( $E_Y - E_X$ ) με αυτά που παράγονται στην στιγμιαία εκπομπή. Στην περίπτωση αυτή τα φωτόνια παράγονται όταν απ'

την φάση διέγερσης τα μόρια φτάνουν σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Τα φωτόνια αυτά έχουν όλα την ίδια διεύθυνση και φάση με τα φωτόνια της τελικής εκπομπής του laser. Έτσι η συντονισμένη εκπομπή είναι πλήρως συμφασική με την τελική εκπεμπόμενη ακτινοβολία laser.

#### (δ) Απορρόφηση:

Η απορρόφηση είναι μια διαδικασία η οποία συναγωνίζεται την στιγμιαία εκπομπή και αναπαριστάται στο (d) στο σχήμα 13.

Εδώ έχουμε δύο φωτόνια με ενέργειες ( $E_{\gamma} - E_{\chi}$ ) που απορροφούν ενέργεια για να φτάσουν σε υψηλότερη στάθμη ενέργειας  $E_{\gamma}$  όπως φαίνεται στο διάγραμμα (3) στο (d) στο σχήμα 13.

Χαρακτηριστικό είναι πως στο διάγραμμα (3) στο (d) στο σχήμα 13 επιτυγχάνεται ότι και με την διέγερση των ατόμων από μια εξωτερική πηγή.

#### (ε) Αντιστροφή πληθυσμού και ενίσχυση της δέσμης φωτός

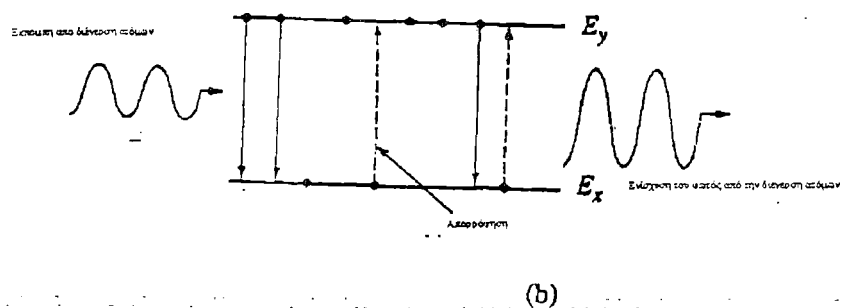
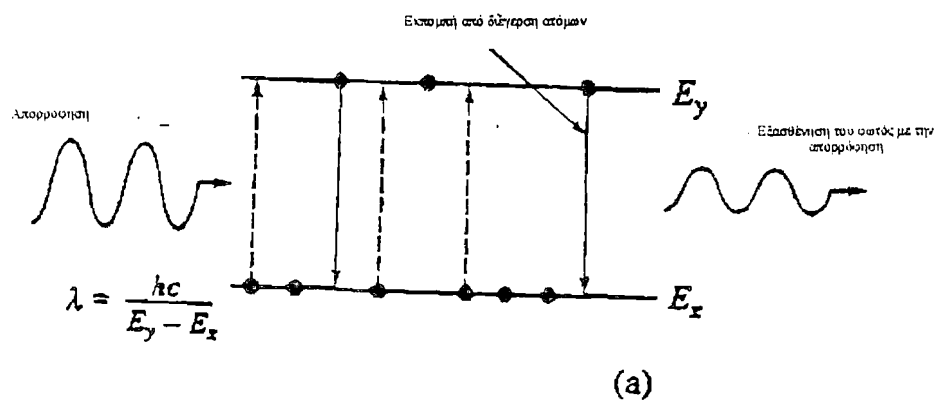
Προκειμένου να έχουμε ενίσχυση της δέσμης laser είναι απαραίτητο ο αριθμός των φωτονίων που ελευθερώνεται κατά την διέγερση των μορίων – να είναι μεγαλύτερος απ' τον αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται. Αυτή η κατάσταση θα επικρατήσει μόνο όταν ο αριθμός των μορίων που είναι στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση είναι μεγαλύτερος



απ' τον αριθμό των μορίων που είναι στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

Έτσι πρέπει να υπάρχει ένα πληθυσμός μορίων που να αντιστρέφεται απ' την φυσιολογική κατάσταση σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Στο σχήμα 14 βλέπουμε την είσοδο ραδιοκυμάτων (α) ανάμεσα σε πληθυσμούς που βρίσκονται κυρίως στην φάση ηρεμίας  $E_x$  (b) ανάμεσα σε πληθυσμούς που έχουν ήδη αντιστραφεί στην φάση διέγερσης  $E_y$ .

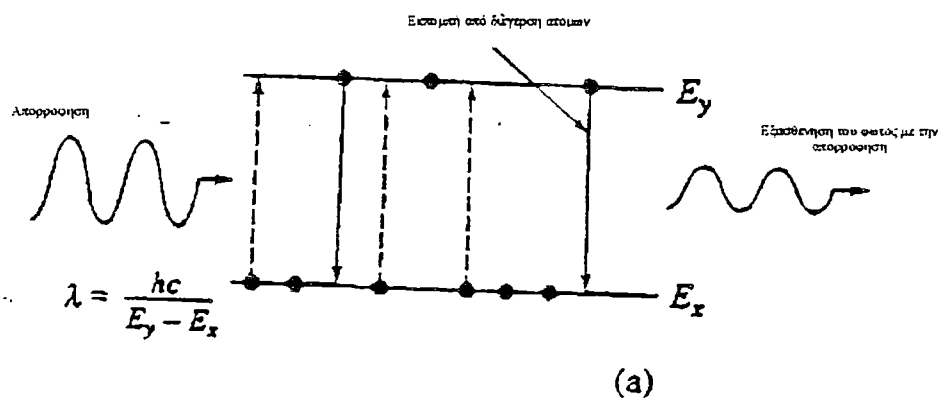
Σχήμα 14



Πέρασμα ακτινοβολίας από ένα (a) μη αντιστρέψιμο πληθυσμό (b) από ένα αντιστρέψιμο πληθυσμό

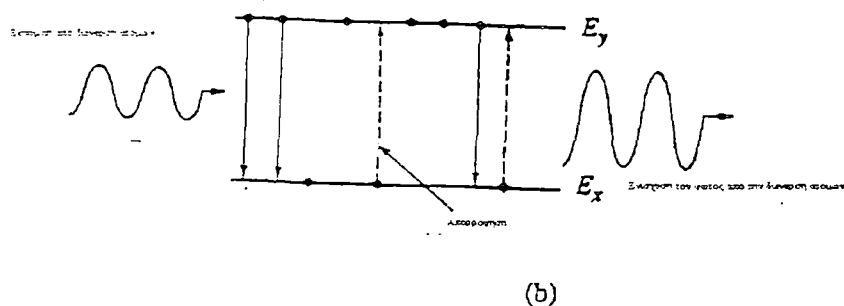
Σε κάθε περίπτωση ο πληθυσμός αποτελείται από εννιά άτομα. Στο σχήμα 14 (α), τρία μόρια είναι στην φάση διέγερσης ενώ έξι είναι σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη  $E_x$ .

Σχήμα 14 (α)



Τρία απ' τα εισερχόμενα φωτόνια απορροφούνται απ' το ενδιαμέσο υλικό. Έτσι τρία μόρια περνάνε σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη  $E_y$ . Όμως τα μόρια κατά το στάδιο της στιγμιαίας εκπομπής ελευθερώνουν δύο φωτόνια. Έτσι η δέσμη εξασθενεί για ένα φωτόνιο. Ενώ στο σχήμα 14 (b), αφού τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στην υψηλότερη στάθμη  $E_y$  η απορρόφηση είναι μικρότερη απ' την εκπομπή φωτονίων απ' τα μόρια.

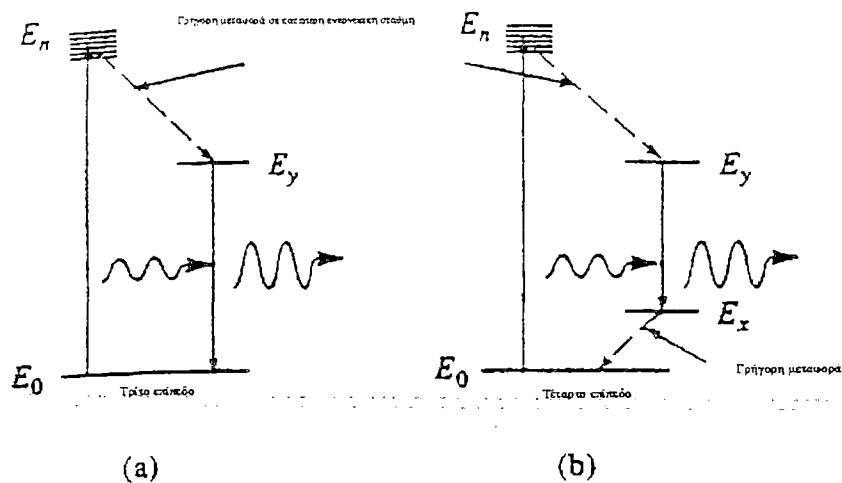
Σχήμα 14 (b)



(στ) Τριών και τεσσάρων επιπέδων συστήματα laser

Στο σχήμα 15 βλέπουμε απλοποιημένα ενεργειακά διαγράμματα για δύο συστήματα laser.

Σχήμα 15



Ενεργειακά επίπεδα για τα δύο συστήματα laser

Πρώτα, το σύστημα τριών επιπέδων, όπου η μεταφορά μορίων που είναι υπεύθυνη για την δημιουργία δέσμης laser γίνεται ανάμεσα στην φάση διέγερσης  $E_y$  και στην φάση ηρεμίας  $E_o$ . Δεύτερον, το σύστημα τεσσάρων επιπέδων, όπου η ακτινοβολία δημιουργείται απ' την μεταφορά ανάμεσα στην φάση  $E_y$  προς την φάση  $E_x$ , η οποία έχει μεγαλύτερη ενέργεια απ' την φάση ηρεμίας  $E_o$ . Επιπλέον χαρακτηριστικό είναι πως η μεταφορά απ' την φάση  $E_x$  στη φάση ηρεμίας  $E_o$  γίνεται αστραπιαία. Το πλεονέκτημα με το σύστημα των τεσσάρων επιπέδων είναι ότι η αντιστροφή των πληθυσμών των μορίων γίνεται πιο γρήγορα και με μεγαλύτερη επιτυχία.

Σε θερμοκρασία δωματίου το μεγαλύτερο ποσοστό των μορίων του ενδιαμέσου υλικού βρίσκεται στην φάση ηρεμίας  $E_o$  και στα δύο συστήματα. Στο σύστημα των τριών επιπέδων πρέπει να δοθεί τέτοια ενέργεια ώστε περισσότερο απ' το 50% των μορίων του ενδιαμέσου υλικού να φτάσουν στο ενεργειακό επίπεδο  $E_y$ . Αντίθετα για το σύστημα των τεσσάρων επιπέδων χρειάζεται τέτοια ενέργεια ώστε τα μόρια που βρίσκονται στο επίπεδο  $E_y$  να υπερβαίνουν αυτά που βρίσκονται στο  $E_x$ . Ο χρόνος παραμονής των μορίων στο στάδιο  $E_x$  είναι μικρός. Το ποσοστό των μορίων που απ' το επίπεδο  $E_x$  μεταφέρεται στη φάση ηρεμίας  $E_o$  είναι αμελητέο σε σχέση με το ποσοστό που περνάει στην φάση  $E_y$  (με μία μέτρια πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας). Έτσι με το σύστημα των τεσσάρων επιπέδων η αντιστροφή των πληθυσμών επιτυγχάνεται χωρίς μεγάλη δαπάνη ενέργειας.

### 4.3.3. Μερικά παραδείγματα από laser που χρησιμοποιούνται

Laser στερεάς φάσης: Το laser που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά και ακόμα βρίσκεται εφαρμογή, είναι μία τριών επιπέδων. Διάταξη στην οποία το ενδιάμεσο υλικό είναι ένας κόκκινος κρύσταλλος. Ο κρύσταλλος αυτός αποτελείται κυρίως από  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αλλά σε ποσοστό 0,05% περιέχει χρώμιο, το οποίο είναι κατανεμημένο μέσα στον κρύσταλλο του αλουμινίου και δίνει σ' αυτόν μία κόκκινη απόχρωση ρουμπινιού.

Τα ιόντα του χρωμίου είναι τα ενεργά μόρια του ενδιάμεσου υλικού. Οι πρώτες διατάξεις laser χρησιμοποιούσαν έναν κρύσταλλο σε σχήμα ράβδου με μήκος 4 cm και διάμετρο 0,5 m. Μία λυχνία (συχνά είναι μία λάμπα από  $\text{Xe}$  σε χαμηλή πίεση), κινείται γύρω απ' την ράβδο παράγοντας έντονες λάμπεις φωτός (με  $\lambda=694,3$  nm). Επειδή η πηγή είναι ασυνεχής η δέσμη φωτός παράγεται περιοδικά. Σήμερα είναι διαθέσιμες συνεχείς πηγές ενέργειας.

Το Nd: YAG laser είναι ο κυριότερος αντιπρόσωπος αυτής της κατηγορίας. Αποτελείται από ιόντα νεοδυμίου μέσα σ' ένα κόκκινο κρύσταλλο από υτέρβιο και αλουμίνιο. Το σύστημα αυτό προσφέρει το πλεονέκτημα ότι είναι τεσσάρων επιπέδων. Το Nd:YAG laser χρειάζεται μία ισχυρή πηγή λειτουργίας με  $\lambda=1064$  nm και δίνει μία δέσμη με μήκος κύματος 532 nm.

Laser αερίων: Μία ποικιλία από laser που το ενδιάμεσο υλικό είναι αέριο διατίθεται στο εμπόριο. Αυτές οι διατάξεις είναι τεσσάρων τύπων: 1) Με ουδέτερα άτομα όπως He/Ne, 2) Με ιόντα Ar<sup>+</sup> ή Kr<sup>+</sup>, 3) Με ενδιάμεσο υλικό μόρια N<sub>2</sub> ή CO<sub>2</sub>, 4) Με ενώσεις του φθορίου όπως ArF οι οποίες λέγονται Excimers.

Το laser ηλίου/νέου είναι το περισσότερο διαδεδομένο γιατί έχει μικρό αρχικό κόστος και λίγα έξοδα συντήρησης ενώ έχει μεγάλη αξιοπιστία και μικρή κατανάλωση ενέργειας.

Το περισσότερο σημαντικό είναι ότι η δέσμη κυμάτων που εκπέμπει έχει μήκος κύματος 632,8 nm. Η δέσμη που εκπέμπεται μπορεί να είναι συνεχής είτε περιοδική.

Το laser με τα ιόντα Αργού παράγει γραμμές συχνοτήτων στο πράσινο (514,5 nm) και στο μπλε (488,0 nm). Το laser αυτό έχει τέσσερα επίπεδα και τα ιόντα αργού ενεργοποιούνται με ηλεκτρικές εκκενώσεις ή ραδιοκύματα. Η ενέργεια που απαιτείται για τον σκοπό αυτό είναι μεγάλη, επειδή τα άτομα του αργού πρέπει πρώτα να ιονιστούν και μετά να περάσουν στην φάση διέγερσης απ' την φάση ηρεμίας. Τα άτομα έχουν κύριο κβαντικό αριθμό 3 και στην φάση διέγερσης τα ηλεκτρόνια κινούνται στις τροχιές 4p.

Η δέσμη laser παράγεται όταν τα ηλεκτρόνια ηρεμούν στις τροχιές 4s. Ο τύπος αυτός βρίσκεται εφαρμογή σαν πηγή ενέργειας στην φασματοσκοπία για τον προσδιορισμό διαφόρων ουσιών, επειδή τα μήκη κύματος που εκπέμπει είναι υψηλής ακρίβειας.

Το laser του  $N_2$  εκπέμπει περιοδικά την δέση φωτός, επειδή η ενέργεια μεταφέρεται στα μόρια του  $N_2$  με την σπύθα που δημιουργεί μια τιμή υψηλού δυναμικού. Η δέση laser που δημιουργείται έχει μήκος κύματος 337,1 nm. Το laser αυτό χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία για την διέγερση ενός πλήθους μορίων. Το  $CO_2$  laser παράγει δέση φωτός στην υπέρυθρη περιοχή με  $\lambda=10,6 \mu m$ .

Τα laser που αποτελούνται από μείγματα των ακόλουθων αερίων: Ηλίου, Φθορίου και ενός απ' τα σπάνια αέρια όπως Αργό, Κρυπτό ή Ξένο. Το σπάνιο αέριο διεγείρεται ηλεκτρονικά με την βοήθεια ενός σπινθήρα και κατόπιν αντιδρά με το φθόριο δημιουργώντας ενώσεις όπως  $ArF$ ,  $KrF$  ή  $XeF$ , οι οποίες λέγονται Excimers επειδή είναι σταθερές μόνο στην φάση διέγερσης. Όταν τα στοιχεία περάσουν στην φάση ηρεμίας, η ένωση γίνεται ασταθής και διαχωρίζεται αστραπιαία στα συστατικά της ενώ στην ίδια στιγμή εκπέμπεται ένα φωτόνιο. Έτσι η αντιστροφή των πληθυσμών απ' την φάση διέγερσης στην φάση ηρεμίας γίνεται όσο διαρκεί η ηλεκτρική εκκένωση.

Η δέση laser εκπέμπεται περιοδικά στην υπεριώδη περιοχή (351 nm για το  $XeF$ , 248 nm για το  $KrF$  και 193nm για το  $Arf$ ).

#### 4.4. Laser Διάλυμάτων

Τα Laser αυτά έχουν γίνει σημαντικές πηγές ραδιοκυμάτων για την Αναλυτική χημεία επειδή εκπέμπουν συνεχώς σε εύρος συχνοτήτων από 20 έως 50nm.

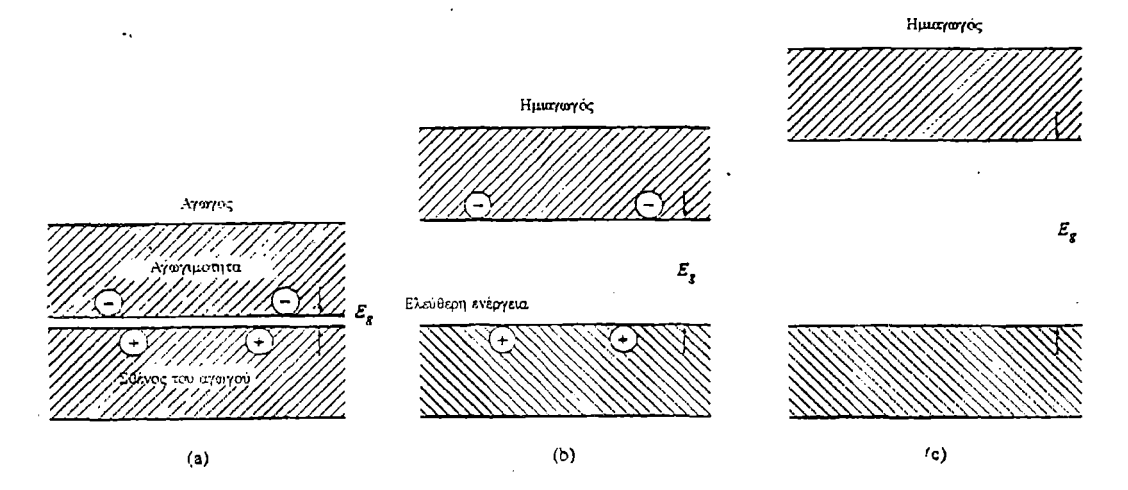
Γενικά το σύνηθες μήκος κύματος είναι λίγων εκατοντάδων νανόμετρων ή λιγότερο. Τα Laser αυτά έχουν σαν ενεργά υλικά υγρά διαλύματα οργανικών ουσιών ικανά να εκπέμπουν μήκη κύματος στην υπεριώδη και υπέρυθη περιοχή. Τα laser αυτά είναι τεσσάρων επιπέδων, διαφέρουν όμως απ' τα Laser του τύπου αυτού στο εξής: Η χαμηλότερη ενέργεια για την δράση του Laser ( $E_x$ ) δεν είναι απλή ενέργεια αλλά ενέργεια δεσμών που ο ένας εναποτίθεται πάνω στον άλλο. Τα ηλεκτρόνια κάθε δεσμού εκτελούν περιστροφικές και παλμικές κινήσεις. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταφέρονται ανάμεσα στους δεσμούς αλλάζοντας θέσεις. Έτσι όταν φτάνουν σε θέση με ενέργεια  $E_y$  εκπέμπουν φωτόνια, με διαφορετική ενέργεια το καθένα. Ο συντονισμός στα Laser αυτά, γίνεται εάν αντικαταστήσουμε τον καθρέπτη που εμποδίζει την μεταφορά των ραδιοκυμάτων (Σχήμα 12) με έναν μονοχρωμάτορα με αναδιπλωμένη περιοχή διάπλασης ή με ένα πρίσμα (Littrow - type), το οποίο αντανακλά μόνο τα μικρά μήκη κύματος στο ενδιάμεσο. Οι τιμές του μήκους κύματος ποικίλλουν απ' την περιστροφή της περιοχής διάπλασης ή του πρίσματος. Η εκπομπή που προκαλείται περιλαμβάνει μόνο ένα μέρος του φάσματος που Συλλέγεται απ' τον μονοχρωμάτορα.



#### 4.5. Laser ημιαγωγών

Μια νέα πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας είναι οι δίοδοι Laser, που είναι προϊόν της Σχετικά νέας τεχνολογίας ημιαγωγών. Ο μηχανισμός αυτός για να γίνει κατανοητός πρέπει να εξεταστεί πρώτα η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαφόρων υλικών (Σχήμα 16).

Σχήμα 16



Η αγωγιμότητα και το σθένος των ατόμων για τους τρεις τύπους υλικών

Σε ένα καλό αγωγό όπως ένα μέταλλο, τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος περιβάλλονται από μια θάλασσα ηλεκτρονίων. Τα τροχιακά των ηλεκτρονίων αλληλοεπικαλύπτονται και έτσι σχηματίζεται το λεγόμενο Σθένος ηλεκτρονίων.

Τα άτομα του μετάλλου με την απομάκρυνση των τροχιακών φορτίζονται θετικά, έτσι έχουμε το Σθένος αγωγού. Η ενέργεια του Σθένους του αγωγού είναι μεγαλύτερη απ' την ενέργεια του Σθένους ηλεκτρονίων.

Η διαφορά αυτή ανάμεσα στην ενέργεια του Σθένους του αγωγού και του Σθένους του ηλεκτρονίου, απεικονίζεται με το άνοιγμα  $E_g$  ανάμεσα στους δύο δεσμούς. Επειδή η ενέργεια αυτή είναι τόσο μικρή (Σχήμα 16) στους αγωγούς, τα ηλεκτρόνια εύκολα αποκτούν την κατάλληλη δεσμική ενέργεια και ελευθερώνονται απ' την έλξη των ατόμων του αγωγού, με την προϋπόθεση να έχουν την κατάλληλη διεύθυνση.

Σε αντίθεση, οι μονωτές έχουν σχετικά μεγάλο  $E_g$  και σαν αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρά απ' τα άτομα του μετάλλου. Έτσι δεν είναι δυνατόν να αποκτήσουν επαρκή θερμική ενέργεια, έτσι ώστε να ελευθερωθούν, επομένως δεν επιτρέπουν την διέλευση ηλεκτρονικού ρεύματος (το (c) στο σχήμα 16).

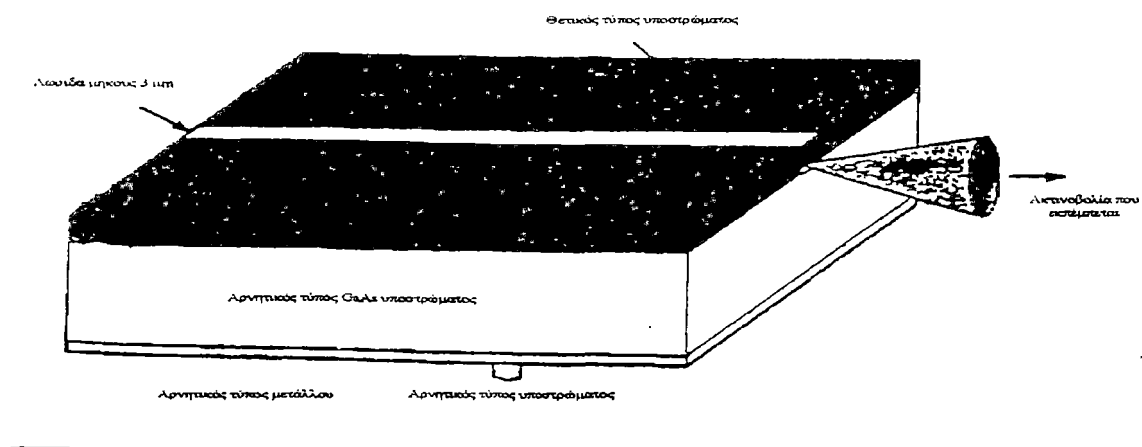
Οι ημιαγωγοί όπως η σιλικόνη και το Γερμάνιο, έχουν ενδιάμεσες τιμές  $E_g$  έτσι έχουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά ανάμεσα στους αγωγούς και τους μονωτές [το (c) στο σχήμα 16]. Γενικά πότε ένα υλικό συμπεριφέρεται σαν μονωτής ή ημιαγωγός δεν έχει μόνο σχέση με την τιμή της  $E_g$ , αλλά και με την θερμοκρασία που χρησιμοποιείται το υλικό καθώς και με την ενέργεια που εφαρμόζεται στα άκρα του, για την διέγερση των ηλεκτρονίων.

Όταν βάζουμε τάση σε μια διόδο ημιαγωγού, ένα μέρος των ηλεκτρονίων διαφεύγουν απ' την έλξη των ατόμων του μετάλλου και αποσπώνται απ' τον ηλεκτρονικό νέφος. Τελικά μερικά απ' αυτά τα

ηλεκτρόνια ηρεμούν και γυρίζουν πίσω στα άτομα του μετάλλου. Η ενέργεια που ελευθερώνεται ισούται με την ενέργεια δεσμών  $E_g = h \cdot \nu$ . Η συχνότητα της ακτινοβολίας που παράγεται είναι  $\nu = E_g / h$ . Οι διόδοι που δημιουργούνται για το σκοπό αυτό λέγονται ΔΙΟΔΟΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (lighting -emitting diodes ή LEDs). Οι διόδοι αυτοί συχνά κατασκευάζονται από Αρσενικό και Γάλλιο, το οποίο ενώνεται με τον Φώσφορο ο οποίος έχει ενέργεια δεσμών που ανταποκρίνεται σε 660 nm. Οι διόδοι αυτοί χρησιμοποιούνται σε όργανα ενδείξεων. Όμως επειδή έχουν χαμηλή ένταση ακτινοβολίας και εκπέμπουν στην κόκκινη και υπέρυθρη περιοχή, οι διόδοι LEDs, βρίσκουν περιορισμένη χρήση στην φασματοσκοπία.

Στα επόμενα χρόνια η τεχνολογία θα έχει προχωρήσει σε βαθμό που να επιτρέπει την κατασκευή πιο περίπλοκων και ολοκληρωμένων διόδων Laser όπως ο κατανεμημένος ανελκυστήρας (DBR), σχήμα 17 .

Σχήμα 17

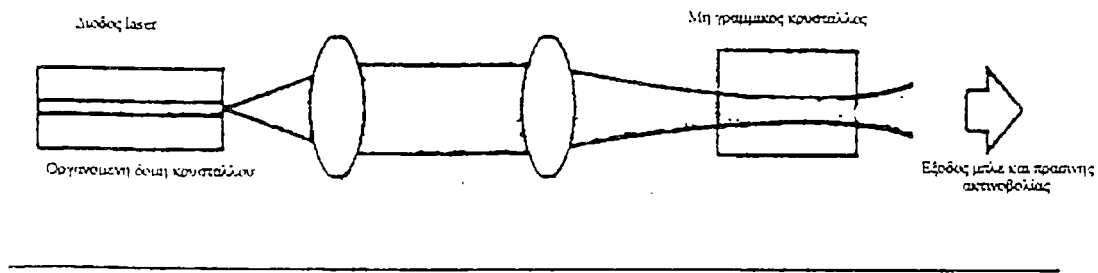


Η κατασκευή ενός ανακλαστήρα laser τύπου D.B.R.

Αυτή η διάταξη αποτελείται από μείγμα Γαλλίου και Αρσενικού που εκπέμπει ακτινοβολία στο υπέρυθρο φάσμα, γύρω στα 975 nm. Επιπλέον μια λωρίδα του υλικού τοποθετείται πάνω στο chip, προκαλώντας συντονισμό των ραδιοκυμάτων. Τα ραδιοκύματα συλλέγονται μέσα στην κοιλότητα που σχηματίζει η λωρίδα, η οποία στην περίπτωση αυτή έχει τον ρόλο του ενισχυτή. Επειδή ένα μέρος της ακτινοβολίας διαθλάται προς τα πίσω, τα μήκη κύματος που εκπέμπονται έχουν διαφορά  $10^{-5}$  nm. Οι διόδοι Laser αυτού του τύπου εκπέμπουν συνεχή ακτινοβολία με ενέργεια περισσότερη από 100mw και θερμική σταθερότητα  $0.1\text{nm}/^\circ\text{C}$ . Οι διόδοι αυτοί εκπέμπουν και περιοδική ακτινοβολία. Σήμερα έχουν βρει μεγάλη χρήση σαν πηγές ενέργειας για τα compact disk, CD-ROM Drives, τα scanner τροφίμων και σε άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις ενώ η μαζική παραγωγή τους διασφαλίζει πως το κόστος τους θα παραμείνει χαμηλό.

Το μεγαλύτερο εμπόδιο για τη χρήση των διόδων laser στη φασματοσκοπία είναι ότι η ακτινοβολία που εκπέμπουν περιορίζεται στο ερυθρό και το υπέρυθρο μήκος κύματος. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση διόδου Laser που εκπέμπει περιοδικά ακτινοβολία μεγάλης ενέργειας με μήκος κύματος διπλάσιο από το συνηθισμένο (σχήμα 18).

Σχήμα 18



Σύστημα που διπλασιάζει την συχνότητα της ακτινοβολίας μετατρέποντας μια ακτινοβολία με μήκος κύματος 975 nm σε 490nm

Το γεγονός αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση μη γραμμικών κατόπτρων. Στην εικόνα αυτή η διόδος είναι εστιασμένη σε έναν διπλό κρύσταλλο εξασφαλίζοντας την έξοδο ακτινοβολίας στη μπλε-πράσινη περιοχή του φάσματος (~490nm). Με κατάλληλες εξωτερικές οπτικές διατάξεις, οι διόδους Laser εκπέμπουν ακτινοβολία με ενέργεια από 0.5 έως 1.0 w έχοντας διακυμάνσεις με εύρος τα 30 nm. Τα πλεονεκτήματα αυτών των πηγών ενέργειας είναι η κατάλληλη μικρού χώρου, η ενεργειακή αποδοτικότητα και η αντοχή τους. Επίσης, όταν χρησιμοποιούνται εξωτερικές οπτικές διατάξεις στην διόδο Laser αυξάνεται το κόστος αλλά παραμένουν ανταγωνιστικά με τα μεγαλύτερα, λιγότερο αποτελεσματικά και λιγότερο ακριβή Laser-αερίων.

Πρόσφατα αναφέρθηκε πως το νιτρίδιο του Γαλλίου  $-(Mg_3 N_2) Ga -$  εάν χρησιμοποιηθεί σε μια διόδο Laser παράγει ακτινοβολία στο μπλε,

πράσινο, και κίτρινο φάσμα. Αυτοί οι δίοδοι έχουν μεγάλη χρησιμότητα στη φασματοσκοπία.

Επιπλέον οι δίοδοι αυτοί βρίσκουν φασματοσκοπικές εφαρμογές, στην μοριακή απορρόφηση, στον μοριακό φθορισμό, στην ατομική φασματοσκοπία και σαν πηγές ενέργειας σε διάφορες χρωματογραφικές μεθόδους. Τέλος οι δίοδοι Laser έχουν μια μεγάλη εμπορικότητα.

#### 4.6. Μη γραμμικά οπτικά φαινόμενα με Laser

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεταφέρεται μέσω ενός διηλεκτρικού διαμέσου από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο της ακτινοβολίας προκαλείται μια στιγμιαία πόλωση στο σθένος των ηλεκτρονίων που προέρχονται από τα μόρια του διηλεκτρικού. Για συνήθεις εντάσεις ακτινοβολίας ο βαθμός πόλωσης  $P$  είναι ανάλογος με το μέγεθος του ηλεκτρικού πεδίου ( $E$ ) της ακτινοβολίας. Έτσι γράφουμε  $P = a.E$ , όπου  $a$  είναι μια σταθερά αναλογίας. Τα οπτικά φαινόμενα που συμβαίνουν όταν αυτή η κατάσταση υπεριοχύει λέγονται γραμμικά.

Σε υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας για την παραγωγή Laser αυτή η σχέση καταρρέει ειδικά όταν η  $E$  πλησιάζει την ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων. Κάτω από αυτές τις καταστάσεις μη γραμμικά οπτικά φαινόμενα συμβαίνουν όπου η σχέση ανάμεσα στον βαθμό πόλωσης  $P$  και το ηλεκτρικό πεδίο δίνεται από την σχέση:  $P = a.E + \beta.E^2 + \gamma.E^3 \dots$  όπου το μέγεθος των τριών σταθερών ακολουθεί την σειρά  $a > \beta > \gamma$ . Σε συνήθεις

εντάσεις ακτινοβολίας μόνο ο πρώτος όρος από τα δεξιά είναι σημαντικός και η σχέση ανάμεσα στον βαθμό πόλωσης και στην ένταση του πεδίου είναι γραμμική. Όμως σε υψηλές εντάσεις Laser, ο δεύτερος όρος και μερικές φορές ο τρίτος όρος απαιτούνται στην περιγραφή του βαθμού πόλωσης. Μόνο όταν δύο όροι απαιτούνται η παραπάνω εξίσωση ( $P = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 \dots$ ) μπορεί να γραφτεί σαν συνάρτηση της γωνιακής συχνότητας της ακτινοβολίας ( $\omega$ ) και της μέγιστης έντασης της ακτινοβολίας ( $E_m$ ):  $P = \alpha \cdot E_m \cdot \sin \omega t + \beta \cdot E_m^2 \cdot \sin^2 \omega t$ . Με βάση τους τριγωνομετρικούς υπολογισμούς  $\sin^2 \omega t = \frac{1}{2} \cdot (1 - \cos^2 \omega t)$  δίνει:

$$P = \alpha \cdot E_m \cdot \sin \omega t + \beta \cdot E_m^2 / 2 (1 - \cos^2 \omega t)$$

Ο πρώτος όρος στην εξίσωση αυτή [ $P = \alpha \cdot E_m \cdot \sin \omega t + \beta \cdot E_m^2 / 2 (1 - \cos^2 \omega t)$ ] επικρατεί για χαμηλές εντάσεις ραδιοκυμάτων. Όμως σε υψηλές εντάσεις ο δεύτερος όρος γίνεται υπολογίσιμος, ενώ προκαλείται ο διπλασιασμός της συχνότητας  $-2\omega$  της ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό χρησιμοποιείται στην παραγωγή ακτινοβολίας μικρότερου μήκους κύματος. Για παράδειγμα το Laser Nd: YAG εκπέμπει στην υπέρυθρη περιοχή σε 10  $\mu\text{m}$ , με τον διπλασιασμό της συχνότητας ένα 30% της ακτινοβολίας έχει ένα μήκος κύματος 532 nm, στην πράσινη περιοχή του φάσματος. Το γεγονός αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση ενός κρυστάλλου από δισόξινο φωσφορικό Νάτριο. Τα 532 nm της ακτινοβολίας μπορούν να υποδιπλασιαστούν σε 266nm, στην υπεριώδη περιοχή με την χρήση ενός κρυστάλλου από δισόξινο φωσφορικό Αμμώνιο.

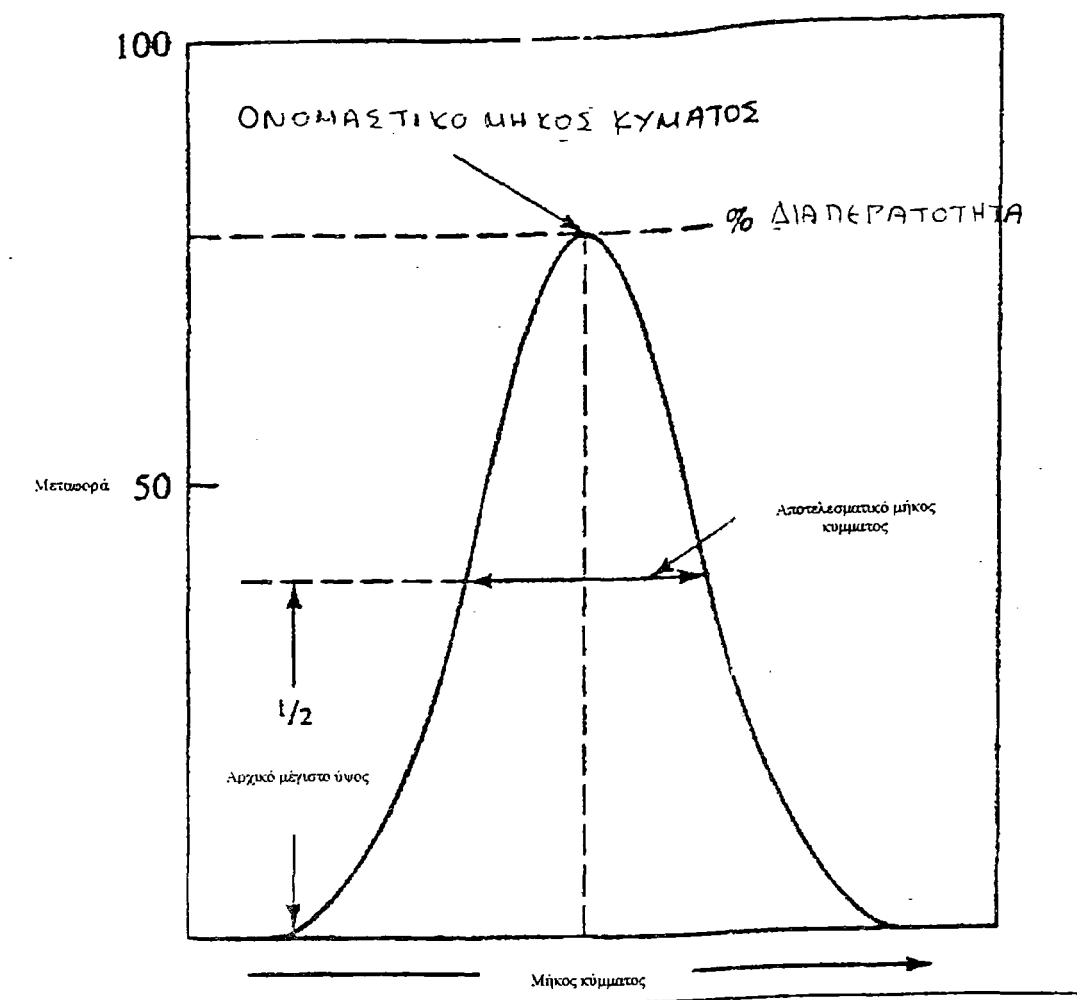
Οι πηγές αυτές ραδιοκυμάτων έχουν αρχίσει να βρίσκουν μεγάλες εφαρμογές στην φασματοσκοπία.

## 7. Συλλογείς κυμάτων

Για τις περισσότερες φασματοσκοπικές αναλύσεις, τα ραδιοκύματα που αποτελούνται από περιορισμένες μικρές, και συνεχείς ομάδες κυμάτων λέγονται band. Τα μικρά μήκη κύματος αυξάνουν την ευαισθησία του οργάνου στις μετρήσεις απορρόφησης, ενώ επιλέγονται τόσο στις μεθόδους απορρόφησης όσο και στις εκπομπής, επειδή καλύπτουν την απαίτηση για την δημιουργία μιας γραμμικής σχέσης ανάμεσα στο οπτικό κύμα και την συγκέντρωση. Σε ιδανικές συνθήκες ένας απομονωτής ακτινοβολίας απομονώνει μόνο ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Όμως αυτό είναι αδύνατο και στην έξοδο συναντάμε την εκπομπή μιας ομάδας κυμάτων όπως φαίνεται στο σχήμα 19. Δύο τύποι απομονωτών ακτινοβολίας έχουμε, τα φίλτρα και τους μονοχρωμάτορες.



Σχήμα 19



Έξοδος ενός τυπικού επιλογέα ακτινοβολίας

### 5.1. Φίλτρα

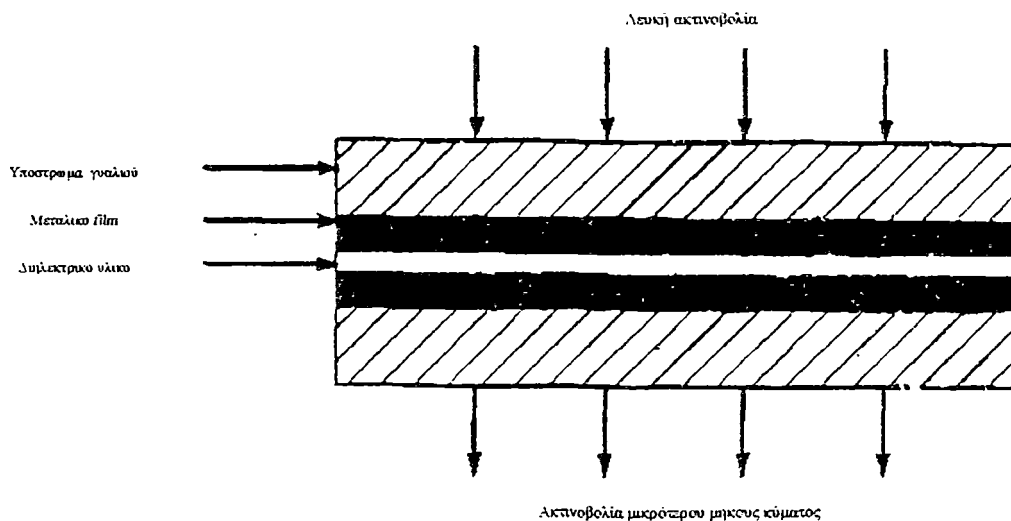
Δύο τύποι φίλτρων χρησιμοποιούνται για την απομόνωση ακτινοβολίας. Τα φίλτρα παρεμβολής και τα φίλτρα απορρόφησης. Τα φίλτρα απορρόφησης χρησιμοποιούνται για την ορατή περιοχή του

φάσματος. Από την άλλη μεριά τα φίλτρα απορρόφησης χρησιμοποιούνται για την υπεριώδη, την ορατή και την υπέρυθη περιοχή.

### 5.1.1. Φίλτρα παρεμβολής

Όπως δηλώνει το όνομα τα φίλτρα παρεμβολής στηρίζονται στην οπτική παρεμβολή για να παράγουν κύματα μικρού μήκους. Τα φίλτρα παρεμβολής αποτελούνται από ένα διαφανή διηλεκτρικό υλικό (συνήθως ασβέστιο ή φθοριούχο μαγνήσιο) που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο μεταλλικά film, σχεδόν διαφανή. Η διάταξη αυτή καλύπτεται από δύο πλάκες γυαλού ή από άλλα διαφανή υλικά (σχήμα 20).

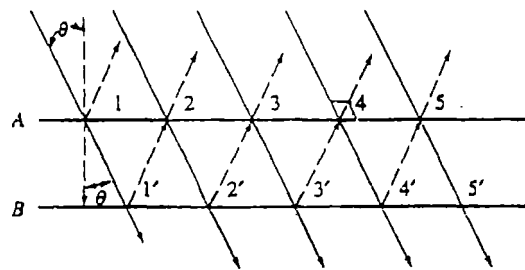
Σχήμα 20



Το πάχος του διηλεκτρικού στρώματος ρυθμίζεται προσεκτικά αφού καθορίζεται το μήκος κύματος της μεταφερόμενης ακτινοβολίας. Η αρχική δέσμη ακτινοβολίας εκπέμπεται κάθετα πάνω στην διάταξη. Μεταξύ τους τα ραδιοκύματα είναι παράλληλα, ενώ ένα μέρος των ραδιοκυμάτων περνάει από το πρώτο μεταλλικό film και το υπόλοιπο ανακλάται. Το τμήμα αυτό περνάει στη συνέχεια από το διηλεκτρικό υλικό και διαιρείται ομοίως σε ακτινοβολία με διάφορα μήκη κύματος όταν πέφτει πάνω στο δεύτερο μεταλλικό film. Από το δεύτερο μεταλλικό film περνάνε μόνο οι ακτινοβολίες του επιθυμητού μήκους κύματος ενώ οι υπόλοιπες ανακλούνται προς διάφορες κατευθύνσεις. Η ακτινοβολία που μεταφέρεται έχει την φάση της αρχικής ακτινοβολίας.

Η σχέση ανάμεσα στο πάχος του διηλεκτρικού υλικού  $t$  και στο μεταφερόμενο μήκος κύματος  $\lambda$  βρίσκεται με την βοήθεια του σχήματος 21

Σχήμα 21



Διηλεκτρικό φίλτρο

Για σκοπούς υπολογιστικούς η δέσμη φωτός φαίνεται να φτάνει με γωνία  $\theta$  πάνω στην διάταξη αντί για κάθετα. Στο σημείο 1 ένα μέρος της ακτινοβολίας μεταφέρεται στο σημείο 1' ενώ ένα άλλο ανακλάται. Αναλόγως στο σημείο 1' ένα μέρος μεταφέρεται ενώ ένα άλλο ανακλάται. Το ίδιο συμβαίνει και στα σημεία 2 και 2' καθώς και στα υπόλοιπα. Η απόσταση που διανύει η δέσμη φωτός από το σημείο 1' για να φτάσει στο 2 είναι πολλαπλάσιο του μήκους κύματος  $\lambda'$ . Το μήκος που ταξιδεύει η ακτινοβολία σε συνάρτηση με την γωνία  $\theta$  είναι  $t/\cos\theta$ . Άρα θα έχουμε:

$$n \cdot \lambda' = 2 \cdot t / \cos \theta$$

όπου  $n$  = Ακέραιος μικρός αριθμός

$t$  = Πάχος διηλεκτρικού υλικού

Επειδή η γωνία  $\theta$  πλησιάζει το μηδέν το  $\cos \theta$  πλησιάζει το 1. Η εξίσωση μετασχηματίζεται σε  $n \cdot \lambda' = 2t$ ,  $\lambda' =$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας όταν διέρχεται από το διηλεκτρικό μέσο.

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στον αέρα δίνεται από την σχέση:  $\lambda = \lambda' \cdot n$ , όπου  $n =$  είναι ο διαπλαστικός δείκτης του διηλεκτρικού μέσου.

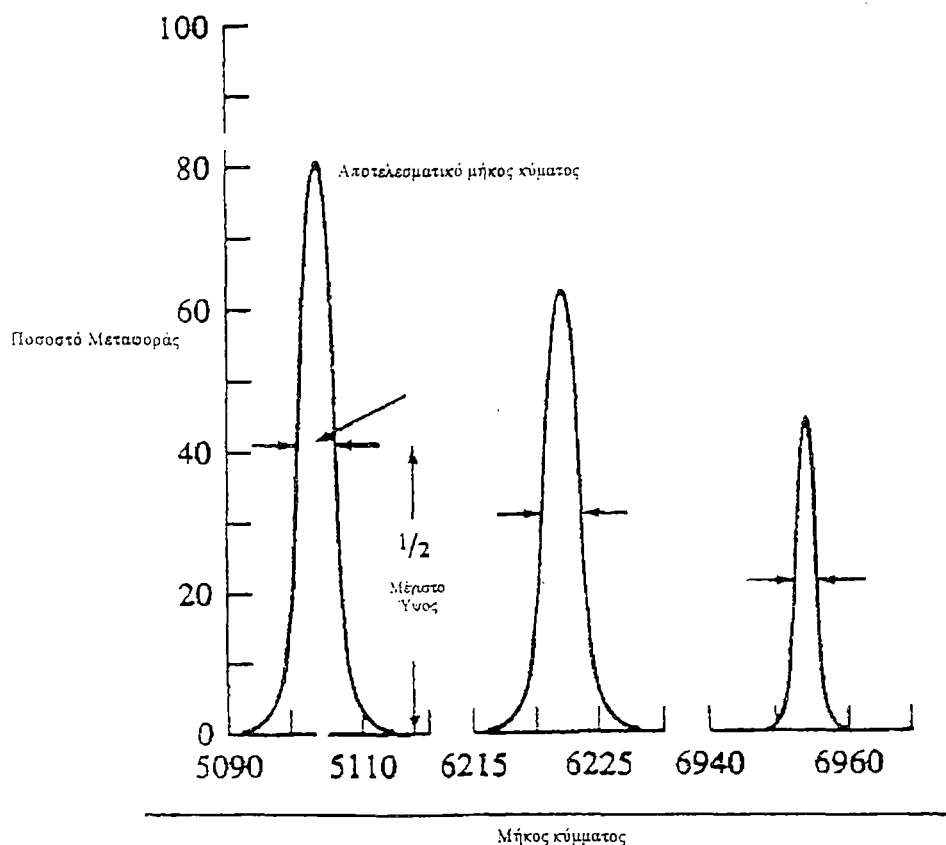
Επομένως το μήκος κύματος που εκπέμπεται από το φίλτρο είναι:

$$\lambda = 2 \cdot t \cdot n / n$$

Το  $n$  είναι η τάξη μεγέθους της παρεμβολής. Το γυαλί του στρώματος είναι έτσι σχεδιασμένο ώστε να απορροφά όλα τα μήκη κύματος αλλά να μεταφέρει συγκεκριμένα.

Στο σχήμα 22 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά ενός τυπικού φίλτρου παρεμβολής. Τα φίλτρα αυτά χαρακτηρίζονται όπως φαίνεται στην φωτογραφία από την εκπομπή ενός μικρού εύρους φάσματος ενώ η μέγιστη εκπομπή από το φίλτρο επιτυγχάνεται για κάποιο συγκεκριμένο μήκος κύματος.

Σχήμα 22



Χαρακτηριστικά μεταφοράς της επιθυμητής ακτινοβολίας από ένα φίλτρο παρεμβολής

Τα φίλτρα παρεμβολής εκπέμπουν με μέγιστο ρυθμό στην υπεριώδη, την ορατή και μέχρι τα 14  $\mu\text{m}$  στην υπέρυθρη περιοχή. Τυπικά ένα 1,5% από την μέγιστη εκπομπή είναι αποτελεσματικό ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται σε 0,15% για μερικά φίλτρα που εκπέμπουν μικρά μήκη κύματος. Αυτά έχουν μέγιστη εκπομπή ακτινοβολίας ένα 10%.

### *5.1.2. Φίλτρα σε σχήμα σφήνας*

Τα φίλτρα παρεμβολής σε σχήμα σφήνας αποτελούνται από δύο διαφανείς καθρέπτες - πλάκες - οι οποίες χωρίζονται από ένα διαφανές διηλεκτρικό υλικό. Το μήκος των πλακών κυμαίνεται από 50 έως 200 mm. Η ακτινοβολία που μεταφέρεται εξαρτάται από το πάχος και την θέση της σφήνας. Έτσι ρυθμίζοντας τους παράγοντες αυτούς απομονώνεται ένα μήκος κύματος γύρω στα 20 nm. Τα φίλτρα αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως στην ορατή περιοχή (400 έως 700 nm), κοντά στην υπέρυθρη (1000 -2000 nm) και μερικές φορές στην υπέρυθρη περιοχή (2,5 έως 14,5  $\mu\text{m}$ ).

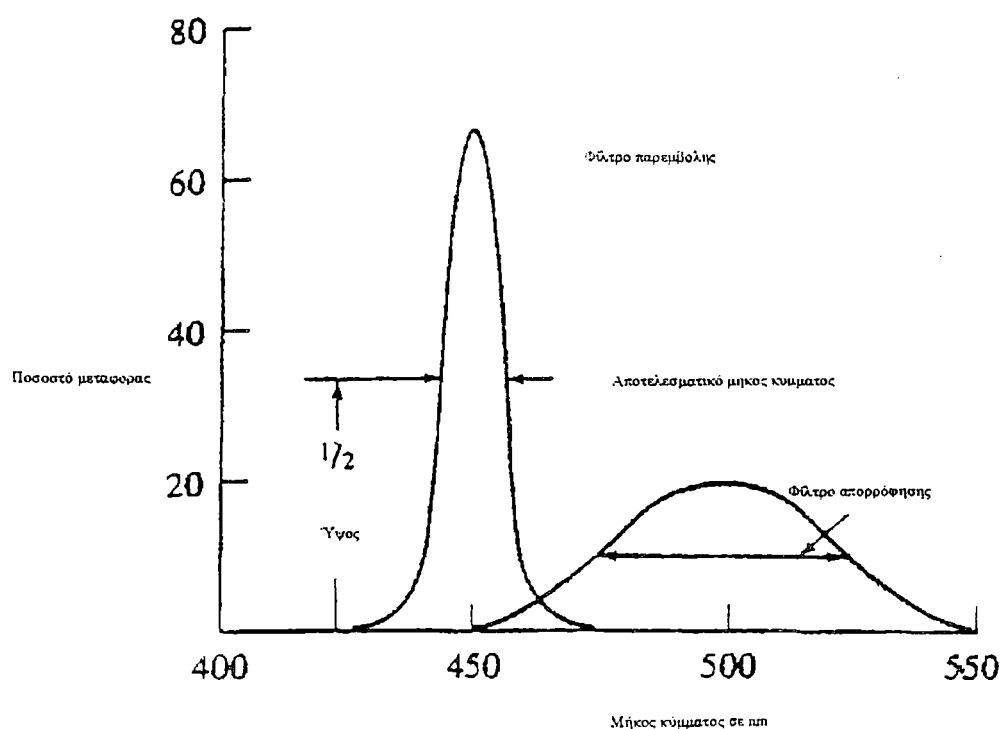
### *5.1.3. Φίλτρα Απορρόφησης*

Τα φίλτρα απορρόφησης είναι γενικά λιγότερο ακριβά από τα φίλτρα παρεμβολής και χρησιμοποιούνται ευρέως στην ορατή περιοχή του φάσματος. Τα φίλτρα αυτά λειτουργούν απορροφώντας συγκεκριμένες ομάδες κυμάτων του φάσματος. Ο τύπος που χρησιμοποιείται περισσότερο

συχνά αποτελείται από ένα χρωματιστό ή βαμμένο γυαλί που αιωρείται σε ζελατινή και πακετάρεται ανάμεσα σε δύο πλάκες γυαλού. Ο τύπος αυτός δίνει το πλεονέκτημα μιας εξαιρετικής θερμικής σταθερότητας.

Τα φίλτρα απορρόφησης μπορούν να εκπέμπουν κύματα και σε μήκη κύματος από 30-250 nm (σχήματα 23 και 24). Τα φίλτρα αυτά στο σημείο της μέγιστης εκπομπής έχουν ένα ποσοστό μεταφοράς 10% ή και λιγότερο. Έτσι τα φίλτρα αυτά καλύπτουν και την υπεριώδη περιοχή.

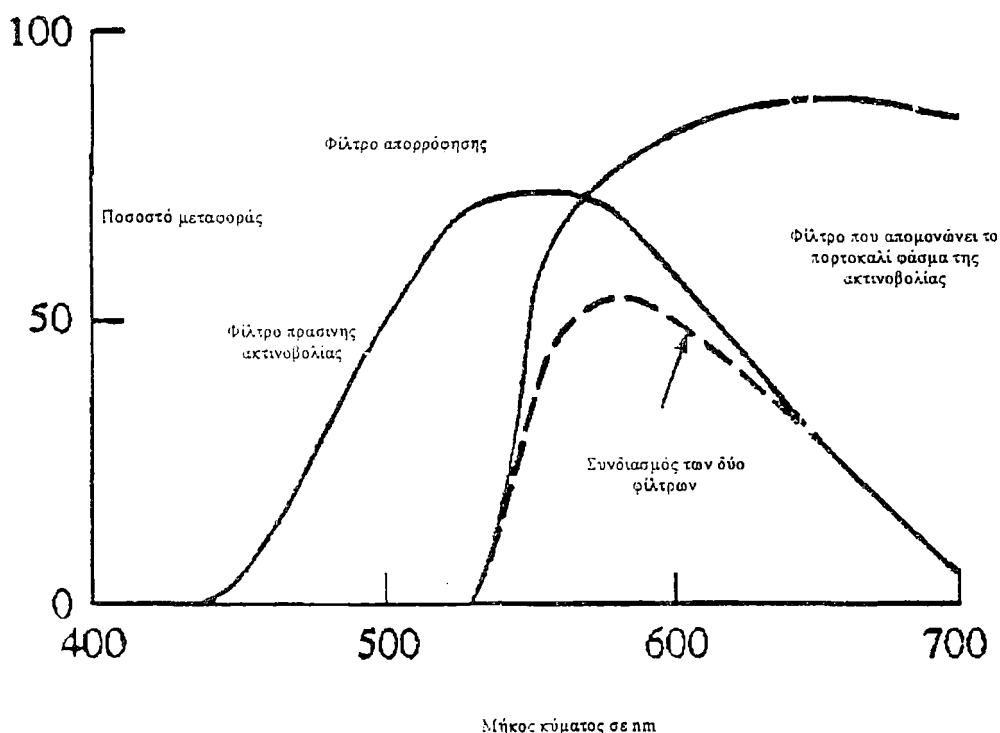
Σχήμα 23



Αποτελεσματικά μήκη κύματος για τους δύο τύπους φίλτρων

Ένας άλλος τύπος φίλτρου απορρόφησης (Cut Off Filters) η ακτινοβολία που μεταφέρει φτάνει αμέσως στο 100% αλλά πολύ γρήγορα αποκτά μηδενικές τιμές. Τα φίλτρα αυτά χρησιμοποιούνται σαν συμπληρωματικά στον πρώτο τύπο φίλτρου -φίλτρο γυαλού - (σχήμα 24).

Σχήμα 24



Σύγκριση των διαφόρων τύπου φίλτρων για την ορατή ακτινοβολία

Όπως φαίνεται στο σχήμα 23 τα χαρακτηριστικά των φίλτρων απορρόφησης σε τεχνικό επίπεδο είναι σημαντικά κατώτερα από αυτά των φίλτρων παρεμβολής. Τα φίλτρα απορρόφησης έχουν μεγαλύτερο εύρος



εκπομπής και μικρό ποσοστό μεταφοράς στο σημείο της μέγιστης εκπομπής. Ωστόσο τα φίλτρα αυτά είναι υπέρ αρκετά για πολλές εφαρμογές.

## *5.2. Μονοχρωμάτορες*

Σε πολλές φασματοσκοπικές μεθόδους, είναι απαραίτητο να αλλάξει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας γύρω από ένα μεγάλο εύρος φάσματος. Η διαδικασία αυτή λέγεται scanning στην περιοχή του φάσματος και επιτυγχάνεται με τους μονοχρωμάτορες. Οι μονοχρωμάτορες που καλύπτουν την υπεριώδη, την ορατή και την υπέρυθρη περιοχή έχουν όμοια μηχανική κατασκευή επειδή όλοι χρησιμοποιούν σχισμές, φακούς, καθρέπτες, παράθυρα και σχάρα διάθλασης ή πρίσματα. Όμως η επιλογή των υλικών και η διάταξη τους εξαρτάται από την περιοχή του φάσματος που εκπέμπει ο μονοχρωμάτορας.

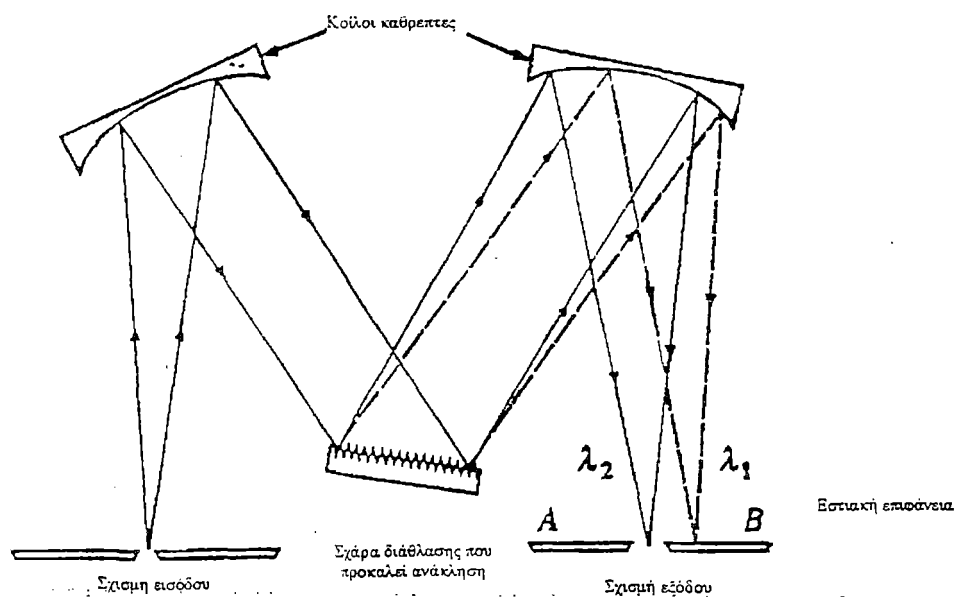
### *5.2.1. Μέρη του Μονοχρωμάτορα*

Η εικόνα 25 παρουσιάζει τα υλικά από τα οποία αποτελούνται οι μονοχρωμάτορες, αυτά είναι:

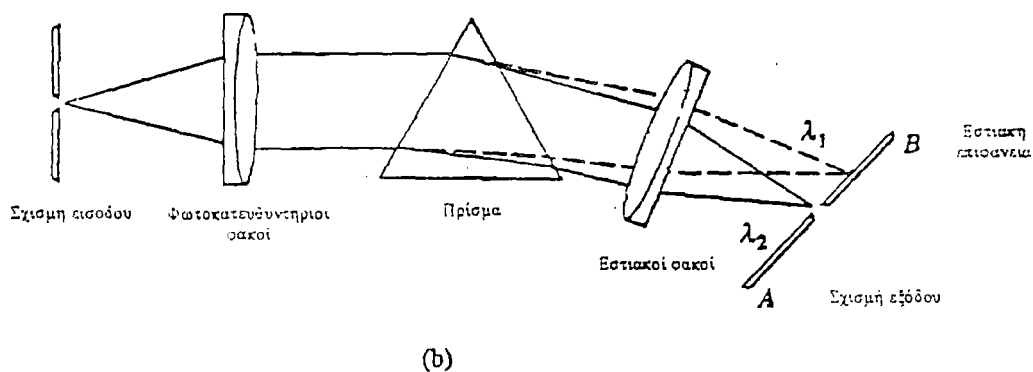
- 1) Μία σχισμή εισόδου με ορθογώνιο σχήμα
- 2) Ένας φακός ή καθρέπτης που δημιουργεί μια παράλληλη δέσμη ακτινοβολίας

- 3) Ένα πρίσμα ή μια σχάρα διάθλασης που αναλύει την ακτινοβολία στα συστατικά της
- 4) Ένα υλικό που διορθώνει το σχήμα της σχισμής εισόδου και εστιάζει την ακτινοβολία σε μια επίπεδη περιοχή που λέγεται Focal plane
- 5) Μια σχισμή εισόδου στην Focal plane από όπου απομονώνεται το επιθυμητό μήκος κύματος. Επιπλέον οι περισσότεροι μονοχρωμάτορες καλύπτονται από παράθυρα εισόδου και εξόδου, τα οποία έχουν σχεδιαστεί για να προστατεύουν τα συστατικά τους από την σκόνη και τους διαβρωτικούς καπνούς του εργαστηρίου.

Εικόνα 25



(a)



Δύο τύποι μονοχρωματόρων: (a) czerney-turner μονοχρωμάτορας διάθλασης,  
(b) Bunser μονοχρωμάτορας που χρησιμοποιεί πρίσμα

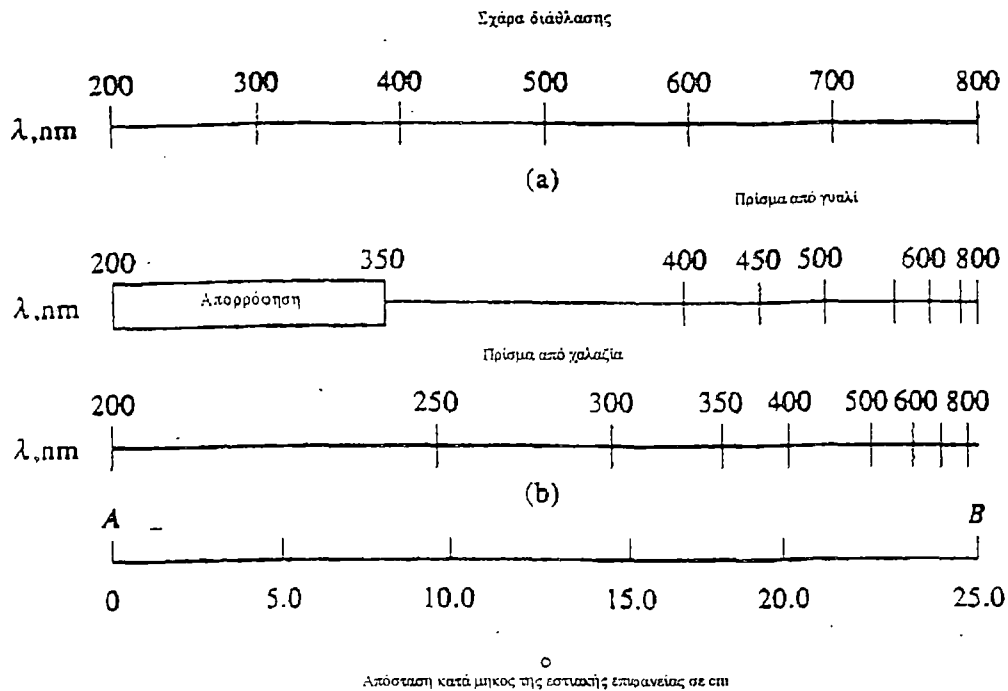
Όπως φαίνεται στην εικόνα 25 δύο τύποι υλικών διασποράς της ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται στους μονοχρωμάτορες: τα πρίσματα και οι σχάρες διάθλασης. Για τους σκοπούς της φωτογραφίας η δέση αποτελείται μόλις από δύο μήκη κύματος  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$  όπου ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ). Η ακτινοβολία εισέρχεται στον μονοχρωμάτορα από ένα ορθογώνιο άνοιγμα, γίνεται παράλληλη και μετά πέφτει πάνω στην επιφάνεια διασποράς σε γωνία. Για τους μονοχρωμάτορες με σχάρα διάθλασης η ανάλυση της ακτινοβολίας στα επιμέρους μήκη κύματος προκαλείται από την διάθλαση η οποία συμβαίνει στην επιφάνεια ανάκλασης. Για τα πρίσματα, ο διαχωρισμός της ακτινοβολίας γίνεται με την διαφορετική γωνία διασποράς των κυμάτων που την αποτελούν. Στην συνέχεια η ακτινοβολία που διασπείρεται από τα δύο όργανα εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια AB όπου δημιουργούνται δύο δέσμες κυμάτων (μία με  $\lambda_1$  και μία με  $\lambda_2$ ). Με την κατάλληλη περιστροφή

του πρίσματος ή της σχάρας διάθλασης μια δέσμη μπορεί να εστιαστεί στην σχισμή εξόδου.

Ιστορικά οι περισσότεροι μονοχρωμάτορες βάσιζαν την λειτουργία τους σε πρίσματα. Σήμερα όμως, οι μονοχρωμάτορες που κυκλοφορούν στο εμπόριο χρησιμοποιούν σχάρες διάθλασης επειδή είναι φθηνότερες να κατασκευαστούν, προκαλούν καλύτερη συλλογή ακτινοβολίας –για ίδιο μέγεθος υλικού διασποράς – και η διασπορά της ακτινοβολίας γίνεται γραμμικά πάνω στην Focal plane. Όπως φαίνεται στο σχήμα 26a, γραμμική διασπορά σημαίνει ότι η θέση της δέσμης κάθετα της Focal plane ποικίλει γραμμικά ανάλογα με το μήκος κύματος.

Σε αντίθεση με τα πρίσματα όπου μικρότερα μήκη κύματος διασπείρονται από τα αντίστοιχα μεγαλύτερα, το γεγονός αυτό κάνει περίπλοκη την λειτουργία της διάταξης. Η μη γραμμική διασπορά της ακτινοβολίας στους δύο τύπους μονοχρωμάτορες στους δύο τύπους μονοχρωμάτορες με πρίσματα φαίνεται στο σχήμα 26 (b) εξαιτίας της μεγαλύτερης χρήσης των μονοχρωματόρων με σχάρα διάθλασης θα ασχοληθούμε παρακάτω πολύ με αυτούς.

Σχήμα 26



Η διασπορά για τους τρεις τύπους μονοχρωματόρων. Τα σημεία A και B πάνω στην Σκάλα © ανταποκρίνονται στα σημεία που φαίνεται στην εικόνα

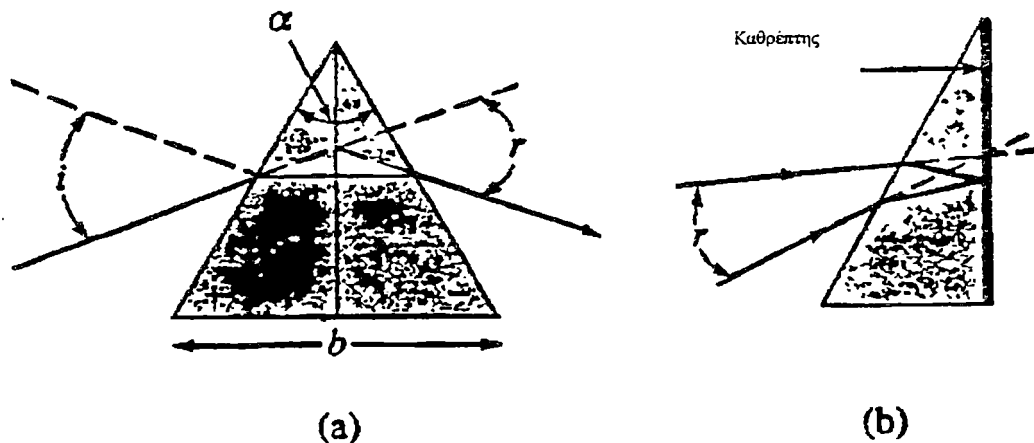
25

### 5.2.2. Πρίσματα Μονοχρωματόρων

Τα πρίσματα χρησιμοποιούνται στην ανάλυση της υπεριώδους, της ορατής και της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους διαφέρουν και εξαρτώνται από την ακτινοβολία που αναλύουν.

Στο σχήμα 27 φαίνονται τα σχέδια των δύο περισσότερο κοινών τύπων πρισμάτων. Ο πρώτος τύπος πρισματος εμφανίζει στην κορυφή μια γωνία 60 μοιρών και κατασκευάζεται από ένα κρύσταλλο χαλαζία ο οποίος όμως δεν είναι ενωμένος αλλά δημιουργείται από την ένωση δύο πρισμάτων που στην κορυφή έχουν γωνία 30 μοιρών, εικόνα 27a. Έτσι πρώτη έχουμε το δεξιό κρύσταλλο χαλαζία και μετά το αριστερό. Με αυτόν τον τρόπο οπτικά επιτυγχάνεται να σταθεροποιηθεί στην διεύθυνση της ακτινοβολίας χωρίς να εμφανίζονται φαινόμενα πόλωσης. Ο τύπος αυτός πρισματος cornu prism. Στον μονοχρωμάτορα που φαίνεται στην εικόνα 27b βλέπουμε ένα πρίσμα 60 μοιρών.

Σχήμα 27



Διασπορά από πρίσμα (a) χαλαζία cornu type και (b) littrow type

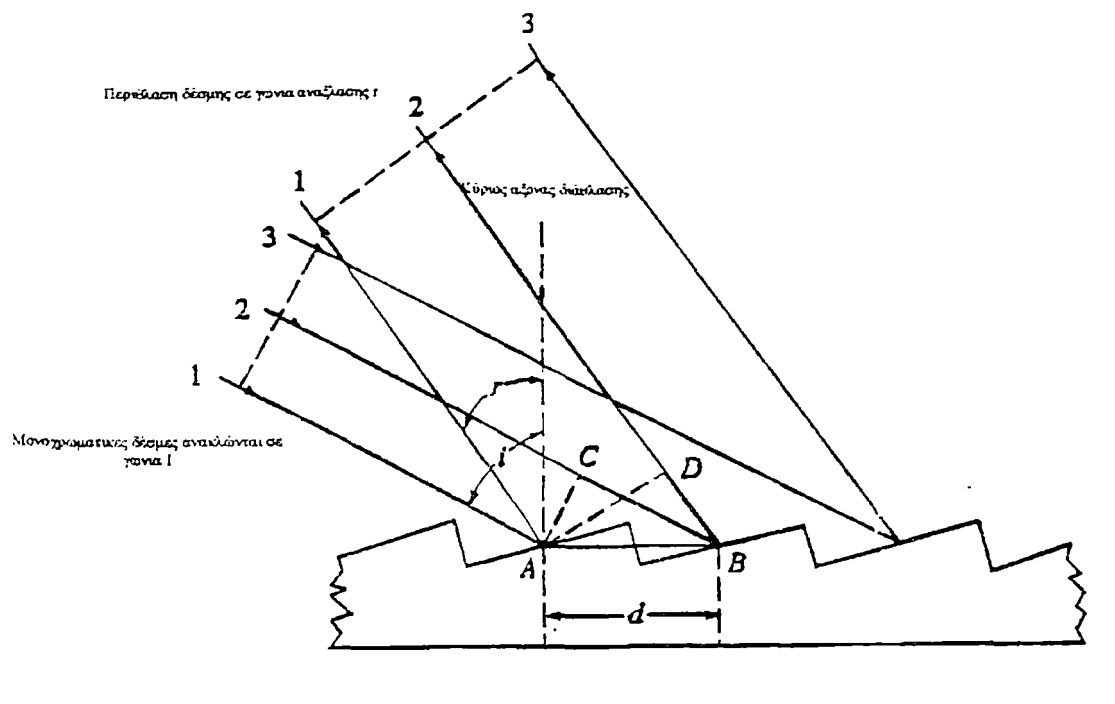
Στο σχήμα 27b φαίνεται ο δεύτερος ο δεύτερος τύπος πρισματος, ο οποίος ονομάζεται Littrow prism. Ο τύπος αυτός κατασκευάζεται από ένα

πρίσμα 30 μοιρών με ένα καθρέπτη στο πίσω μέρος. Η διάθλαση στον τύπο αυτό γίνεται δύο φορές με τον ίδιο τρόπο όπως στο cornu prism.

### *5.2.3. Μονοχρωμάτορες με σχάρα διάθλασης*

Η ανάλυση και η διασπορά της υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας επιτυγχάνεται κατευθύνοντας μια πολυχρωματική δέσμη ακτινοβολίας πάνω σε μια σχάρα διάθλασης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται στους μονοχρωμάτορες αντιγραμμένες σχάρες διάθλασης που προέρχονται από μια κύρια. Η κύρια σχάρα διάθλασης αποτελείται από μια σκληρή, οπτικά επίπεδη, τελειοποιημένη επιφάνεια στην οποία σκαλίζονται με την βοήθεια ενός διαμαντιού παράλληλες σχισμές έτσι ώστε η μια να είναι πολύ κοντά στην άλλη. Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα από λίγες τυπικές σχισμές φαίνεται στο σχήμα 28

Σχήμα 28



### Μηχανισμοί ανάκλασης σε μια επίπεδη σχάρα διάθλασης

Η σχάρα διάθλασης για την ορατή και υπεριώδη περιοχή περιέχει από 300 έως 2.000 σχισμές/mm, με 1.200 έως 1.400 το πιο συνηθισμένο. Για την υπέρυθρη περιοχή απαιτούνται 10 έως 200 σχισμές. Όμως στην φασματοσκοπία χρησιμοποιείται υπέρυθρη ακτινοβολία με μήκος κύματος από 5 έως 15  $\mu\text{m}$ , για τον σκοπό αυτό μια σχάρα διάθλασης με 100 σχισμές/mm είναι κατάλληλη. Η κατασκευή μιας κύριας σχάρας διάθλασης είναι δύσκολη, ακριβή και απαιτεί πολύ χρόνο, επειδή πρέπει να έχουν όλες



το ίδιο μέγεθος, να είναι ακριβώς παράλληλες μεταξύ τους και να χαράζονται σε όλο το μήκος της σχάρας διάθλασης (3 έως 10 cm).

Οι αντίγραμμένες σχάρες διάθλασης δημιουργούνται από την κύρια σχάρα όταν περάσουμε αυτή με ένα υγρό ρητινώδες υγρό έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα όμοιο οπτικό αντίγραφο. Η καινούργια ρητινώδης επιφάνεια καλύπτεται για να γίνει ανακλαστική με επικάλυψη από αλουμίνιο ή μερικές φορές χρυσό ή πλατίνα.

#### *5.2.4. Επίπεδη Σχάρα Διάθλασης*

Στο σχήμα 28 βλέπουμε μια σχηματική αναπαράσταση μιας επίπεδης σχάρας διάθλασης, η οποία είναι σκαλισμένη και χαραγμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργείται μια επιφάνεια σχετικά ευρύ όπου γίνεται η αντανάκλαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η γεωμετρία αυτή προκαλεί ένα υψηλό βαθμό διάθλασης της ακτινοβολίας. Έτσι κάθε μια από τις ευρείς ακτινοβολίες που δημιουργούνται λειτουργεί σαν μια πηγή ακτινοβολίας. Όμως προκειμένου στις δέσμες 1,2,3 που ανακλώνται να συμβεί παρεμβολή, πρέπει να έχουν μήκος κύματος πολλαπλάσιο σε βαθμό η από το αρχικό μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Στο σχήμα 28 παράλληλες δέσμες μονοχρωμάτων ακτινοβολίας 1,2 πέφτουν πάνω στην σχάρα διάθλασης σε γωνία  $i$ . Η παρεμβολή συμβαίνει από την ανάκλαση της ακτινοβολίας σε γωνία  $r$ , ενώ όπως φαίνεται στην εικόνα η δέσμη 2 ταξιδεύει σε μεγαλύτερη απόσταση από την δέσμη 1 και η

διαφορά τους ισούται με  $(CB + BC)$  (Στην εικόνα φαίνεται με μαύρο έντονο χρώμα). Για να δημιουργηθεί η παρεμβολή η διαφορά αυτή πρέπει να ισούται με  $n \cdot \lambda = (CB + BC)$ , όπου  $n$  είναι ένα μικρό ακέραιο νούμερο που ονομάζεται βαθμός διάθλασης. Όμως η γωνία  $CAB$  ισούται με  $i$  ενώ η  $DAB$  με  $r$ . Έτσι από την τριγωνομετρία θα έχουμε  $CB = d \cdot \sin i$ , όπου  $d$  είναι η απόσταση από τις περιοχές ανάκλασης. Έτσι  $BD = d \cdot \sin r$ .

Αντικαθιστώντας τις δύο προηγούμενες σχέσεις φτάνουμε στην εξίσωση:

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

Η εξίσωση αυτή δίνει το μήκος κύματος  $\lambda$  για δεδομένη γωνία διάθλασης  $r$ . Έτσι ην πρώτη γραμμή ακτινοβολίας ( $n=1$ ) αντιστοιχεί σε 900 nm για γωνία  $r$ , η δεύτερη γραμμή (450 nm) και η τρίτη γραμμή (300 nm) που εμφανίζουν την ίδια γωνία διάθλασης  $r$ . Όμως η πρώτη γραμμή είναι η περισσότερο συνήθης, είναι πιθανό να σχεδιαστούν σχάρες διάθλασης που να μετατρέπουν περισσότερο από το 90% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην πρώτη γραμμή. Γενικά μεγαλύτερες γραμμές ακτινοβολίας απομονώνονται με τα φίλτρα. Για παράδειγμα το γυαλί, το οποίο απορροφά μόνο μήκη κύματος κάτω από 350 nm με αποτέλεσμα η εκπομπή ακτινοβολίας να περιορίζεται μόνο σε γραμμές του ορατού φάσματος.

### *5.2.5. Κοίλες Σχάρες Διάθλασης*

Είναι οι σχάρες διάθλασης που κατασκευάζονται σε κοίλη επιφάνεια με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και οι επίπεδες. Οι κοίλες σχάρες διάθλασης επιτρέπουν τον σχεδιασμό μονοχρωματόρων χωρίς βοηθητικές διατάξεις προκειμένου να κάνουν την δέση παράλληλη και χωρίς εστιακούς καθρέπτες ή φακούς επειδή η κοίλη επιφάνεια διασπείρει και εστιάζει την ακτινοβολία στην σχισμή εξόδου. Το γεγονός αυτό πλεονεκτεί σε όρους κόστους και επίσης η μείωση του αριθμού των οπτικών επιφανειών αυξάνει την ενέργεια της ακτινοβολίας στην έξοδο της διάταξης.

### *5.2.6. Ολογραμματική Σχάρα διάθλασης*

Είναι μια από τις μεθόδους που αναπτύσσεται με την χρήση και την εμφάνιση της τεχνολογίας Laser ενώ είναι μια οπτική τεχνική για τις προηγούμενες επίπεδες σχάρες διάθλασης και τις κοίλες γυάλινες επιφάνειες διάθλασης. Οι ολογραμματικές σχάρες διάθλασης χρησιμοποιούν έναν αυξημένο αριθμό σύγχρονων οπτικών οργάνων, παρόλο που μερικές είναι σχετικά φτηνές. Οι διατάξεις αυτές επειδή έχουν κατασκευαστεί έτσι ώστε να εξασφαλίζουν ένα τέλειο σχήμα δέσης με τις επιθυμητές διαστάσεις, δίνουν ένα φάσμα ελεύθερο από ανεπιθύμητη ακτινοβολία και σκιές.

Για την παρασκευή της ολογραμματικής σχάρας διάθλασης, οι δέσμες ακτινοβολίας που δημιουργούνται από ένα ζευγάρι ομοίων Laser,

πέφτουν με συγκεκριμένη γωνία πάνω σε μια γυάλινη επιφάνεια η οποία καλύπτεται από ένα φωτοευαίσθητο όργανο. Η προκαλούμενη παρεμβολή από τις δύο δέσμες ενεργοποιεί το φωτοευαίσθητο επικάλυμμα που την διαλύει μακριά, αφήνοντας τις χαραγές της σχάρας διάθλασης που καλύπτονται με αλουμίνιο ή με ένα άλλο υλικό ανάκλασης. Το διάστημα των χαραγών μεταβάλλεται αλλάζοντας την γωνία των δύο δεσμών Laser. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να κατασκευαστεί μια μεγάλη σχάρα διάθλασης (~50cm) με περισσότερες από 6.000 γραμμές/mm σε σχετικά χαμηλό κόστος. Όπως και στις επίπεδες σχάρες διάθλασης έτσι και οι αντιγραμμένες ολογραμματικές σχάρες διλάθλασης κατασκευάζονται από τις κύριες σχάρες διάθλασης ενώ δεν υπάρχει κανένα οπτικό test που να διακρίνει τις αντιγραμμένες από τις γνήσιες σχάρες διάθλασης.

### *5.2.7. Τα χαρακτηριστικά του μονοχρωμάτορα με σχάρα διάθλασης*

Η ποιότητα ενός μονοχρωμάτορα εξαρτάται από την καθαρότητα της ακτινοβολίας στην έξοδο από την ικανότητα του να αναλύει τα γειτονικά μήκη κύματος, από την ποσότητα της ακτινοβολίας που μπορεί να δεχτεί και από το εύρος φάσματος που καλύπτει.

**Φτωχό Φάσμα:** Η σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα συνήθως μολύνεται με μικρά από την ακτινοβολία που διασκορπίζεται, η οποία έχει

μήκος κύματος λίγο διαφορετικό από αυτό που επιθυμούμε. Αυτή η ανεπιθύμητη ακτινοβολία καταγράφεται στην έξοδο πολλών πηγών.

Ακόμα σε μικρές πηγές παρατηρείται το φαινόμενο της ανάκλασης της ακτινοβολίας στα διάφορα οπτικά μέρη και στο κάλυμμα του μονοχρωμάτορα. Αυτό οφείλεται σε μηχανικές ατέλειες κυρίως στην σχάρα διάθλασης κατά την κατασκευή της. Επιπλέον τα σωματίδια σκόνης στην ατμόσφαιρα ή στην επιφάνεια των οπτικών οργάνων προκαλούν μια ανεπιθύμητη ακτινοβολία που φτάνει στην σχισμή εξόδου.

Γενικά τα αποτελέσματα της ανεπιθύμητης ακτινοβολίας ελαχιστοποιούνται με την χρήση ενός διαχωριστικού των συντονισμένων κυμάτων στις κατάλληλες θέσεις του μονοχρωμάτορα και καλύπτοντας τις εσωτερικές επιφάνειες με μια μαύρη βαφή. Επιπλέον οι μονοχρωμάτορες είναι σφραγισμένοι αεροστεγής με παράθυρα στις σχισμές προκειμένου να εμποδιστεί η είσοδος σκόνης και καπνών. Παρόλα αυτά διαφεύγει ένα μικρό μέρος ανεπιθύμητης ακτινοβολίας το οποίο όμως μπορεί να προκαλέσει σοβαρά λάθη στις μετρήσεις απορρόφησης κάτω από ορισμένες καταστάσεις.

Η διασπορά στις σχάρες διάθλασης: Η ικανότητα του μονοχρωμάτορα να εκπέμπει διαφορετικά μήκη κύματος εξαρτάται από την διασπορά του. Η γωνιακή διασπορά δίνεται από το πηλίκο του  $dr/d\lambda$ , όπου  $dr$  είναι η αλλαγή στην γωνία ανάκλασης ή διάθλασης σε σχέση με την αλλαγή του μήκους κύματος  $d\lambda$ .

Η γωνία  $r$  παρουσιάζεται στα σχήματα 27 και 28. Η γωνιακή διασπορά της σχάρας διάθλασης διαφέρει από αυτήν της προηγούμενης εξίσωσης [ $n \cdot \lambda = d (\sin i + \sin r)$ ], όπου χρησιμοποιείται η σταθερά  $i$ . Έτσι για οποιαδήποτε γωνία πρόσπτωσης θα έχουμε:

$$dr/d\lambda = n / d \cos r$$

Η γραμμική διασπορά  $D$ , αναφέρεται στις τιμές του μήκους κύματος σαν συνάρτηση του  $y$ , που είναι η απόσταση  $AB$  της εστιακής επιφάνειας όπως φαίνεται στην εικόνα 25. Εάν  $F$  είναι το εστιακό μήκος του μονοχρωμάτορα, η γραμμική διασπορά συνδέεται με την γωνιακή διασπορά με την σχέση:

$$D = dy/d\lambda = F dr/d\lambda$$

Η περισσότερο χρήσιμη μέτρηση της διασποράς είναι η αντίστροφη γραμμική διασπορά  $D^{-1}$  όπου:

$$D^{-1} = d\lambda/dy = 1/F \cdot d\lambda/dr$$

Οι τιμές της  $D^{-1}$  είναι συχνά  $\text{nm/mm}$  ή  $\text{Å/mm}$ .

Από την σχέση  $dr/d\lambda = n / d \cos r$  ο παραπάνω τύπος μετασχηματίζεται σε:

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy} = \frac{d \cos r}{h \cdot F}$$

Παρατηρούμε ότι η γωνιακή διασπορά αυξάνεται όσο η αντίσταση  $d$  ανάμεσα στις σχισμές μειώνεται ή όσο ο αριθμός των σχισμών ανά χιλιοστό αυξάνεται. Για μικρές γωνίες διάπλωσης ( $<20$  deg)  $\cos r \simeq 1$  και η εξίσωση

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy} = \frac{d \cos r}{h \cdot F}$$

μετασχηματίζεται σε:

$$D^{-1} = \frac{d}{n \cdot F}$$

Επιπλέον εάν η γωνία  $r$  είναι μικρή η γραμμική διασπορά τηςσχάρας διάθλασης του μονοχρωμάτορα είναι σταθερή. Το γεγονός αυτό απλοποιεί σημαντικά τον σχεδιασμό του μονοχρωμάτορα.

### 5.2.8. Δύναμη ανάλυσης του μονοχρωμάτορα

Η δύναμη ανάλυσης  $R$  του μονοχρωμάτορα περιγράφει το όριο της δυνατότητας που έχει να παράγει γειτονικά μήκη κύματος που έχουν μικρή διαφορά μεταξύ τους. Το  $R$  ισούται με :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

όπου  $\lambda$  είναι το μέσο μήκος κύματος των δύο κυμάτων και  $\Delta\lambda$  η διαφορά τους. Η δύναμη ανάλυσης για τους μονοχρωμάτορες υπεριώδους / ορατού φάσματος ποικίλει από  $10^3$  έως  $10^4$ .

Απ' την σχέση  $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$  φτάνουμε στην σχέση:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n \cdot N.$$

όπου  $n$  είναι ο δείκτης διάθλασης και  $N$  είναι ο αριθμός των χαραγών πάνω στην σχάρα διάθλασης που διαπερνούνται απ' την ακτινοβολία που εισέρχεται απ' την σχισμή εισόδου. Έτσι για καλύτερη ανάλυση του φάσματος πρέπει να σχεδιαστούν μεγαλύτερες σχάρες διάθλασης με μικρότερη απόσταση ανάμεσα απ' τις χαραγές καθώς και με ψηλότερους δείχτες διάθλασης. Η απαίτηση αυτή επιτυγχάνεται με τις επίπεδες σχάρες διάθλασης.

### *5.2.9. Βαθμός συλλογής φωτός σαν δύναμη ανάλυσης του μονοχρωμάτορα*

Προκειμένου να αυξηθεί η ένταση της ακτινοβολίας στην έξοδο του οργάνου, είναι απαραίτητο η ενέργεια των ραδιοκυμάτων που φτάνει στο μονοχρωμάτορα να είναι όσο το δυνατόν περισσότερη. Έτσι το νούμερο  $f$  ή η ταχύτητα δείχνουν την ικανότητα του μονοχρωμάτορα να συλλέγει ακτινοβολία που προέρχεται απ' την σχισμή εισόδου. Η τιμή  $f$  εκφράζεται με την εξίσωση:

$$F = \frac{F'}{d}$$

όπου  $f$  είναι το μήκος του εστιακού καθρέπτη ή φακού ενώ  $d$  η διάμετρος του.



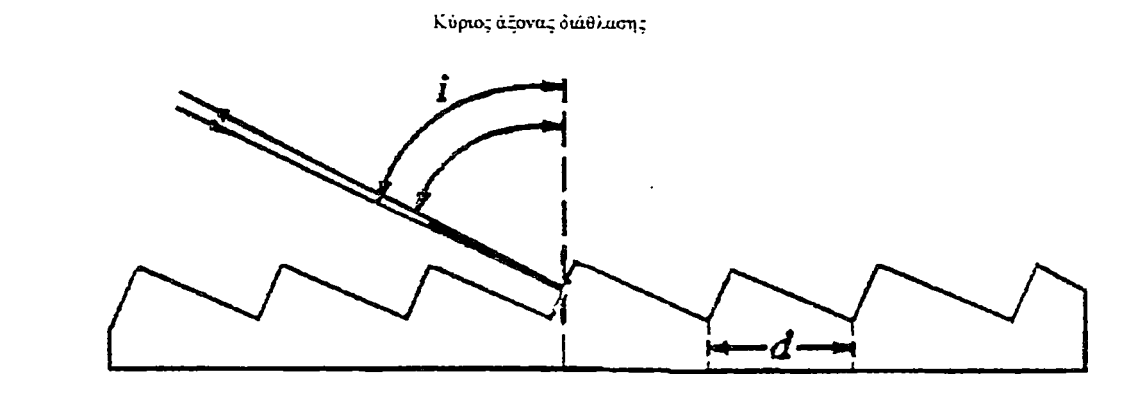
Η συλλογή φωτός από μια οπτική διάταξη αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα με το τετράγωνο της τιμής του  $f$ . Έτσι εάν ένας φακός έχει νούμερο  $f/2$  τότε απορροφά τέσσερις φορές περισσότερο φως από έναν άλλο που έχει νούμερο  $f/4$ . Η τιμή  $f$  για τους μονοχρωμάτορες – τους περισσότερους τουλάχιστον – κυμαίνεται από 1 έως 10

### *5.2.10. Επίπεδη τροποποιημένη σχάρα διάθλασης*

Οι μονοχρωμάτορες αυτοί – Echelle – διαφοροποιούνται όσον αφορά την κατασκευή τους γιατί περιέχουν δύο υλικά διασποράς που διατάσσονται σε σειρά. Το πρώτο απ' τα υλικά αυτά είναι ένας ειδικός τύπος σχάρας διάθλασης που λέγεται echelle grating. Το δεύτερο το οποίο ακολουθεί είναι συνήθως ένα χαμηλής διασποράς πρίσμα ή μερικές φορές μία σχάρα διάθλασης. Η echelle grating, η οποία πρώτη φορά περιγράφηκε απ' τον G.R. Harison το 1949, δίνει μεγαλύτερη διασπορά και διάλυση της ακτινοβολίας σε σχέση με τις συμβατικές σχάρες διάθλασης – Echellette gratings – ίδιου μεγέθους.

Στο σχήμα 29 βρίσκουμε μία κάθετη τομή μιας Echelle grating. Αυτή διαφέρει απ' την Echellette grating που εικονίζεται στο σχήμα 28 σε πολλά σημεία.

Σχήμα 29



Τροποποιημένη σχάρα διάθλασης:  $i$ =γωνία πρόσπτωσης,  $r$ = γωνία ανάκλασης,  $d$ =απόσταση χαραγών,  $i=r=\theta=63^{\circ} 26'$

Πρώτον, προκειμένου να φτάνει η ακτινοβολία με μεγάλη γωνία πρόσπτωσης, η γωνία χάραξης των σχισμών της Echelle grating είναι συγκριτικά μεγαλύτερη απ' την συμβατική σχάρα διάθλασης και χρησιμοποιείται περισσότερο η μικρή διάσταση των σχισμών και λιγότερο η μεγαλύτερη.

Επιπλέον η σχάρα διάθλασης έχει μία σχετικά τραχιά επιφάνεια, έχοντας περίπου 300 σχισμές ανά χιλιοστό για την υπεριώδη / ορατή ακτινοβολία. Επίσης η γωνία διάθλασης  $r$  είναι πολύ μεγαλύτερη στην echelle grating απ' την echellette και πλησιάζει την γωνία πρόσπτωσης  $i$ .

Έτσι  $r \simeq I = B$ . Κάτω απ' αυτές τις καταστάσεις η εξίσωση  $n \cdot \lambda = d \cdot (\sin i + \sin r)$  μετασχηματίζεται σε:  $n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin B'$

Με συνηθισμένη *echellete grating* η υψηλή διασπορά η μικρή τιμή της αντίστροφης διασποράς επιτυγχάνονται κατασκευάζοντας τις σχισμές με μικρό  $d$  και σε εστιακό μήκος φακού  $F$  μεγάλο. Όμως ένας μεγάλος εστιακός φακός χάνει ένα μέρος του φωτός που συλλέγει σε κανονικές συνθήκες και κάνει τον μονοχρωμάτορα μεγάλο και δύσχρηστο. Αντιθέτως τα *echelle gratings* πετυχαίνουν μεγάλη διασπορά κάνοντας την γωνία  $\beta$  και στον δείκτη διάθλασης  $h$  μεγάλα. Η αντίστροφη διασπορά για ένα *echelle grating* βρίσκεται εάν τροποποιήσουμε την εξίσωση  $D^{-1} = d\lambda/d\gamma = 1/F \cdot d\lambda/dr$  σε:

$$D^{-1} = \frac{2 \cdot d \cdot \cos B}{n \cdot F}$$

Τα πλεονεκτήματα της *echelle grating* φαίνονται στον παρακάτω πίνακα όπου συγκρίνεται στην μία στήλη ένας μονοχρωμάτορας με *echelle grating* και στην άλλη με *echellette grating*. Έτσι βλέπουμε ότι για το ίδιο εστιακό μήκος φακού η γραμμική διασπορά, η ανάλυση της ακτινοβολίας και η συλλογή φωτός είναι καλύτερες για την *echelle grating*.

## Πίνακας

Σύγκριση ανάμεσα στα χαρακτηριστικά μίας συμβατικής και μίας τροποποιημένης σχάρας διάθλασης

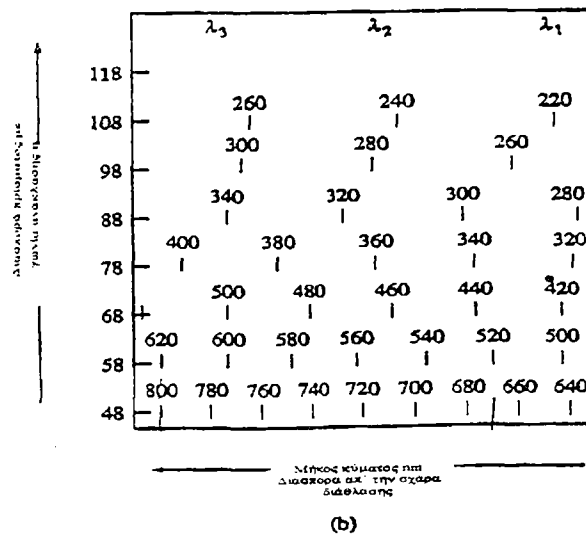
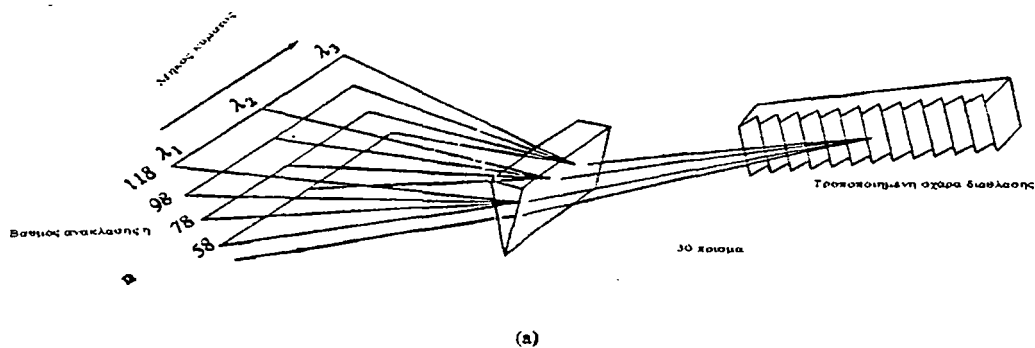
|                               | ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ | ΤΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗ<br>ΣΧΑΡΑ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ |
|-------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Εστιακό μήκος                 | 0,5 m     | 0,5 m                          |
| Πυκνότητα σχισμών             | 1200/mm   | 79/mm                          |
| Γωνία ανάκλασης B             | 10° 22'   | 63° 26'                        |
| Βαθμός ανάκλασης              | 1         | 75                             |
| Ανάλυση                       | 62,400    | 763,000                        |
| Αντιστροφή γραμμική διασπορά  | 16 A/mm   | 1,5 A/mm                       |
| Ικανότητα συνάθροισης φωτός f | F/9,8     | F/8,8                          |

Ένα απ' τα προβλήματα που δημιουργούνται με την χρήση της *echelle grating* είναι ότι η γραμμική διασπορά για μεγάλους δείχτες διάθλασης είναι τόσο μεγάλη ώστε καλύπτει ένα αρκετά μεγάλο εύρος φάσματος, έτσι είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούμε πολλές σωστές τιμές για τον δείκτη διάθλασης κάθε φορά. Για παράδειγμα ένα όργανο έχει σχεδιαστεί να καλύπτει ένα εύρος από 200 έως 800 nm και οι τιμές του δείκτη διάθλασης είναι από 28 έως 118. Επειδή αυτές οι τιμές αναπόφευκτα επικαλύπτονται είναι απαραίτητο ένα σύστημα που με την συμβολή αυτού να συγκλίνει η διασπορά, όπως φαίνεται στο σχήμα 30 (α)

Εδώ η διασπορά της ακτινοβολίας που γίνεται απ' την σχάρα διάθλασης, περνάει μέσα από ένα πρίσμα (μερικές φορές χρησιμοποιείται μία δεύτερη σχάρα διάθλασης) του οποίου ο άξονας είναι σε γωνία 90 μοιρών με την σχάρα διάθλασης.

Το αποτέλεσμα αυτής της διάταξης είναι η παραγωγή φάσματος δύο διαστάσεων όπως φαίνεται στο σχήμα 30 (b)

Σχήμα 30 (a) και (b)



Τροποποιημένη σχάρα διάθλασης: (a) διάταξη σε σειρά των υλικών διασποράς, (b) σχηματική ανάλυση των τιμών διασποράς της ακτινοβολίας απ' την σχάρα διάθλασης ή μετατροπέα

Στο σχήμα 30(b) , οι 8 απ' τους 70 δείκτες διάθλασης σημειώνονται με μικρές κάθετες γραμμές. Για κάθε δείκτη διάθλασης η διασπορά της ακτινοβολίας είναι γραμμική, αλλά όπως φαίνεται στην εικόνα η διασπορά ελλατώνεται για μικρές τιμές του δείκτη διάθλασης ή για μεγαλύτερα μήκη κύματος. Ένα τωρινό δύο διαστάσεων φάσμα από ένα echelle μονοχρωμάτορα αποτελείται από σειρές μικρών κάθετων γραμμών κατά μήκος 50 έως 100 οριζόντιων αξόνων, κάθε άξονας ανταποκρίνεται σ' ένα ξεχωριστό δείκτη διάθλασης. Για να αλλάξεις το μήκος κύματος σ' έναν echelle μονοχρωμάτορα, είναι απαραίτητο να αλλάξεις την γωνία της σχάρας διάθλασης και του πρίσματος.

Πρόσφατα πολλοί κατασκευαστές, έχουν αρχίσει να παράγουν echelle-type φασματοφωτόμετρα για ταυτόχρονους προσδιορισμούς ενός μεγάλου πλήθους υλικών, απ' την ατομική φασματοσκοπία εκπομπής.

### *5.3. Σχισιμές μονοχρωμάτορα*

Οι σχισιμές του μονοχρωμάτορα παίζουν έναν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των χαρακτηριστικών και της ποιότητας του. Οι άκρες της σχισιμής κατασκευάζονται προσεκτικά από δύο κομμάτια μέταλλο στα οποία δίνεται ειδικό σχήμα στις άκρες. Επιπλέον προσοχή χρειάζεται έτσι ώστε οι άκρες της σχισιμής να είναι ακριβώς παράλληλες και να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Σε μερικούς μονοχρωμάτορες το άνοιγμα των σχισιών ρυθμίζεται σε μικρόμετρα από έναν ειδικό μηχανισμό.

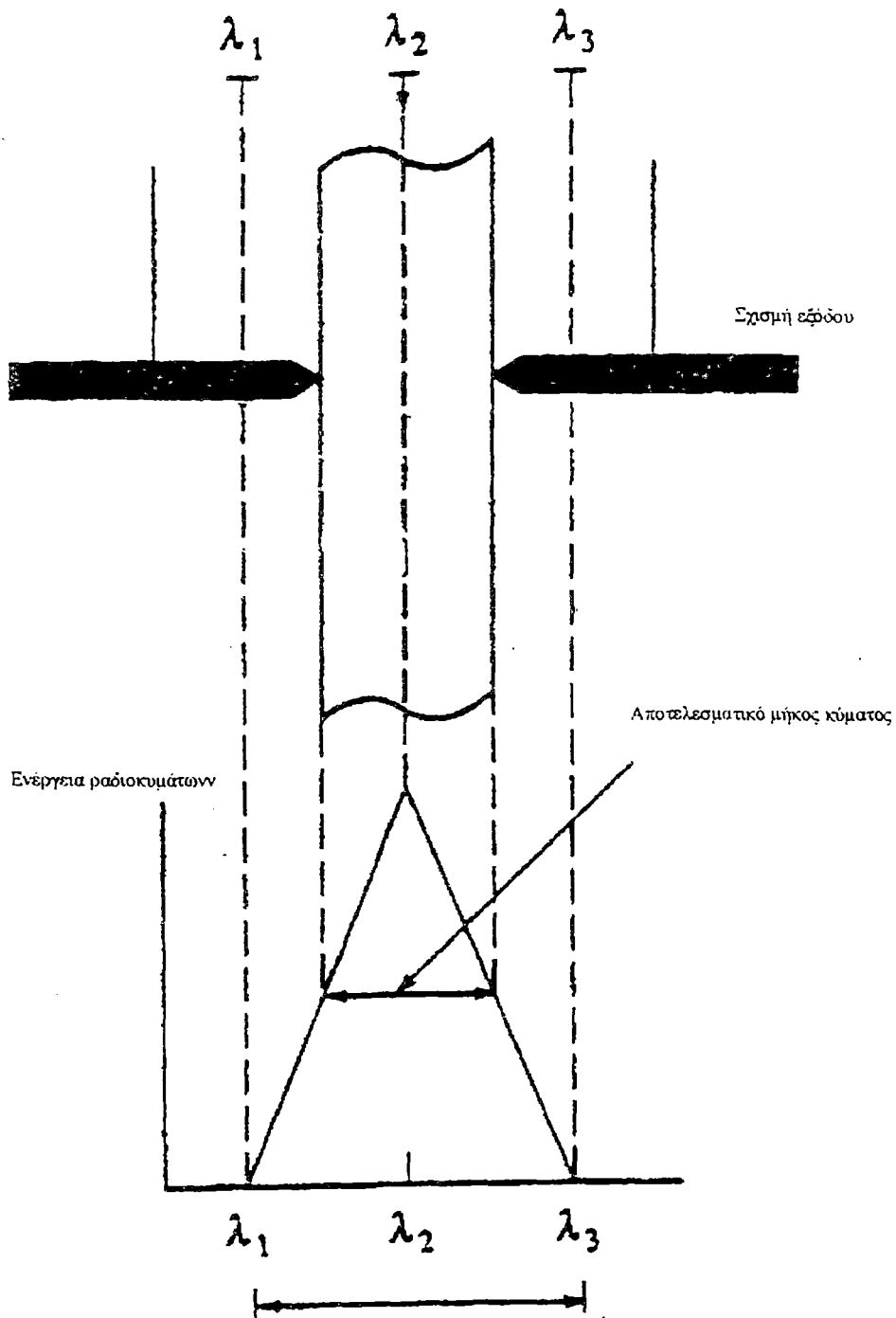
Η σχισμή εισόδου του μονοχρωμάτορα, χρησιμοποιείται σαν πηγή ραδιοκυμάτων. Το είδωλο της εστιάζεται ακριβώς πάνω στην επιφάνεια AB, που περιέχει στην σχισμή εξόδου. Εάν η πηγή ενέργειας αποτελείται από μερικά δυσδιάκριτα μήκη κύματος, μία σειρά από ορθογώνιες εικόνες εμφανίζονται πάνω σ' αυτή την επιφάνεια, σαν φωτεινές γραμμές, όπου η κάθε μία αντιστοιχεί σ' ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η κύρια γραμμή εστιάζεται συνεχώς πάνω στην σχισμή εξόδου, περιστρέφοντας το υλικό διασποράς – την επιφάνεια AB. Εάν οι σχισμές εισόδου και εξόδου έχουν το ίδιο μέγεθος (όπως γίνεται συνήθως), το είδωλο της σχισμής εισόδου συμπληρώνει ακριβώς την σχισμή εξόδου, η οποία επιτρέπει την διέλευση συγκεκριμένων κυμάτων. Με την κίνηση προς τα κάτω της σχισμής του μονοχρωμάτορα μειώνεται η ένταση εκπομπής, η μηδενική τιμή πλησιάζεται όταν το είδωλο της σχισμής εισόδου είναι πλήρης ή ολοκληρωμένο.

### *5.3.1. Η επιρροή του πλάτους της σχισμής στην ανάλυση*

Στο σχήμα 31 φαίνεται μία μονοχρωματική ακτινοβολία με μήκος κύματος  $\lambda_2$  να πέφτει στην σχισμή εξόδου.

## Σχήμα 31

Επιλογή απ' τον μονοχρωμάτορα του επιθυμητού μήκους κύματος

Η επιλογή των τιμών του μήκους κύματος σε ένα εύρος  $\lambda$ 

Η εκπομπή ακτινοβολίας απ' την σχισμή εξόδου έχει μήκος κύματος  $\lambda_2$ . Αυτό εξαρτάται απ' τις διαφορές θέσεις του μονοχρωμάτορα. Οι σχισμές ΕΙΣΟΔΟΥ-ΕΞΟΔΟΥ είναι όμοιες



Επομένως απ' τον μονοχρωμάτορα επιλέγεται το  $\lambda_2$  ενώ οι δύο σχισμές έχουν το ίδιο πλάτος. Επίσης το είδωλο της σχισμής εισόδου συμπίπτει ακριβώς με την σχισμή εξόδου. Η κίνηση του μονοχρωμάτορα για την επιλογή του  $\lambda_1$  ή του  $\lambda_3$  προκαλεί μία μετακίνηση της αρχικής θέσης του ειδώλου έξω απ' την σχισμή εξόδου. Στο κάτω μέρος του σχήματος 31 φαίνεται ένα σχέδιο της ακτινοβολίας που εκπέμπεται σε συνάρτηση με τα μήκη κύματος που απομονώνει ο μονοχρωμάτορας. Επιπλέον το εύρος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ορίζεται σαν το άνοιγμα της σχισμής του μονοχρωμάτορα που επιλέγεται (σε μονάδες μήκους κύματος ή μερικές φορές σε  $\text{cm}^{-1}$ ) έτσι ώστε να κινηθεί το είδωλο της σχισμής εισόδου κάθετα στην σχισμή εξόδου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η παραγωγή πολυχρωματικής ακτινοβολίας.

Αποτελεσματικό εύρος κύματος, το οποίο είναι το μισό του εύρους κύματος όταν οι δύο σχισμές έχουν το ίδιο πλάτος, δηλαδή είναι τα μήκη κύματος που εκπέμπονται στην έξοδο του μονοχρωμάτορα σύμφωνα με τις επιλογές μας. Το effective bandwidth συνδέεται με την αντίστροφη γραμμική διασπορά απ' την σχέση:

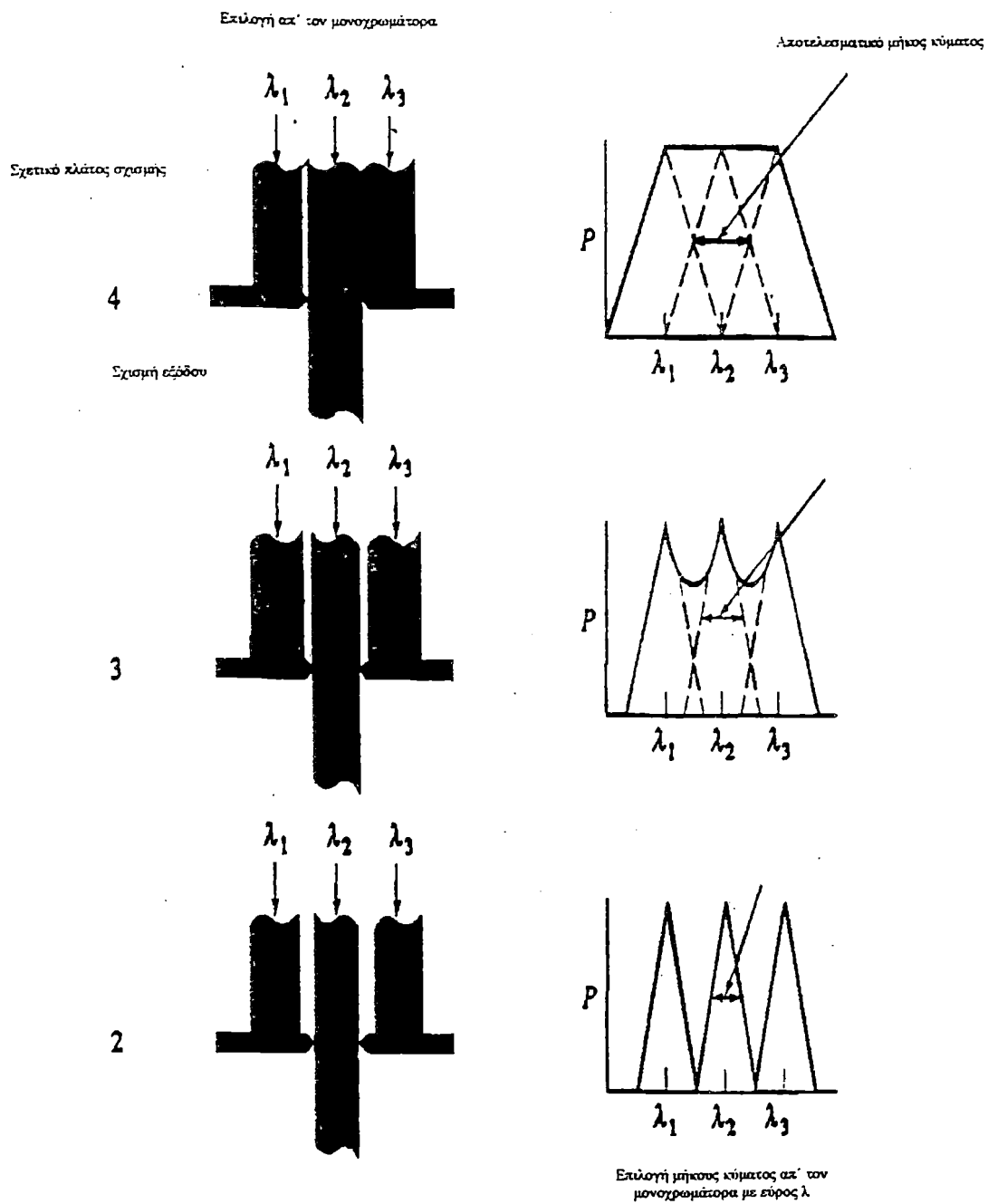
$$D^{-1} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta Y}$$

όπου  $\Delta\lambda$  και  $\Delta Y$  είναι μετρήσιμα διαστήματα σε μονάδες μήκους κύματος της γραμμικής απόστασης κατά μήκος της εστιακής επιφάνειας. Έτσι όπως φαίνεται στο σχήμα 31, το  $\Delta Y$  είναι το πλάτος της σχισμής  $W$  και το  $\Delta\lambda$  είναι το αποτελεσματικό εύρος κύματος (effective bandwidth) που ισούται με:

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = W \cdot D^{-1} \quad (7-17)$$

Το σχήμα 32 δείχνει την σχέση ανάμεσα στο αποτελεσματικό εύρος κύματος και στην ικανότητα του οργάνου να αναλύει συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εδώ, στην σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα είναι μια δέσμη ακτινοβολίας που αποτελείται απ' τα μήκη κύματος  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  και  $\lambda_3$ , όπου όλα είναι της ίδιας έντασης. Στην κορυφή της εικόνας το αποτελεσματικό εύρος κύματος του οργάνου είναι ακριβώς ίσο με την διαφορά του  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$  ή του  $\lambda_2$  και  $\lambda_3$ . Όταν ο μονοχρωμάτορας επιλέγει το  $\lambda_2$ , η ακτινοβολία αυτού του μήκους κύματος μόλις περνά την σχισμή. Η κίνηση του μονοχρωμάτορα σ' άλλη κατεύθυνση μειώνει την ένταση του  $\lambda_2$  αλλά αυξάνει την ένταση του  $\lambda_1$  ή  $\lambda_3$  με ένα ισοδύναμο τρόπο. Εάν η μαύρη έντονη γραμμή του σχήματος γίνει συμπαγής δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση τα τρία μήκη κύματος.

Σχήμα 32



Η επίδραση του πλάτους της σχισμής στο φάσμα. Στη σχισμή εισόδου επέμπονται μόνο τα μήκη κύματος  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ . Οι σχισμές ΕΙΣΟΔΟΥ-ΕΞΟΔΟΥ είναι όμοιες. Τα σχέδια στο δεξιό μέρος δείχνουν την ενέργεια που εκπέμπεται σε σχέση με την επιλογή του μήκους κύματος απ' των μονοχρωμάτων

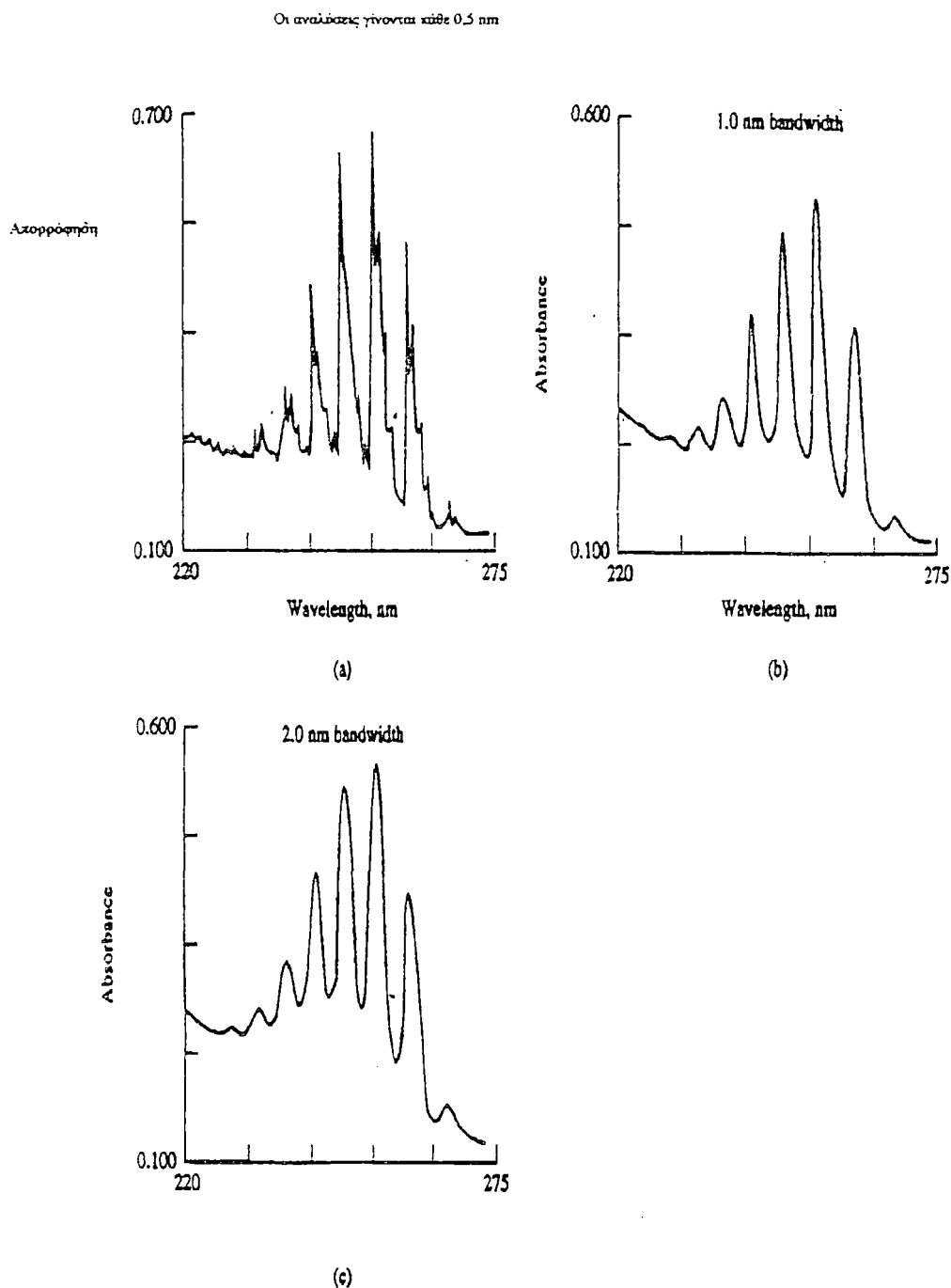
Στην μέση της εικόνας 32 το αποτελεσματικό εύρος κύματος του οργάνου έχει μειωθεί μικραίνοντας τα ανοίγματα της σχισμής εισόδου και εξόδου στα τρία τέταρτα των κανονικών τους διαστάσεων. Η συμπαγής οριζόντια γραμμή του σχεδίου δείχνει ότι συμβαίνει μία μερική ανάλυση των τριών γραμμών.

Όταν το αποτελεσματικό εύρος κύματος μειώνεται στο μισό, η διαφορά του μήκους κύματος των τριών γραμμών είναι τέτοια έτσι ώστε η ανάλυση να πραγματοποιείται όπως φαίνεται στο τέλος της εικόνας. Έτσι η ολοκληρωμένη ανάλυση των δύο γραμμών είναι εφικτή μόνο εάν το πλάτος της σχισμής αλλάξει, ώστε το αποτελεσματικό εύρος κύματος του μονοχρώματου να ισούται με το μισό της διαφοράς των δύο γραμμών.

Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι τα πλάτη των σχισμών ( $W$ ) υπολογίζονται θεωρητικά απ' τον τύπο  $\Delta\lambda_{\text{eff}}=W.D^{-1}$ . Ατέλειες οι οποίες υπάρχουν στους περισσότερους μονοχρωμάτορες είναι τέτοιες έτσι ώστε τα πλάτη των σχισμών να είναι μικρότερα απ' αυτά που θεωρητικά απαιτούνται για μια επιτυχημένη ανάλυση.

Στο σχήμα 33 φαίνεται το φάσμα του βενζενίου για τρεις πειραματικές τιμές του αποτελεσματικού εύρους κύματος. Παρατηρούμε πως το φάσμα είναι αναλυτικότερο όταν χρησιμοποιούμε στενότερη σχισμή και κατά συνέπεια στενότερο αποτελεσματικό εύρος φάσματος.

## Σχήμα 33



Αναλυτική παρουσίαση του φάσματος του βενζολίου, με μετρήσεις της απορρόφησης κάθε (α) 0,5nm, (b) 1nm, (c) 20nm

### 5.3.2. Επιλογή του πλάτους της σχισμής

Το αποτελεσματικό εύρος κύματος του μονοχρωμάτορα εξαρτάται απ' την διασπορά της σχάρας διάθλασης ή του πρίσματος και απ' το πλάτος των σχισμών εισόδου και εξόδου. Οι περισσότεροι μονοχρωμάτορες είναι εξοπλισμένοι με διάφορες σχισμές, έτσι το αποτελεσματικό εύρος κύματος μπορεί να αλλάζει. Η χρήση πολύ στενής σχισμής γίνεται για την ανάλυση ακτινοβολίας με μικρά μήκη κύματος. Απ' την άλλη μεριά η σημειωμένη μείωση στην ακτινοβολία που εισέρχεται στον μονοχρωμάτορα κάνει την ακρινή μέτρηση εξόδου περισσότερο δύσκολη.

Γενικά μεγαλύτερα πλάτη σχισμών χρησιμοποιούνται περισσότερο για ποσοτικές παρά για ποιοτικές αναλύσεις. Επειδή πρέπει να γνωρίζουμε ακριβώς την ανάλυση του φάσματος που γίνεται απ' τον μονοχρωμάτορα.

## 6. Δείγματα δοχείων

Τα δοχεία δειγμάτων απαιτούνται για όλες τις φασματοσκοπικές μελέτες εκτός απ' την φασματοσκοπία εκπομπής. Ομοίως με τα άλλα οπτικά υλικά του μονοχρωμάτορα. Οι κυψέλες ή σωλήνες που διατηρούνται τα δείγματα πρέπει να είναι κατασκευασμένες από υλικά διαπερατά στην ακτινοβολία και ιδιαίτερα στην περιοχή του φάσματος που μας ενδιαφέρει. Όπως φαίνεται στο σχήμα 10, ο χαλαζιάς και το γυαλί χρησιμοποιούνται για μετρήσεις στην υπεριώδη περιοχή (κάτω από 350 nm), όμως και τα δύο

αυτά υλικά είναι διαπερατά στην ορατή και υπέρυθρη περιοχή μέχρι τα 3  $\mu\text{m}$  το ίδιο καλά.

Μείγμα πυριτικού άλατος χρησιμοποιείται για τις περιοχές από 350 έως 2000 nm. Οι πλαστικές κυψέλες βρίσκουν εφαρμογή στην ορατή περιοχή. Το κρυσταλλικό NaCl είναι το περισσότερο κοινό χρησιμοποιούμενο υλικό στις κυψέλες για μετρήσεις στην υπέρυθρη περιοχή. Τα άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται στην υπέρυθρη περιοχή φαίνονται στο σχήμα 10.

## 7. Ακτινοβολία μεταλλακτών ενέργειας

### 7.1. Εισαγωγή

Οι ανιχνευτές για τα πρώτα φασματοσκοπικά όργανα ήταν το ανθρώπινο μάτι ή ένα φωτογραφικό film ή πλάκα. Αυτές οι διατάξεις ανίχνευσης έχουν αντικατασταθεί απ' τους μετατροπείς ενέργειας που μετασχηματίζουν την ενέργεια των ραδιοκυμάτων σε ηλεκτρονικό σήμα. Στο παρακάτω κείμενο θα περιοριστούμε μόνο στην μελέτη των περισσότερων σύγχρονων ανιχνευτών.

### 7.1.2. Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού μετατροπέα ενέργειας

Ένας ιδανικός μετατροπέας θα έχει υψηλή ευαισθησία, ελάχιστες παρεμβολές πάνω στο επιθυμητό μήκος κύματος και μία σταθερά που να ανταποκρίνεται σε μία μεγάλη πληθώρα μηκών κύματος. Επιπλέον θα έχει γρήγορα χειρισμό και μηδενικό σήμα στον ακροδέκτη εξόδου απουσία της πηγής ακτινοβολίας. Τελικά το ηλεκτρικό σήμα που παράγεται απ' τον μετατροπέα θα είναι γραμμικά ανάλογο με την ενέργεια των ραδιοκυμάτων  $P$

$$\text{Έτσι : } S=K.P$$

όπου  $S$  είναι το ηλεκτρικό σήμα σε σχέση με το ρεύμα που παράγεται και  $K$  είναι μία σταθερά που έχει σχέση με την ρύθμιση της ευαισθησίας του οργάνου.

Όμως πολλοί «αληθινού» μετατροπέες παρουσιάζουν μία μικρή, σταθερή ηλεκτρική αντίδραση που είναι γνωστή σαν dark current στην απουσία της ακτινοβολίας.

Για αυτούς τους μετατροπέες η ηλεκτρική αντίδραση περιγράφεται απ' την σχέση:  $S=K.P. + K_d$

Όπου  $k_d$  είναι η dark current, η οποία είναι μια κανονική σταθερά που υπολογίζεται στην διάρκεια σύντομων περιόδων μετρήσεων. Όργανα με μετατροπέες που παράγουν μία dark current είναι συνήθως εξοπλισμένα με ένα αντισταθμιστικό κύκλωμα που μειώνει το  $k_d$  στο μηδέν. Τότε ισχύει η εξίσωση  $S=K.P$



### 7.1.3. Τύποι μετατροπών ενέργειας

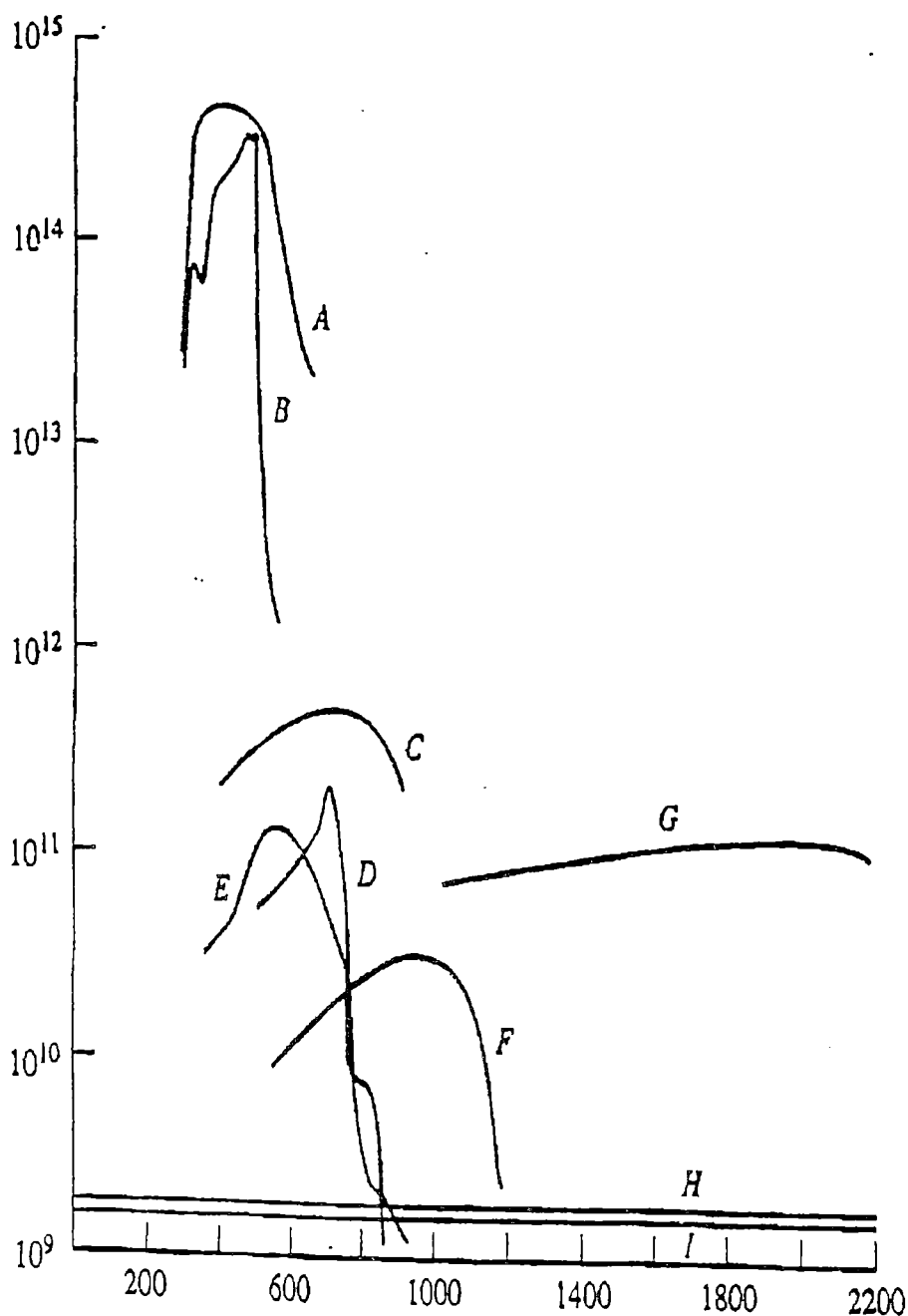
Όπως παριστάνεται στο σχήμα 11 b δύο τύποι μετατροπών ενέργειας υπάρχουν. Οι πρώτοι αντιδρούν στα φωτόνια ενώ οι άλλοι στην θερμότητα. Όλοι οι μετατροπείς φωτονίων (ονομάζονται επίσης και φωτοηλεκτρικοί ή κβαντικοί ανιχνευτές), διαθέτουν μία ενεργή επιφάνεια που έχει την ικανότητα να απορροφά ακτινοβολία. Σε μερικούς τύπους, η ενέργεια που απορροφάται προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίων και των ανάπτυξη ηλεκτρικού ρεύματος. Σε άλλους η ακτινοβολία προβιβάζει ηλεκτρόνια στην φάση αγωγιμότητας. Εδώ η ανίχνευση στηρίζεται στην δημιουργία αγωγιμότητας (φωτοαγωγιμότητα). Οι μετατροπείς φωτονίων χρησιμοποιούνται ευρέως για μετρήσεις στην υπεριώδη ορατή και κοντά στην υπέρυθη περιοχή. Όταν όμως εφαρμόζονται για μήκη κύματος μεγαλύτερα από 3  $\mu\text{m}$ , πρέπει να τοποθετούνται μέσα σε υγρό πάγο ή σε υγρό άζωτο, έτσι ώστε να αποφεύγονται οι παρεμβολές από θερμικά κύματα. Οι φωτοηλεκτρικοί μετατροπείς διαφέρουν απ' τους μετατροπείς θερμότητας, στο ότι το ηλεκτρικό σήμα παράγεται από μία σειρά ανεξάρτητων γεγονότων (απορρόφηση των ελεύθερων φωτονίων), που η πιθανότητα να συμβούν εξετάζεται με την στατιστική. Αντιθέτως οι μετατροπείς θερμότητας που χρησιμοποιούνται ευρέως στην υπέρυθη περιοχή αντιδρούν στην συνολική ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Η διαφορά ανάμεσα στους φωτονικούς και θερμικούς μετατροπείς είναι σημαντική επειδή οι σκιές από παραπλήσια μήκη κύματος περιορίζουν την λειτουργία του πρώτου ενώ οι θερμικές παρεμβολές

επηρεάζουν την συμπεριφορά του δευτέρου. Έτσι τα λάθη που σχετίζονται με τους δύο τύπους μετατροπών είναι εντελώς διαφορετικά.

Στο σχήμα 34 φαίνεται η σχετική τιμή του φάσματος για διάφορους τύπους μετατροπών που χρησιμοποιούνται στην υπεριώδη, στην ορατή φαρματοσκοπία.

Σχήμα 34



Μήκος κύματος σε nm

Η σχετική τιμή του φάσματος για διάφορους τύπους φωτοηλεκτρικών μετατροπών (A-G) και θερμικών μετατροπών (H,I): A. Δίοδος φωτοπολλαπλασιαστή, B, φωτοαγωγία υλικά από cds, C φωτοβολταϊκό κύτταρο από GaAs, D φωτοαγωγίμο κύτταρο από CdSe, E φωτοβολταϊκό κύτταρο από se/seo, F φωτοδίοδος πυριτίου, G φωτοαγωγία υλικά από pds, H θερμοστοιχεία, I κύτταρο βολομέτρου

Η λειτουργία τους είναι ανάλογη με το τετράγωνο της επιφάνειας απορρόφησης και αντιστρόφως ανάλογη με τις παρεμβολές που προκαλούνται. Χαρακτηριστικό είναι πως η σχετιζόμενη ευαισθησία για τους θερμικούς μετατροπείς (καμπύλες Η και Ι) είναι ανεξάρτητη του μήκους κύματος αλλά κατώτερη απ' την ευαισθησία των φωτοηλεκτρικών μετατροπέων. Απ' την άλλη μεριά όμως οι φωτονικοί μετατροπείς είναι συχνά μακριά απ' το ιδανικό πρότυπο και απαιτούν μία σχετικά σταθερή τιμή μήκους κύματος.

## *7.2. Φωτονικοί μετατροπείς*

Πολλοί τύποι φωτονικών μετατροπέων είναι διαθέσιμοι: (1) τα φωτοβολταϊκά κύτταρα, στα οποία η ενέργεια των ραδιοκυμάτων μετατρέπεται σε ηλεκτρικό ρεύμα απ' την αλληλεπίδραση, ενός στρώματος ημιαγωγού και του μετάλλου, (2) η φωτοδίοδος, στην οποία τα ραδιοκύματα προκαλούν εκπομπή ηλεκτρονίων από μία φωτοευαίσθητη στερεή επιφάνεια, (3) δίοδο φωτοπολλαπλασιαστή, η οποία περιέχει μία επιφάνεια απ' την οποία εκπέμπονται διαδοχικά ηλεκτρόνια τα οποία απομονώνονται σε μία φωτοευαίσθητη περιοχή, (4) μετατροπείς φωτοαγωγιμότητας, στους οποίους η απορρόφηση ραδιοκυμάτων από έναν ημιαγωγό προκαλεί την παραγωγή ηλεκτρονίων και τη μετατροπή ορισμένων ηλεκτρονίων σε τροχιές που ο πυρήνας ασκεί μικρότερη έλξη, με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας, (5) δίοδο γυαλιού, στην οποία τα φωτόνια αυξάνουν την αγωγιμότητα της δίοδου, δημιουργώντας μία τάση στα άκρα της και (6)

μετατροπείς που συλλέγουν και μετρούν την ακτινοβολία, συνήθως είναι ένας κρύσταλλος γυαλιού που απορροφά και στην συνέχεια μετρά την ακτινοβολία.

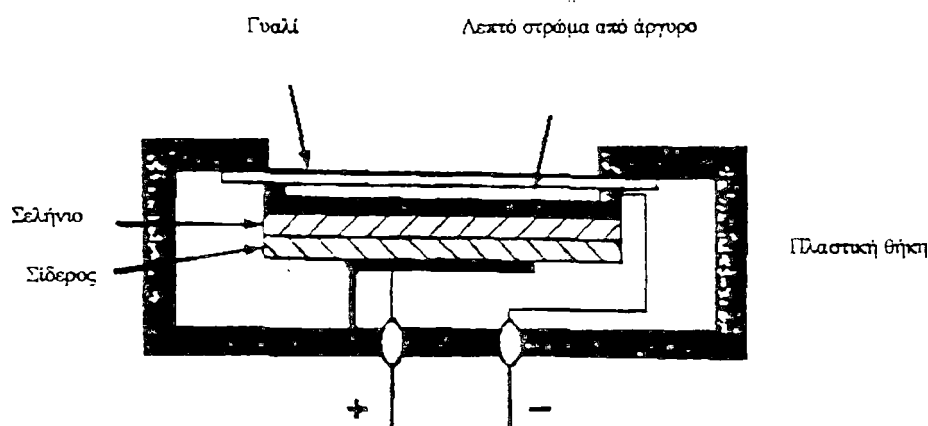
### 7.2.1. Φωτοβολταϊκά ή *Barrier-Layer* κύτταρα

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα είναι απλές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό και την μέτρηση της ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή. Ένα τυπικό φωτοευαίσθητο όργανο έχει την μέγιστη ευαισθησία στα 550 nm. Η αντίδραση του πέφτει στο 10% στα ακραία σημεία των 350 και 750 nm (βλέπεται σχήμα 34<sup>E</sup>).

Το εύρος αυτό περιορίζεται στην περιοχή που βλέπει το ανθρώπινο μάτι.

Το φωτοβολταϊκό κύτταρο αποτελείται από ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο χαλκού ή σιδήρου, στο οποίο εναποτίθεται ένα στρώμα ημιαγωγού, όπως το σεληνίο (σχήμα 35).

Σχήμα 35



Σχήμα ενός τυπικού barrier-laser κυττάρου

Η εξωτερική επιφάνεια του ημιαγωγού καλύπτεται από ένα λεπτό διαπερατό στρώμα μετάλλου από χρυσό ή ασήμι, το οποίο χρησιμεύει σαν το δεύτερο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο συλλογής. Όλα αυτά τα τρία στρώματα προστατεύονται απ' ένα φάκελο γυαλιού στο πάνω μέρος. Όταν ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας φθάσει στον ημιαγωγό, σπάνε οι ομοιοπολικοί δεσμοί με αποτέλεσμα ορισμένα ηλεκτρόνια να ελευθερώνονται ενώ άλλα να περνάνε στη φάση διέγερσης σε ένα σχεδόν ελεύθερο πεδίο ενέργειας.

Τα πρώτα μεταναστεύουν κοντά στο μεταλλικό film ενώ τα δεύτερα κινούνται στη βάση του ημιαγωγού. Τα ελευθερωμένα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να μεταναστεύσουν στο εξωτερικό κύκλωμα, όπου αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του αγωγού με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα

ηλεκτρικό ρεύμα, που η τιμή της έντασης του είναι ανάλογη με τον αριθμό των φωτονίων που πέφτουν πάνω στην επιφάνεια που ημιαγωγού. Τελικώς, το ρεύμα που παράγεται απ' το φωτοβολταϊκό κύτταρο είναι αρκετά μεγάλο για να μετρηθεί με ένα μικροαμπερόμετρο. Εάν η αντίσταση του εξωτερικού κυκλώματος είναι σχετικά χαμηλή ( $< 400\Omega$ ), το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται είναι ευθύς ανάλογα με την ισχύ της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω στο φωτοβολταϊκό κύτταρο. Οι τιμές της έντασης του ρεύματος συνήθως κυμαίνονται από 10 έως 100  $\mu\text{A}$ .

Το φωτοβολταϊκό ή barrier-layer κύτταρο έχει μεγάλο σχήμα και εξασφαλίζει ένα χαμηλό κόστος μετρήσεων ενώ για την λειτουργία του δεν απαιτείται μία εξωτερική πηγή ενέργειας.

Απ' την άλλη μεριά η μικρή εσωτερική αντίσταση του κυττάρου κάνει την ενίσχυση του ρεύματος εξόδου λιγότερο εύκολη. Επιπλέον, αν και το barrier-layer κύτταρο είναι αξιόπιστο για υψηλές τιμές ακτινοβολίας, εμφανίζει μια έλλειψη ευαισθησίας στις χαμηλές τιμές. Ένα άλλο μειονέκτημα αυτού του τύπου κυττάρου είναι πως παρουσιάζει κόπωση, έτσι το ρεύμα εξόδου μειώνεται σημαντικά μετά από συνεχείς μετρήσεις ακτινοβολίας. Όμως ο κατάλληλος σχεδιασμός του κυκλώματος και η επιλογή των συνθηκών του πειράματος ελαχιστοποιούν τον παράγοντα αυτό. Τα barrier-layer τύπου κύτταρα βρίσκουν χρήση σε απλά, φορητά όργανα όπου η ανθεκτικότητα και το χαμηλό κόστους τους είναι σημαντικά. Τέλος για αναλύσεις ρουτίνας αυτά τα όργανα αποδεικνύονται εξαιρετικά αξιόπιστα στην αναλυτική διαδικασία.

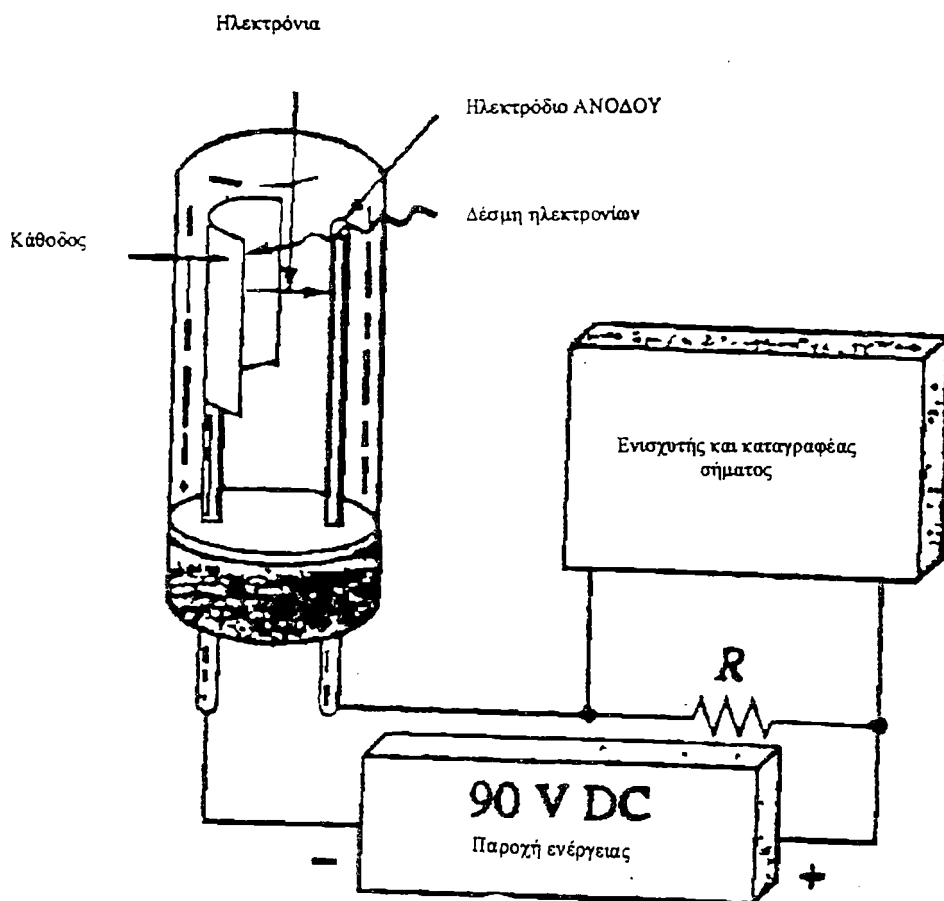
### 7.2.2. Ηλεκτρονική λυχνία ή φωτοδίοδος

Ο δεύτερος τύπος φωτοηλεκτρικής διάταξης είναι μία ηλεκτρονική λυχνία ή άλλως φωτοδίοδος, η οποία αποτελείται από μία ημικυλινδρική κάθοδο και ένα συνδεδεμένο ηλεκτρόδιο ανόδου που καλύπτεται από ένα διαπερατό υλικό. Η κοίλη επιφάνεια της καθόδου αποτελείται από ένα φωτοευαίσθητο στρώμα υλικού, που έχει την τάση να εκπέμπει ηλεκτρόνια όταν διεγείρεται. Όταν εφαρμόζεται τάση στα άκρα των ηλεκτροδίων, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται κινούνται στην άνοδο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία διαφορά δυναμικού περίπου ίση με το  $1/10$  αυτής που δημιουργείται στο φωτοβολταϊκό κύτταρο, για συγκεκριμένη τιμή ακτινοβολίας. Επίσης ο ενισχυτής τοποθετείται εύκολα στην διάταξη επειδή η φωτοδίοδος έχει σχετικά μεγάλη αντίσταση και η τάση του ρεύματος δεν είναι μεγάλη.

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκτοξεύονται απ' την φωτοευαίσθητη επιφάνεια είναι γραμμικά ανάλογος με την ενέργεια της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω στην επιφάνεια. Όσο η διαφορετική τάση ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια της διόδου αυξάνεται τόσο αυξάνεται η κίνηση των ηλεκτρονίων προς την άνοδο. Όταν η τάση φτάσει την μέγιστη τιμή, όλα τα ηλεκτρόνια έχουν μαζευτεί στην άνοδο. Η τιμή του ρεύματος απ' το σημείο αυτό είναι ανεξάρτητη της τάσης και εξαρτάται αποκλειστικά απ' την ενέργεια της ακτινοβολίας.



Σχήμα 36



Η φωτοδίοδος με το απαραίτητο κύκλωμα το ρεύμα φωτοηλεκτρονίων που προκαλείται απ' την ακτινοβολία

Οι φωτοδιόδοι συνήθως λειτουργούν με τάση γύρω στα 90 V, η οποία δίνει καλά αποτελέσματα στις συχνότητες που μας ενδιαφέρουν.

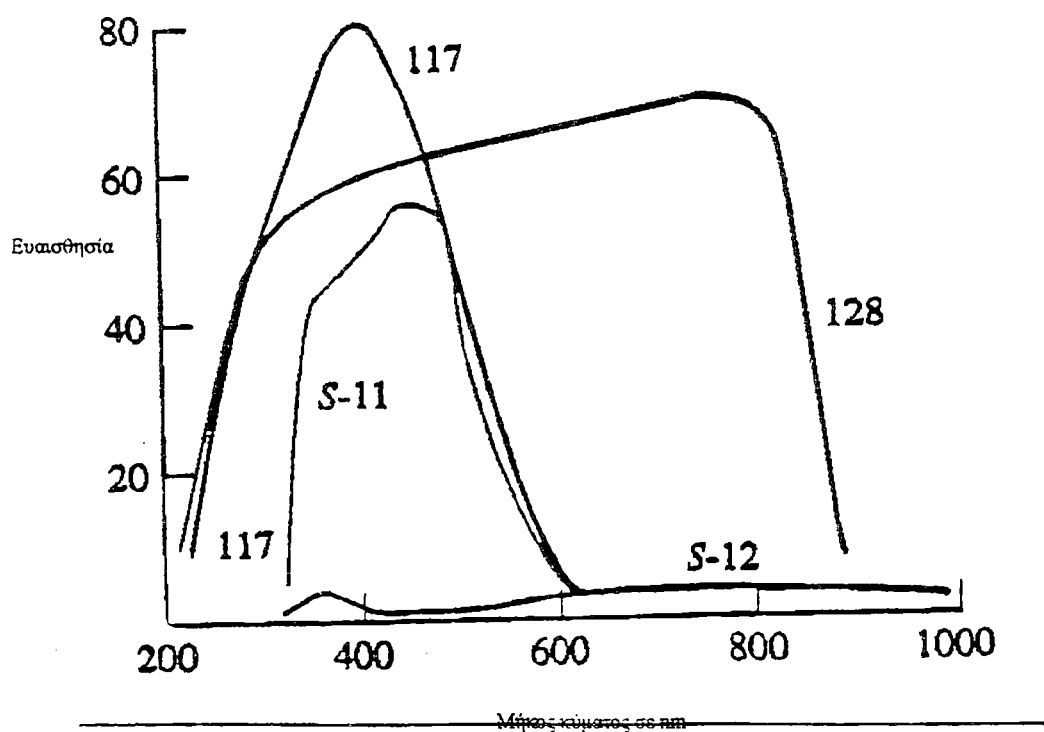
Μία ποικιλία φωτοευαίσθητων επιφανειών χρησιμοποιούν οι φωτοδιόδοι που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Ορισμένες απ' αυτές φαίνονται

στο σχήμα 37, όπου σχετικά με την χρήση τους διαιρούνται σε τέσσερις κατηγορίες:

- (α) ψηλές ευαισθησίας
- (β) ευαισθησίας στην κόκκινη περιοχή
- (γ) ευαισθησίας στην υπεριώδη περιοχή
- (δ) ευαισθησίας στην ορατή περιοχή.

Οι περισσότερο ευαίσθητες κάθοδοι ανήκουν στους δι-αλκαλικούς τύπους, όπως το νούμερο 117 στο σχήμα 37 ενώ κατασκευάζονται από Νάτριο, Καίσιο και Αντιμόνιο.

Σχήμα 37



Το φάσμα που ανταποκρίνονται μερικές φωτοευαίσθητες επιφάνειες

Τα υλικά που είναι ευαίσθητα στην κόκκινη περιοχή είναι πολύ αλκαλικά, για παράδειγμα Na/K/Cs/Sb ή Ag/O/Cs. Η συμπεριφορά του προηγούμενου φαίνεται στη γραφική παράσταση S-11 του σχήματος.

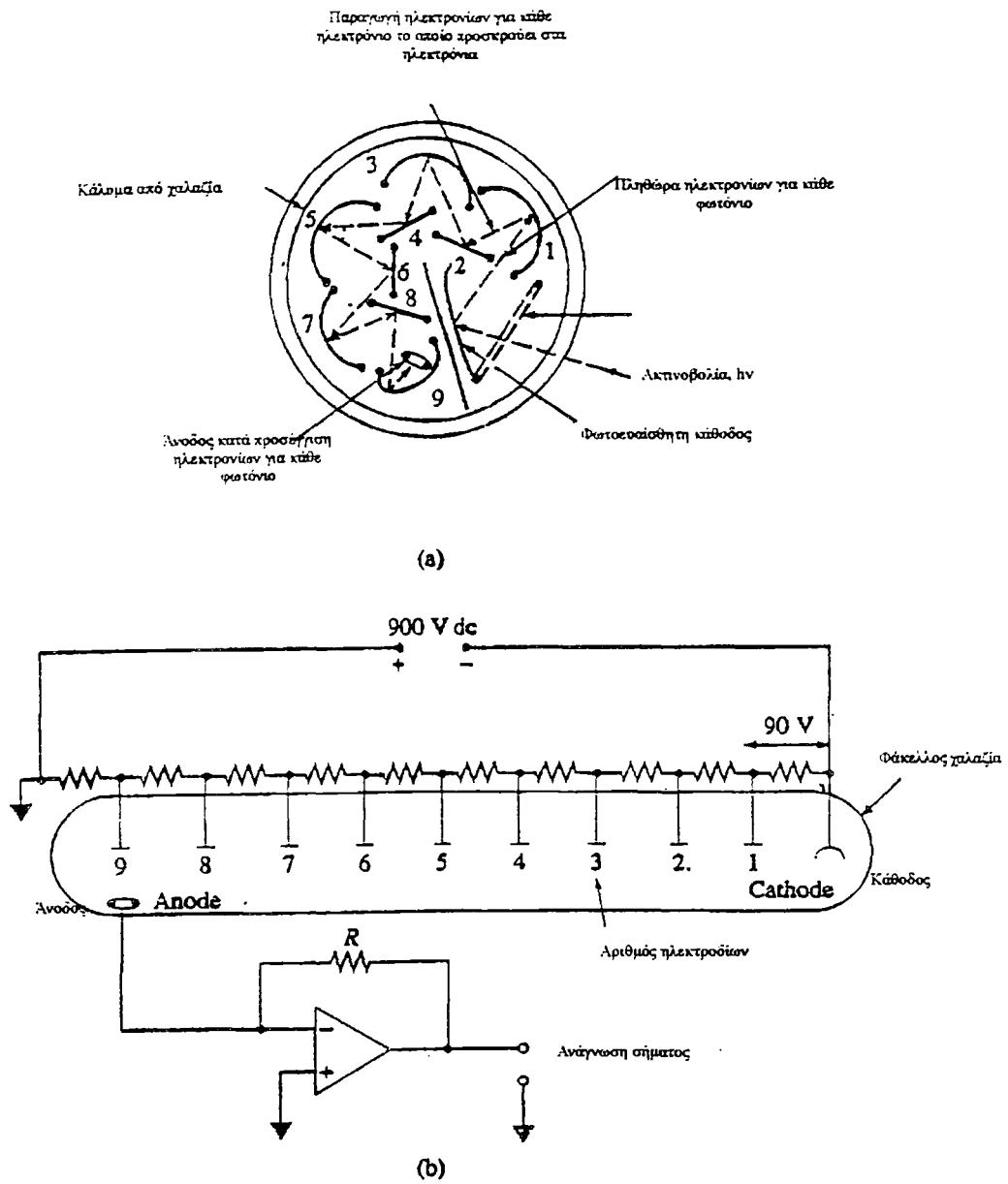
Κάθοδος από Ga/In/As συλλέγει την κόκκινη ακτινοβολία μέχρι τα 1.1. μm. Επίσης όσοι τύποι είναι ευαίσθητοι την υπεριώδη περιοχή είναι εξοπλισμένοι με διαφανή παράθυρα ενώ οι τύποι που είναι ευαίσθητοι στην ορατή περιοχή αποτελούνται από Ga/As, για παράδειγμα το νούμερο 128 στο σχήμα 37.

Οι φωτοδιόδοι συχνά παράγουν μία μικρή ανεπιθύμητη ένταση ρεύματος που προέρχεται απ' την εκπομπή και την διέγερση ηλεκτρονίων λόγω θερμικών φαινομένων καθώς και απ' την φυσική ακτινοβολία του  $^{40}\text{K}$  στο γυαλί που καλύπτει την φωτοδίοδο.

### *7.2.3. Δίοδο φωτοπολλαπλασιαστή*

Για την μέτρηση χαμηλής ενέργειας ακτινοβολίας χρησιμοποιείται η δίοδος φωτοπολλαπλασιαστή (PMT). Ένα σχήμα της διάταξης αυτής φαίνεται στο σχήμα 38.

Σχήμα 38



Δίοδος φωτοπολλαπλασιαστή (a) κάθετη τομή της διόδου, (b) ηλεκτρικό κύκλωμα

Η διάταξη αυτή προσφέρει περισσότερα πλεονεκτήματα απ' την κύρια φωτοδίοδο. Η επιφάνεια της καθόδου είναι όμοια σε σύνθεση με τις επιφάνειες του σχήματος 38 που χρησιμοποιούνται στην κύρια φωτοδίοδο, η οποία εκπέμπει ηλεκτρόνια όταν εκτεθεί σε ακτινοβολία. Επιπλέον η δίοδος αυτή περιέχει εννέα ηλεκτρόδια, τα οποία λέγονται Dynodes.

Τα Dynode 1 έχει τάση 90 V περισσότερο θετική απ' την κάθοδο, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια που παράγονται απ' την κάθοδο να κατευθύνονται προς το Dynode 1. Κάθε φωτοηλεκτρόνιο που πέφτει πάνω στο Dynode 1 προκαλεί την εκπομπή ενός μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά κινούνται με την σειρά τους στο Dynode 2 που είναι 90 V περισσότερο ηλεκτρονικό απ' το Dynode 1. Ομοίως πολλά ηλεκτρόνια εκπέμπονται όταν κάθε ηλεκτρόνιο πέφτει πάνω στην επιφάνεια του Dynode 2. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνολικά εννέα φορές. Για κάθε φωτόνιο που πέφτει πάνω στην κάθοδο παράγονται συνολικά από  $10^6$  έως  $10^7$  ηλεκτρόνια. Τελικά όλα τα ηλεκτρόνια συλλέγονται στην άνοδο και το ρεύμα που παράγεται ενισχύεται και μετράται.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 34 Α οι φωτοενισχυτές έχουν μεγάλη ευαισθησία στην υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία. Επιπλέον έχουν το πλεονέκτημα να είναι εξαιρετικά γρήγοροι στις μετρήσεις. Συχνά η ευαισθησία ενός οργάνου που χρησιμοποιεί φωτοπολλαπλασιαστή περιορίζεται απ' μαύρη ένταση του ρεύματος, που προκαλείται απ' την εκπομπή ηλεκτρονίων εξαιτίας θερμικών φαινομένων. Τελικά οι θερμικές παρεμβολές περιορίζονται με την ψύξη του φωτοπολλαπλασιαστή στους -

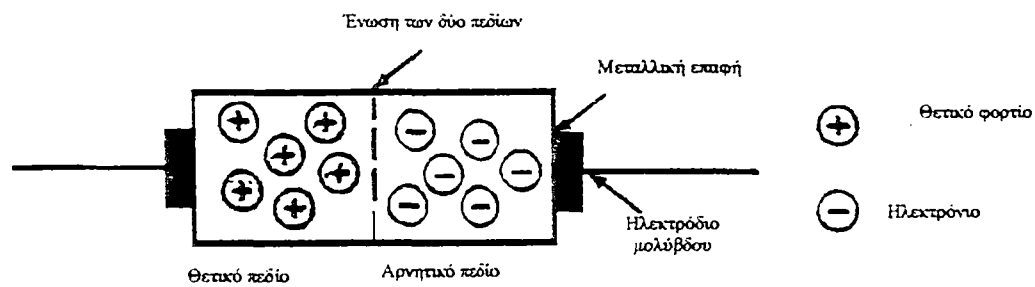
30° C. Στο εμπόριο διατίθενται όργανα που το κουτί του φωτοπολλαπλασιαστή ψύχεται με ένα κύκλωμα ψυκτικού υγρού.

Η δίοδος φωτοπολλαπλασιαστή περιορίζεται στην μέτρηση ακτινοβολίας χαμηλής ενέργειας ενώ η επαφή με το φως προκαλεί ανεπανόρθωτη ζημιά στην φωτοηλεκτρική επιφάνεια. Για τον λόγο αυτό η διάταξη πάντα περιβάλλεται από ένα θάλαμο, που τον διαπερνά ελάχιστο φως ενώ πρέπει να προσέχουμε συνεχώς την πιθανότητα να εκτεθεί η διάταξη έστω και για μια στιγμή στο φως της μέρας ή σε άλλο δυνατό φως. Τέλος με ένα κατάλληλο εξωτερικό κύκλωμα η δίοδος φωτοπολλαπλασιαστή χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της αναχώρησης των φωτονίων απ' την κάθοδο.

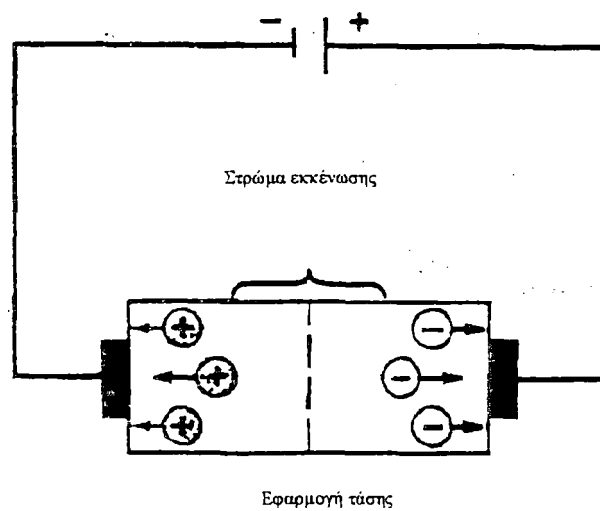
#### *7.2.4. Δίοδος πυριτίου που χρησιμοποιείται σαν μετατροπέας ενέργειας*

Η δίοδος πυριτίου είναι ένας μεταλλάχτης ενέργειας που αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια που εφαρμόζουν σε μία ένωση ημιαγωγού όπως ένα chip πυριτίου. Όπως φαίνεται στο σχήμα 39 η τάση στα άκρα του ημιαγωγού δημιουργεί ένα άδειασμα του chip απ' τα θετικά και αρνητικά φορτία με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα του πυριτίου να αγγίζει το μηδέν.

Σχήμα 39



(a)



(b)

(a) Σχήμα μίας διόδου Σιλικόνης, (b) σχήμα ενός στρώματος εκκένωσης το οποίο εμποδίζει την ροή ηλεκτρισμού κάτω απ' την τάση που εφαρμόζεται

Εάν ακτινοβολία επιτραπεί να πέσει πάνω στο chip τα θετικά και αρνητικά φορτία κινούνται, με συνέπεια να δημιουργείται ένα ηλεκτρικό ρεύμα που είναι ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας.

Η διόδος πυριτίου είναι περισσότερο ευαίσθητη απ' την λυχνία φωτοδιόδου αλλά λιγότερο ευαίσθητη απ' την διόδο φωτοπολλαπλασιαστή (σχήμα 34 F).

Οι φωτοδιόδοι αυτοί έχουν εύρος μήκους κύματος λειτουργίας από τα 190 έως τα 1.100 nm.

### *7.3. Πολλαπλοί φωτονικοί μετατροπείς*

Οι πρώτοι ανιχνευτές πολλών συχνοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην φασματοσκοπία ήταν η φωτογραφική πλάκα ή μία λωρίδα film, τα οποία τοποθετούνται κατά μήκος της επιφάνειας εστίασης του φασματοφωτόμετρου, καταγράφοντας όλες τις γραμμές συχνοτήτων ταυτόχρονα. Η φωτογραφική ανίχνευση έχει σχετικά μεγάλη ευαισθησία, μερικά film ανταποκρίνονται σαν κατώτερο όριο ανίχνευσης σε ένα εύρος από 10 έως 100 φωτόνια.

Όμως το κύριο όριο αυτού του τύπου ανίχνευσης είναι ο χρόνος που απαιτείται για την απεικόνιση του φάσματος και την μετατροπή των σκιών πάνω στο film σε εντάσεις ραδιοκυμάτων.



Οι καινούργιοι ανιχνευτές ή μετατροπείς ενέργειας αποτελούνται απ' την παράταξη μικρών φωτοευαίσθητων υλικών που τοποθετούνται γραμμικά ή και με τις δύο διαστάσεις τους πάνω σε ένα απλό chip ημιαγωγού.

Το chip, το οποίο είναι συνήθως πυρίτιο και τυπικά έχει διαστάσεις λίγων χιλιοστών του μέτρου, διαθέτει ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα που κάνει πιθανό τον προσδιορισμό του ηλεκτρικού εξωτερικού σήματος που παράγεται σε κάθε φωτοευαίσθητο υλικό διαδοχικά ή ταυτόχρονα.

Συνήθως ένας μετατροπέας πολλών συχνοτήτων τοποθετείται στην εστιακή επιφάνεια του φασματοφωτομέτρου, έτσι ώστε η ακτινοβολία να μετατρέπεται και να προσδιορίζεται αμέσως.

Σήμερα υπάρχουν τρεις τύποι μετατροπείς συχνοτήτων ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα, που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο σ' ένα πλήθος φασματοσκοπικών οργάνων:

(α) Photodiode Arrays (P.DAS) (διάταξη με φωτοδιοδο)

(β) Charge-injection devices (CIDS) (διάταξη που στηρίζεται στην μεταπήδηση των φορτίων

(γ) Charge-coupled devices (CCDS) (μία διάταξη ημιαγωγού όπου τα φορτία αποθηκεύονται χωροταξικά στις άκρες του).

Η Photodiode arrays είναι μία διάταξης μετατροπέας, στο οποίο τα φωτοευαίσθητα υλικά τοποθετούνται στην γραμμή της επιφάνειας

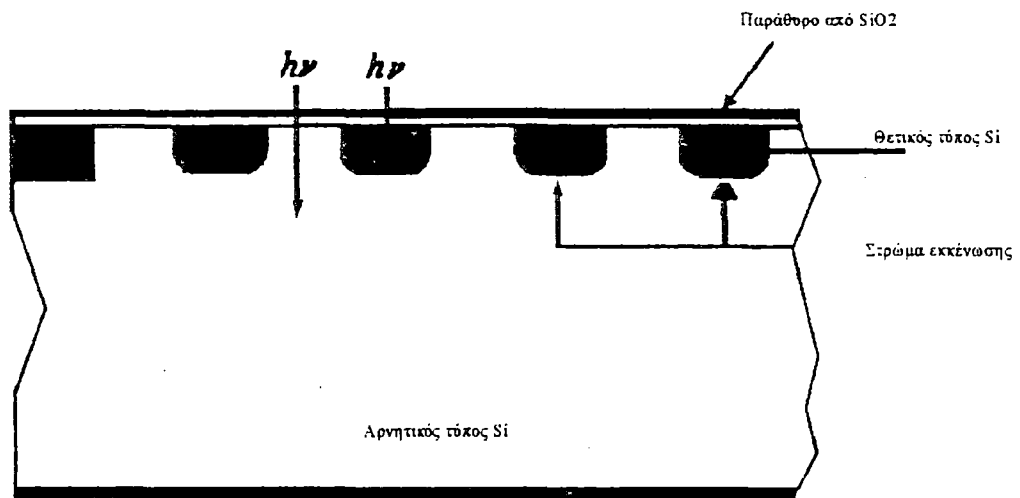
μετατροπής. Σε αντίθεση με ξεχωριστές φωτοευαίσθητες επιφάνειες τοποθετούνται οι charge-injection και charge-coupled διατάξεις, γι' αυτόν τον λόγο ονομάζονται αυτοί οι τύποι δύο διαστάσεων. Οι charge-injection και charge - coupled διατάξεις λειτουργούν συλλέγοντας τα φορτία από διάφορες περιοχές της επιφάνειας μετατροπής, τα οποία στην συνέχεια μετρούνται ποσοτικά κατά τη διάρκεια μιας σύντομης περιόδου. Στις δύο συσκευές, η μέτρηση γίνεται μεταφέροντας τα φορτία απ' την επιφάνεια συλλογής στην επιφάνεια ανίχνευσης. Για τον λόγο αυτό οι δύο τύποι μετατροπέων μερικές φορές λέγονται charge-transfer devices (CTDS). Αυτές οι διατάξεις βρίσκουν μεγάλη χρήση στον σχηματισμό της εικόνας ή του ειδώλου στην τηλεόραση ή στην αστρονομία.

### *7.3.1. Διάταξη φωτοδιόδου*

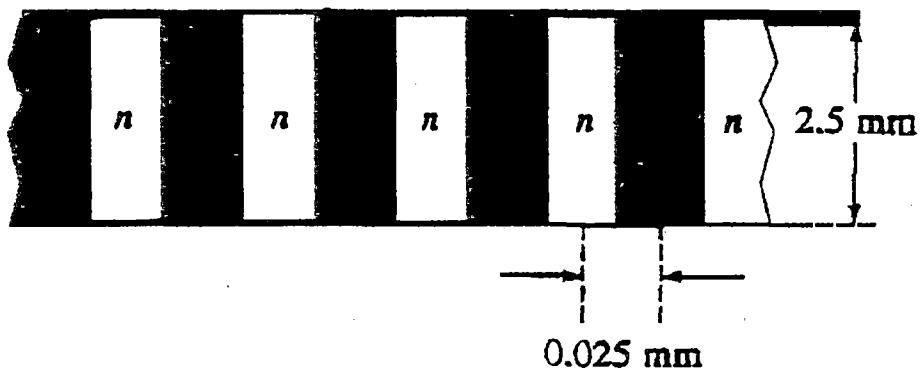
Σε μία συσκευή φωτοδιόδου, το φωτοευαίσθητο υλικό είναι πολλά μικρά κομμάτια από διόδους πυριτίου, τα οποία έχουν εναλλάξ θετικό ή αρνητικό φορτίο. Τα ξεχωριστά αυτά κομμάτια είναι μέρος μιας μεγάλης κλίμακας ολοκληρωμένου κυκλώματος πάνω σε ένα μόνο chip πυριτίου.

Το σχήμα 40 δείχνει την γεωμετρία της επιφάνειας της διάταξης που αποτελείται από ζευγάρια ημιαγωγού με εναλλάξ θετικό και αρνητικό πεδίο. Το κάθε κομμάτι έχει διαστάσεις  $2,5 \times 0,025 \text{ mm}$  (σχήμα 40 b).

Σχήμα 40



(a)



(b)

Διάταξη με διαφορετική εναλλάξ πολικότητα πάνω στην οποία εφαρμόζεται τάση (a) κάθετη τομή, (b) όψη από πάνω

Το φως όταν πέφτει πάνω στα ζευγάρια δημιουργεί φορτία, στο θετικό και στο αρνητικό πεδίο. Τα θετικά φορτία συλλέγονται στον θετικό τύπου ράβδου ενώ τα αρνητικά στον αρνητικό (ράβδο με αρνητικό πεδίο). Χαρακτηριστικό είναι πως μία ράβδος με αρνητικό πεδίο έχει σαν διπλάνες του δύο ράβδους με θετικό φορτίο. Τα κομμάτια του ημιαγωγού πάνω στο chip ποικίλλουν από 64 έως 4096 με 1024 ίσως το χρησιμοποιούμενο σε μεγαλύτερη έκταση.

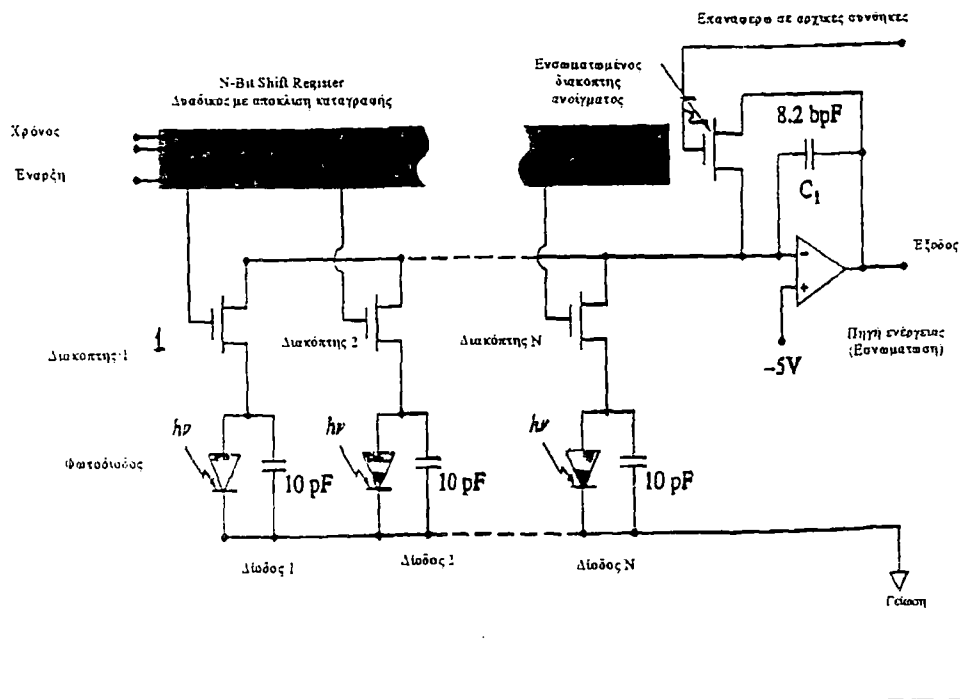
Το ολοκληρωμένο κύκλωμα που εφαρμόζεται στην διάταξη της φωτοδιόδου περιλαμβάνει και έναν συσσωρευτή ή πυκνωτή που τοποθετείται σε παράλληλη συνδεσμολογία με κάθε δίοδο. Μαζί με τον πυκνωτή το κύκλωμα περιλαμβάνει και έναν διακόπτη που χρησιμοποιείται για τον διαδοχικό προσδιορισμό του ρεύματος κάθε διάταξης.

Επιπλέον στο σχήμα 41 φαίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα όλης της διάταξης. Παρατηρούμε ότι ο πυκνωτής έχει χωρητικότητα 10 PF ενώ κάθε ζευγάρι διόδου –πυκνωτή συνδέεται με μία γραμμή που καταλήγει σ' ένα κύκλωμα καταγραφέα. Η ροή του ρεύματος απ' την πηγή ελέγχεται με ένα διακόπτη. Όταν ο διακόπτης κλείνει το κύκλωμα διατρέχεται από ρεύμα και ο πυκνωτής φορτίζεται στιγμιαία με τάση  $-5V$ .

Επιπλέον όταν η ακτινοβολία πέφτει πάνω στα στρώματα του ημιαγωγού δημιουργούνται θετικά και αρνητικά φορτία, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο όταν διατρέχει το κύκλωμα δημιουργεί μία σταδιακή εκφόρτωση του πυκνωτή. Τα φορτία του πυκνωτή που χάνονται μ' αυτόν τον τρόπο αναπληρώνονται στον επόμενο κύκλο με

το κλείσιμο του διακόπτη. Το ρεύμα που συσσωρεύεται συνολικά απ' όλες τις διόδους περνάει από ένα κύκλωμα προ-ενισχυτή, το οποίο παράγει μια τάση η οποία είναι ανάλογη με την ένταση της ακτινοβολίας. Μετά απ' τον προενισχυτή το σήμα περνάει σε έναν μικρο-επεξεργαστή για αναγνώριση.

Σχήμα 41



Διάγραμμα διάταξης φωτοδιόδου

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω διάταξη του ημιαγωγού σε ένα φασματοφωτόμετρο, το ειδώλο της σχισμής εισόδου της ακτινοβολίας πέφτει πάνω στην επιφάνεια μίας απ' τις διόδους που αποτελούν την διάταξη. Έτσι η πληροφορία που παίρνουμε είναι ισοδύναμη με αυτή που καταγράφεται απ' την μετατροπή του ειδώλου σε σήμα στην παραδοσιακή φασματοφωτομετρία.

Με αυτήν την διάταξη όμως η πληροφορία για το αρχικό φάσμα συγκεντρώνεται ταυτόχρονα πάνω σε ξεχωριστά υλικά.

Μερικοί απ' τους μετατροπείς ενέργειας που στηρίζονται στην φωτοαγωγιμότητα και περιγράφηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια κατασκευάζονται με γραμμικές διατάξεις για χρήση στην υπέρυθη περιοχή.

### *7.3.2. Διατάξεις που μεταφέρουν φορτία*

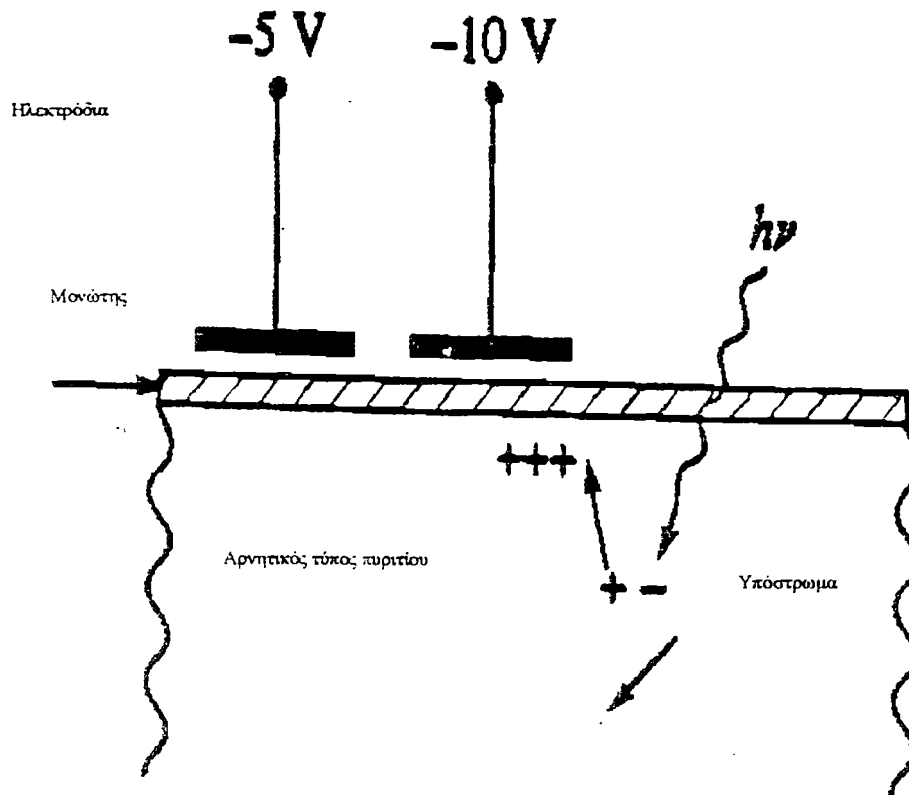
Οι διατάξεις φωτοδιόδου δεν μπορούν να συγκριθούν με τις διόδους φωτοπολλαπλασιασμού όσον αφορά την ευαισθησία, το εύρος ανάλυσης και τον προσδιορισμό του σήματος. Έτσι η χρήση τους περιορίζεται σε πειράματα που το πλεονέκτημα τους να αναλύουν μήκη κύματος από διαφορετικές περιοχές του φάσματος ξεπερνάει τα μειονεκτήματά τους. Σε αντίθεση με εξωτερικά χαρακτηριστικά των διατάξεων που μεταφέρουν φορτία εμφανίζουν μεγάλες ομοιότητες με αυτά που έχουν οι διόδοι

φωτοπολλαπλασιασμού, έχοντας επιπλέον την δυνατότητα να αναλύουν διάφορα μήκη κύματος.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των διατάξεων μεταφοράς φορτίων είναι ότι αποτελούνται από ανεξάρτητα κομμάτια ημιαγωγού που διατάσσονται σε σειρές και διατάξεις. Για παράδειγμα ένας ενισχυτής που περιγράφουμε στο επόμενο κεφάλαιο αποτελείται από 244 σειρές με ανεξάρτητα κομμάτια ημιαγωγού, κάθε σειρά αποτελείται από 388 τέτοια κομμάτια δηλαδή συνολικά έχουμε 19.672 κομμάτια ημιαγωγού πάνω σε ένα chip πυριτίου με διαστάσεις 6,5 mm με 8,7 mm. Με αυτήν την διάταξη είναι δυνατό να καταγραφεί το φάσμα που εκπέμπεται από ένα φασματοφωτόμετρο με σχάρα διάθλασης (σχήμα 40) στιγμιαία.

Οι διατάξεις μεταφοράς φορτίων μοιάζει πολύ στην λειτουργία με ένα φωτογραφικό film επειδή η ανάλυση του σήματος της ακτινοβολίας γίνεται όταν αυτή πέφτει πάνω τους. Στο σχήμα 42 είναι μία κάθετη τομή ενός απ' τα κομμάτια του ημιαγωγού που προσδιορίζουν την ακτινοβολία που πέφτει πάνω τους. Σε αυτή την περίπτωση το κομμάτι του ημιαγωγού αποτελείται από δύο αγώγιμα ηλεκτρόδια που εφαρμόζονται σ' ένα στρώμα από διοξείδιο του πυριτίου (σημειώνουμε πως τα κομμάτια του ημιαγωγού σε μερικές διατάξεις αποτελούνται από περισσότερα από δύο ηλεκτρόδια).

Σχήμα 42



Μια κάθετη τομή ενός μικρού κομματιού ημιαγωγού. Τα θετικά φορτία που παράγονται από φωτόνια ενέργειας  $h\nu$  συλλέγονται κάτω απ' το αρνητικό ηλεκτρόδιο

Το στρώμα του  $\text{SiO}_2$  επηρεάζεται απ' το αρνητικό πεδίο των ηλεκτροδίων και δημιουργείται ένας πυκνωτής – με την συσσώρευση θετικών φορτίων στο στρώμα του  $\text{SiO}_2$  – όταν ανακλάται ακτινοβολία πάνω



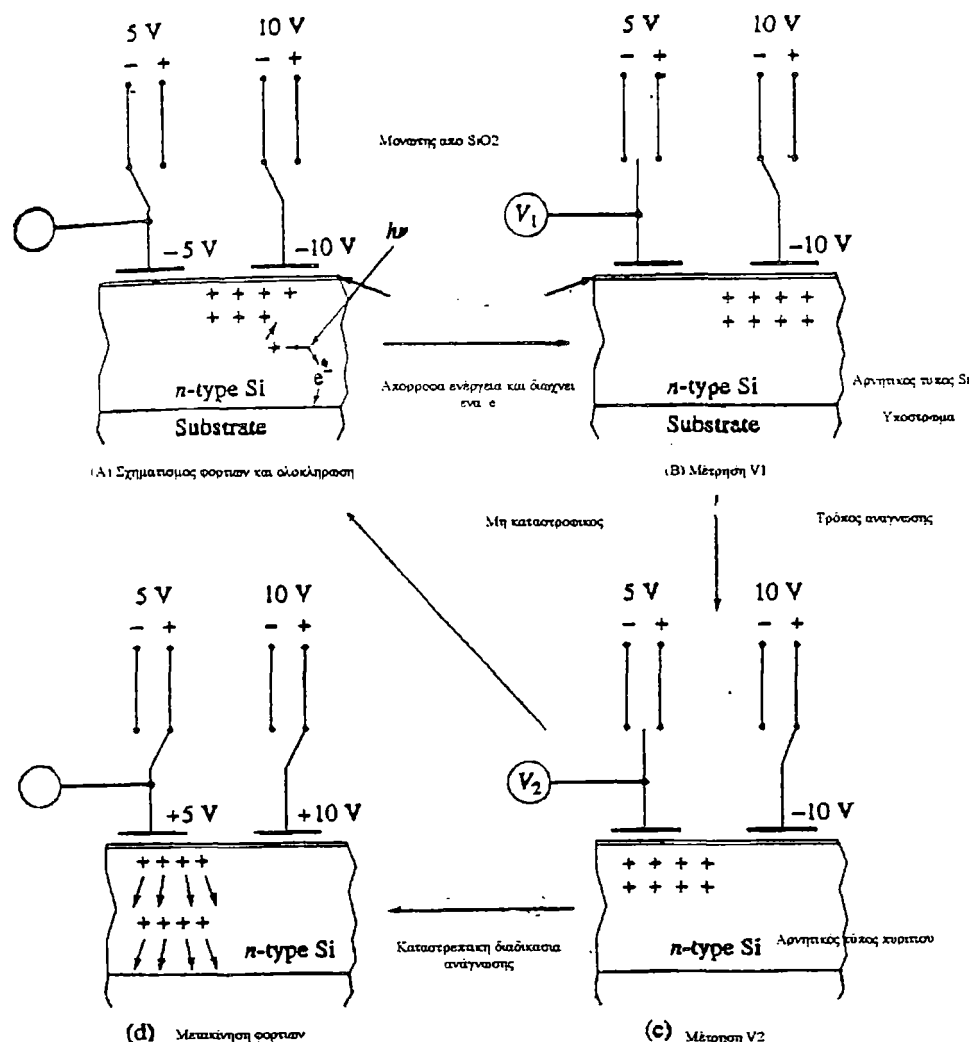
στο  $\text{SiO}_2$ . Όταν εφαρμόζεται αρνητικό φορτίο στα ηλεκτρόνια μια αντιστροφή της πολικότητας του πεδίου δημιουργείται κάτω απ' τα ηλεκτρόδια η οποία είναι ενεργειακά ευνοϊκή στην δημιουργία θετικών φορτίων. Τα ευκίνητα θετικά φορτία δημιουργούνται απ' την απορρόφηση των φωτονίων, μετά μεταναστεύουν και συλλέγονται σ' αυτό το πεδίο. Τυπικά αυτό το πεδίο το οποίο λέγεται εφικτό δυναμικό «potential well» είναι ικανό να κρατήσει από  $10^5$  έως  $10^6$  φορτία, προτού εξαντληθεί η χωρητικότητά του. Μετά αρχίζει να γεμίζει το επόμενο κομμάτι ημιαγωγού. Σ' αυτή την εικόνα το ένα ηλεκτρόδιο φαίνεται περισσότερο αρνητικό του άλλου, κάνοντας την συγκέντρωση του φορτίου κάτω απ' αυτό το ηλεκτρόδιο περισσότερο ευνοϊκή. Η πλειοψηφία των φορτίων που παράγονται απ' την αντανάκλαση της ακτινοβολίας μετρείται με δύο τρόπους: α) με την μέτρηση της διαφοράς δυναμικού που δημιουργείται απ' την κίνηση φορτίων απ' το ηλεκτροθετικότερο ηλεκτρόδιο στο ηλεκτραρνητικότερο, β) με την μεταφορά των φορτίων σ' έναν ενισχυτή για καταμέτρηση.

### *7.3.3. Διάταξη που στηρίζεται στην μεταπήδηση των φορτίων*

Στο σχήμα 43 είναι ένα απλοποιημένο διάγραμμα που δείχνει τα βήματα που συμπεριλαμβάνει η συλλογή, αποθήκευση και μέτρηση του φορτίου που δημιουργείται όταν ένα κομμάτι ημιαγωγού εκτείνονται σε φωτόνια. Για να υπολογιστεί η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω στα κομμάτια του ημιαγωγού, πρέπει η τάση που εφαρμόζεται στον πυκνωτή

να κυκλώνει με βάση τα βήματα (α) μέχρι (δ) της εικόνας. Στο βήμα (α) η αρνητική τάση που εφαρμόζεται στα δύο ηλεκτρόδια, επιτρέπει την ανάπτυξη ενός πεδίου που ευνοεί την συλλογή και αποθήκευση θετικών φορτίων με την απορρόφηση φωτονίων.

Σχήμα 43



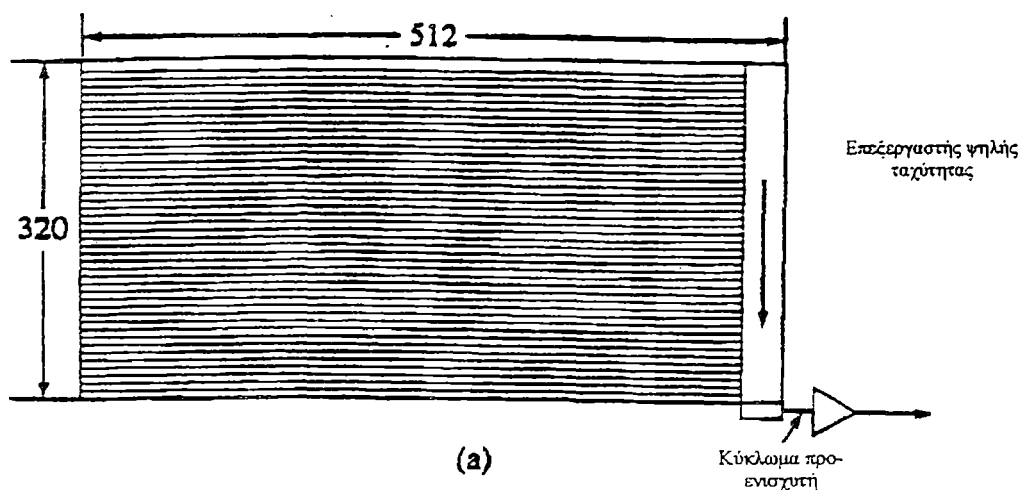
Ο κύκλος μιας διάταξης συλλογής φορτίου (α) παραγωγή και αποθήκευση φορτίων, (β) πρώτη συλλογή και μέτρηση φορτίων, (γ) δεύτερη συλλογή και μέτρηση φορτίων μετά την μεταφορά τους (δ) επαναμεταπήδηση των φορτίων στον ημιαγωγό

Επειδή το δεξιότερο ηλεκτρόδιο είναι περισσότερο ηλεκτροαρνητικό. Όλα τα θετικά φορτία μαζεύονται κάτω απ' αυτό αρχικά. Μετά η ποσότητα των φορτίων που συλλέγονται σε μία σύντομη χρονική περίοδο προσδιορίζονται στα βήματα (b) και (c). Στο (b) μετριέται η τάση του πυκνωτή ( $V_1$ ) στα αριστερά μετά την μετακίνηση των φορτίων στο ηλεκτροαρνητικότερο ηλεκτρόδιο. Στο βήμα (c), τα θετικά φορτία που έχουν συγκεντρωθεί στο δεξιό ηλεκτρόδιο μεταφέρονται απ' την επίδραση του πεδίου κάτω απ' το αριστερό ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται μία τάση ( $V_2$ ) απ' το αρνητικό στο θετικό. Η νέα τάση ( $V_2$ ) του ηλεκτροδίου μετά μετριέται. Η ποσότητα των συσσωρευμένων φορτίων προσδιορίζεται απ' την διαφορά τάσης ( $V_1 - V_2$ ). Στη βήμα (d) ο ενισχυτής επιστρέφει στην κανονική του κατάσταση εφαρμόζοντας θετική τάση και στα δύο ηλεκτρόδια, η οποία προκαλεί την μετακίνηση των θετικών φορτίων κάτω απ' το υπόστρωμα. Όμως απ' το εναλλακτικό βήμα (d) ο ενισχυτής μπορεί να επιστρέψει στην κατάσταση (a) χωρίς να χάσει τα φορτία που έχουν ήδη συσσωρευθεί. Η διαδικασία αυτή λέγεται «μη καταστροφική μέθοδος ανάγνωσης» ή «nondestructive readout mode N.D.R.O.». Το κυριότερο πλεονέκτημα της διάταξης μεταπήδησης φορτίου έναντι της διάταξης συλλογής φορτίου είναι ότι οι μετρήσεις γίνονται κατά την διάρκεια της διαδικασίας. Τέλος οι διατάξεις μεταπήδησης φορτίου περιλαμβάνουν ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα – πάνω στο chip που περιέχεται η διάταξη – για την εκτέλεση των τεσσάρων βημάτων και των μετρήσεων.

### 7.3.4. Διάταξη συλλογής φορτίου

Η διάταξη συλλογής φορτίου διατείνεται από πολλούς κατασκευαστές σε μία πληθώρα σχημάτων και τύπων. Το σχήμα 44<sup>α</sup> δείχνει μία παράταξη ανεξάρτητων ανιχνευτών σε μία τυπική διάταξη που αποτελείται από 512 X 320 κομμάτια ημιαγωγού.

Το σχήμα 44<sup>α</sup>

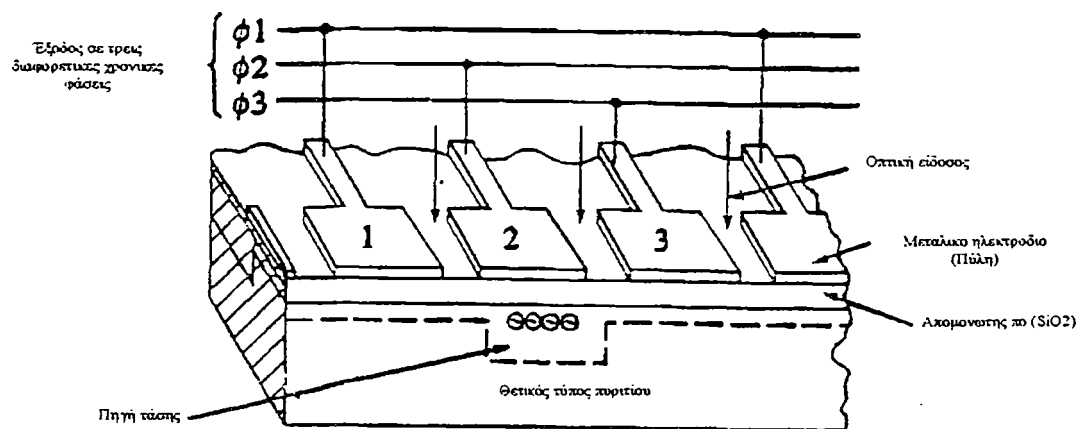


Διάταξη συλλογής φορτίου (α) διάταξη από 512 X 320 κομμάτια

Σημειώνεται ότι σ' αυτήν την περίπτωση ο ημιαγωγός αποτελείται από ένα θετικό τύπο πυριτίου και ο πυκνωτής φορτίζεται θετικά, έτσι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται απ' την απορρόφηση της ακτινοβολίας

συλλέγονται στην πηγή κάτω απ' το ηλεκτρόδιο ενώ τα θετικά φορτία κατευθύνονται προς το υπόστρωμα. Επιπλέον κάθε κομμάτι ημιαγωγού αποτελείται από τρία ηλεκτρόνια (σχήμα 44b) ενώ στα διατάξεις μεταπήδησης φορτίου από δύο.

Σχήμα 44b



Διάταξη συλλογή φορτίου (b) σχηματική απεικόνιση τεσσάρων ανεξάρτητων ενισχυτών

Προκειμένου να μετρηθεί το συσσωρευμένο φορτίο χρησιμοποιείται ένα κύκλωμα μέτρησης τριών φάσεων. Έτσι ώστε να μετατοπίζει τα φορτία με σταδιακό τρόπο προς τα δεξιά σε έναν καταγραφέα υψηλής ταχύτητας – το σχήμα 44<sup>α</sup> –. Τα φορτία μετά μεταφέρονται προς τα κάτω σ' ένα προ-ενισχυτή και στην συνέχεια πάνω στην επιφάνεια του ανιχνευτή γίνεται η γραμμή-γραμμή αναγνώρισης του φάσματος με τέλειο τρόπο. Σε αντίθεση με την διάταξη μεταπήδησης φορτίου η διάταξη αυτή μετράει το συσσωρευμένο

φορτίο συνολικά. Το γεγονός αυτό προσφέρει το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης ευαισθησίας σε χαμηλά επίπεδα ακτινοβολίας. Όμως έχει το μειονέκτημα της καταστρεπτικής διαδικασίας που υφίστανται τα φορτία κατά τον προσδιορισμό τους.

#### *7.4. Φωτοαγωγιμότητα μεταλλακτών ενέργειας*

Οι περισσότερο ευαίσθητοι μεταλλάκτες ενέργειας για τον προσδιορισμό της ακτινοβολίας κοντά στην υπέρυθρη περιοχή (0,75 έως 3  $\mu\text{m}$ ) είναι ημιαγωγοί όπου η αντίστασή τους μειώνεται όταν απορροφούν ακτινοβολία μέσα σ' αυτό το εύρος κύματος. Αυτό το εύρος κύματος μπορεί να εκτείνεται και μέσα στην υπέρυθρη περιοχή με την ψύξη έτσι ώστε να εμποδίζεται η δημιουργία θορύβων που αναπτύσσονται απ' τις θερμικά εισερχόμενες μεταβολές μεταξύ κλειστών ενεργειακών επιπέδων. Η εφαρμογή αυτή είναι σημαντική στην κατασκευή οργάνων για τον προσδιορισμό της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Κρυσταλλικοί ημιαγωγοί που δημιουργούνται απ' την ένωση σουλφιδίων, σεληνιδίων και αντιμονιτών με μέταλλα όπως μόλυβδος, κάδμιο, γάλλιο και ίνδιο. Η απορρόφηση ακτινοβολίας απ' αυτά τα υλικά, μεταβιβάζει μερικά απ' τα ηλεκτρόνια του μετάλλου σε τέτοιο ενεργειακό επίπεδο ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Η αλλαγή στην αγωγιμότητα που προκαλείται μπορεί να μετρηθεί με ένα κατάλληλο ηλεκτρικό κύκλωμα.

Ο θειούχος μόλυβδος είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο αγώγιμο υλικό που προσφέρει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μεταλλάκτες ενέργειας σε θειούχο μόλυβδο είναι ευαίσθητοι σε συχνότητες από 0,8 έως 3μm. Ένα λεπτό στρώμα του υλικού αυτού τοποθετείται πάνω σε μία πλάκα πυριτίου, για την κατασκευή της διάταξης. Όταν η διάταξη συναρμολογηθεί αρχικά σφραγίζεται σε ένα άδειο κάλυμμα για προστασία του ημιαγωγού απ' την ατμόσφαιρα.

Η ευαισθησία του θειούχο καδμίου, του σεληνιδίου, του καδμίου και του θειούχου μολύβδου φαίνεται στις καμπύλες B, D, G το σχήμα 34.

### *7.5. Θερμικοί μετατροπείς ενέργειας*

Οι φωτονικοί μετατροπείς ενέργειας γενικά δεν χρησιμοποιούνται στην υπέρυθρη περιοχή, επειδή τα φωτόνια αυτών των συχνοτήτων δεν έχουν αρκετή ενέργεια για να διεγείρουν την εκπομπή ηλεκτρονίων. Τότε χρησιμοποιούνται οι θερμικοί μετατροπείς ή οι μετατροπείς που βασίζονται πάνω στην φωτοαγωγιμότητα, οι οποίοι είναι το ίδιο αποτελεσματικοί με τους φωτονικούς μετατροπείς.

Στους θερμικούς μετατροπείς η ακτινοβολία προσκρούει πάνω και απορροφάται από ένα μικρό μαύρο σώμα και μετριέται η μεταβολή της θερμοκρασίας που προκαλείται. Η ενέργεια των ραδιοκυμάτων από μία τυπική δέσμη υπέρυθρου φωτός είναι ελάχιστη ( $10^{-7}$  έως  $10^{-9}$  W). Έτσι η

ακτινοβολία πρέπει να είναι όσο μικρή είναι δυνατόν για να είναι ανιχνεύσιμη η μεταβολή της θερμοκρασίας που δημιουργείται. Κάθε προσπάθεια γίνεται ώστε να ελαχιστοποιηθεί όσο είναι δυνατόν το μέγεθος και το πάχος του υλικού που απορροφά την ακτινοβολία και να συγκεντρωθεί η αρχική υπέρυθρη δέσμη πάνω σ' αυτήν την επιφάνεια. Κάτω απ' τις καλύτερες συνθήκες η μεταβολή της θερμοκρασίας κρατείται στα όρια των λίγων χιλιοστών του βαθμού Kelvin.

Το πρόβλημα της μέτρησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας με θερμικές διατάξεις είναι οι θερμικοί θόρυβοι απ' το περιβάλλον. Γι' αυτόν τον λόγο οι θερμικοί ανιχνευτές στεγάζονται σε ένα δοχείο χαμηλής πίεσης και προστατεύονται με προσοχή απ' την θερμική ακτινοβολία που εκπέμπεται από κοντινά αντικείμενα. Για να ελαχιστοποιηθεί αυτή η επίδραση από εξωτερικές πηγές θερμότητας απ' την δέσμη της πηγής απομονώνεται μία συχνότητα. Με αυτόν τον τρόπο το αναλυόμενο σήμα έχει την συχνότητα που έχουμε επιλέξει και μπορεί να απομονώνεται ηλεκτρονικά απ' τους εξωτερικούς θορύβους, οι οποίοι μεταβάλλονται λίγο με τον χρόνο.

### *7.5.1. Θερμοστοιχεία*

Στην απλούστερη μορφή τους, τα θερμοστοιχεία αποτελούνται απ' την ένωση δύο κομματιών από μέταλλο, όπως ο χαλκός, τα οποία είναι ανόμοια και τήκονται στο τέλος τους, με τον τρόπο αυτό ενώνονται σταθερά.



Ανάμεσα στα δύο κομμάτια η τάση που αναπτύσσεται ποικίλει με την διαφορά θερμοκρασίας των δύο κομματιών.

Τα κομμάτια των δύο υλικών που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, αποτελούνται από πολύ λεπτά σύρματα από Βισμούθιο και Αντιμόνιο που ενώνονται με την εξάχνωση τους σε ένα μονωμένο στρώμα. Γενικά η ένωση που σχηματίζουν τα δύο μέταλλα πρέπει να έχει όσο γίνεται καλύτερη χωρητικότητα απορρόφησης της θερμότητας. Στην συνέχεια η ένωση των δύο μετάλλων σφραγίζεται σε ένα άδειο θάλαμο που επιτρέπει με ένα παράθυρο το πέρασμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

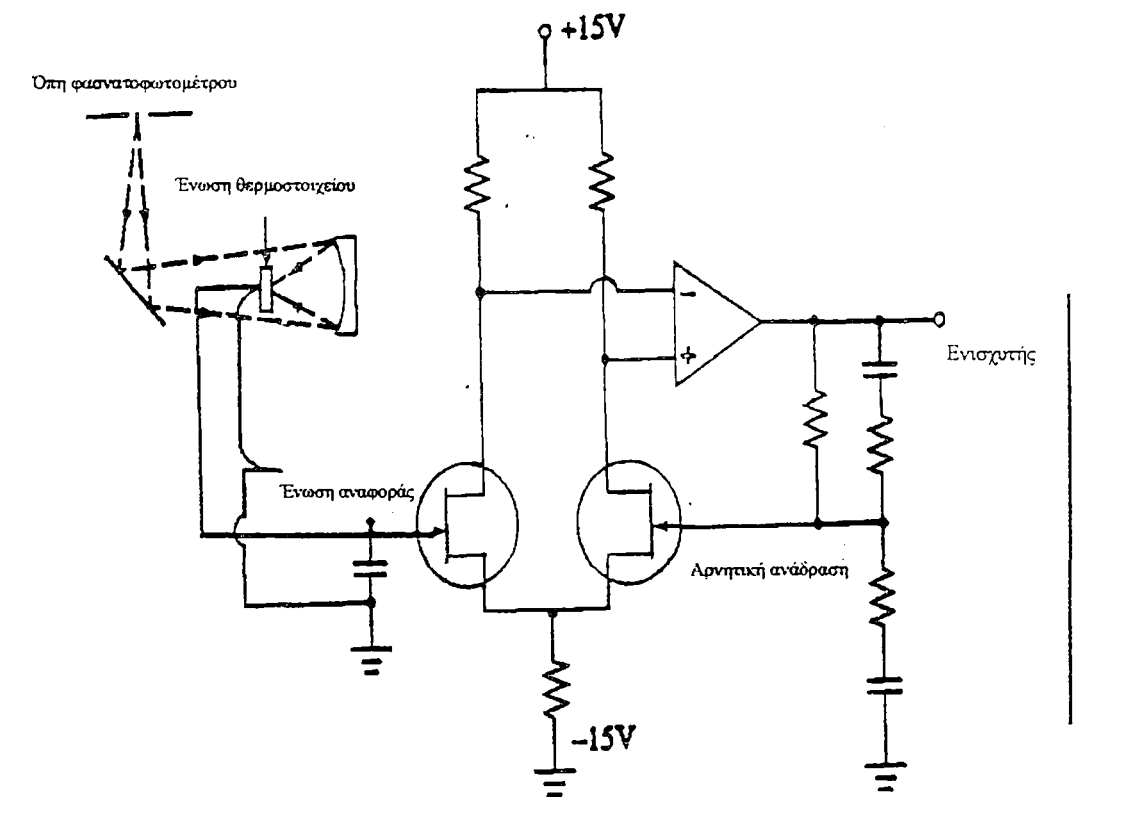
Η σχετική ένωση του μετάλλου στεγάζεται πάντα στον ίδιο θάλαμο με την ενεργή ένωση και είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να έχει σχετικά μεγάλη χωρητικότητα θερμότητας και να προστατεύεται στον μεγαλύτερο βαθμό απ' την προσπιπτούσα ακτινοβολία.

Επειδή η μεταβολή του αναλυόμενου σήματος είναι σταθερή μόνο η διαφορά στην θερμοκρασία των δύο ενώσεων είναι σημαντική. Έτσι η σχετική ένωση δεν χρειάζεται να διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Προκειμένου να αυξηθεί η ευαισθησία, πολλά θερμοστοιχεία ενώνονται σε σειρές. Η διάταξη αυτή λέγεται θερμοπύλη (thermopile).

Ένα καλά σχεδιασμένο θερμοστοιχείο που χρησιμοποιείται σαν μεταλλάκτης ενέργειας ανιχνεύει διαφορές θερμοκρασίας της τάξης του  $10^{-6}$  K. Αυτή η διαφορά ανταποκρίνεται σε μία διαφορά τάσης από 6 έως 8  $\mu V$ .

Τα θερμοστοιχεία που ανιχνεύουν την υπέρυθρη ακτινοβολία είναι διατάξεις χαμηλής αντίστασης που συνήθως συνδέονται με έναν προενισχυτή μεγάλης αντίστασης, όπως ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα τρανζίστορ που φαίνεται στο σχήμα 45.

Σχήμα 45



### Θερμοστοιχείο και κύκλωμα προενισχυτή

Η πηγή τάσης που ακολουθεί χρησιμοποιείται και για την διατήρηση του σήματος στα κυκλώματα του θερμοστοιχείου.

### 7.5.2. Βολόμετρο

Το Βολόμετρο είναι ένας τύπος θερμομέτρου αντίστασης που κατασκευάζεται από λωρίδες μετάλλου όπως η πλατίνα ή το Νικέλιο ή ένας ημιαγωγός. Οι νεότερες διατάξεις αυτού του τύπου συχνά λέγονται θερμίστορς (thermistors). Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Το υπεύθυνο υλικό είναι μικρό και μαύρο ώστε να απορροφά την ενέργεια των ραδιοκυμμάτων.

Τα Βολόμετρα δεν χρησιμοποιούνται σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο άλλοι υπέρυθροι μετατροπείς ενέργειας για την μέση – υπέρυθρη περιοχή. Όμως το Βολόμετρο από Γερμάνιο, χειρίζεται στους 1,5 K και είναι ένας ιδανικός μετατροπέας ενέργειας για εύρος ακτινοβολίας από 5 έως 400  $\text{cm}^{-1}$  ή από 2000nm έως 25  $\mu\text{m}$ .

### 7.5.3. Πυροηλεκτρικοί μεταλλάκτες ενέργειας

Οι πυροηλεκτρικοί μεταλλάκτες ενέργειας κατασκευάζονται από απλούς κρυσταλλικούς δαχτύλιους ή πυροηλεκτρικά υλικά (διηλεκτρικά υλικά) με πολύ ειδικές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, η θεϊκή τριγλυκίνη  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (συνήθως ένα μέρος της γλυκίνης αντικαθίσταται με την αλανίνη, είναι το περισσότερο σημαντικό διηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιείται στην κατασκευή των υπέρυθρων μεταλλακτών ενέργειας.

Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται κάθετα σε ένα διηλεκτρικό υλικό, η ηλεκτρική πόλωση που παρατηρείται είναι σε συνάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού. Για τα περισσότερα διηλεκτρικά υλικά, η πόλωση που δημιουργείται γρήγορα μεταπίπτει στο μηδέν όταν το εξωτερικό πεδίο μετακινείται.

Τα πυροηλεκτρικά υλικά σε αντίθεση διατηρούν την πόλωση τους, η οποία εξαρτάται απ' την θερμοκρασία μετά την μετακίνηση του πεδίου. Έτσι τοποθετώντας τον πυροηλεκτρικό κρύσταλλο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια (το ένα απ' αυτά είναι διαπερατό στην υπέρυθρη ακτινοβολία) δημιουργείται η επιθυμητή διαφορά ακτινοβολίας. Η θερμοκρασία αλλάζει με την πρόσπτωση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, μεταβάλλοντας την διανομή των φορτίων στον κρύσταλλο, η οποία δημιουργεί μία μετρήσιμη τάση απ' ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα που συνδέεται με τα δύο ηλεκτρόδια. Η τάση αυτή είναι ανάλογη με την επιφάνεια του κρυστάλλου και με τον ρυθμό της αλλαγής της πόλωσης απ' την αλλαγή της θερμοκρασίας. Οι πυροηλεκτρικοί κρύσταλλοι χάνουν την πόλωση τους όταν θερμαίνονται σε θερμοκρασία που λέγεται σημείο Curie. Για την θεική τρι-γλυκίνη το σημείο Curie είναι  $47^{\circ}\text{C}$ .

Οι πυροηλεκτρικοί μετατροπείς ενέργειας έχουν αρκετά σύντομους χρόνους ώστε να καταγράφουν συνεχώς τις αλλαγές του σήματος. Γι' αυτόν τον λόγο τα περισσότερα φασματοφωτόμετρα τύπου fourier χρησιμοποιούν σαν μετατροπέα ενέργειας την θεική τρι-γλυκίνη.

## 8. Επεξεργαστές και καταγραφείς σήματος

Ο επεξεργαστής σήματος είναι μία ηλεκτρονική διάταξη που ενισχύει το ηλεκτρικό σήμα. Επιπλέον επεμβαίνει στην συγκέντρωση του σήματος πριν φτάσει στον ανιχνευτή, αλλάζοντας την φάση του σήματος και φιλτράροντας τις διάφορες παρεμβολές.

Επιπλέον ο επεξεργαστής σήματος εκτελεί και διάφορους μαθηματικούς χειρισμούς πάνω στο σήμα όπως διαφοροποίηση, ενσωμάτωση ή μετατροπή σε λογάριθμο.

Πολλοί τύπου επεξεργαστών σήματος βρίσκονται στα σύγχρονα όργανα. Μερικοί από αυτούς τους τύπους συμπεριλαμβάνουν, τυπικά ή ψηφιακά όργανα μέτρησης, εναλλακτικές τιμές κάθε φορά στην επιλογή της τάσης, καταγραφείς και διόδους καθοδικών ακτίνων.

### *8.1. Μετρητής φωτονίων*

Η έξοδος από μία διοδο φωτοπολλαπλασιαστή αποτελείται από ένα παλμό ηλεκτρονίων για κάθε φωτόνιο που φτάνει την επιφάνια του ανιχνευτή. Συνήθως το αναλογικό σήμα που παράγεται φιλτράρεται έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες ενδείξεις, που καταγράφονται κατά την διάρκεια της σπάνιας εμφάνισης των φωτονίων στην κάθοδο. Στην συνέχεια μετριέται η τιμή του ρεύματος ή της τάσης που δημιουργείται. Εάν όμως η ένταση των ραδιοκυμάτων είναι τόσο πολύ χαμηλή ώστε να

εμποδίζεται η δημιουργία ικανοποιητικού σήματος' είναι πιθανό να μετατρέψουμε το αναλογικό σήμα σε μία σειρά ψηφιακών παλμών που θα μετρούνται με ειδικές διατάξεις. Έτσι η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ανάλογη με τον αριθμό των παλμών στην μονάδα του χρόνου και όχι με το συνολικό ρεύμα ή την τάση. Ο μετρητής αυτού του τύπου είναι ένας αριθμητής φωτονίων.

Οι αριθμητικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για την μέτρηση της ενέργειας των ακτίνων X και της ενέργειας που παράγεται απ' την αυτόματη διάσπαση του πυρήνα στα ραδιενεργά υλικά. Ο αριθμητής φωτονίων έχει επίσης εφαρμογή στην υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία. Χαρακτηριστικό είναι ότι όταν ένα φωτόνιο πέσει πάνω σε μία κάθοδο φωτοπολλαπλασιαστή παράγονται από  $10^6$  έως  $10^7$  ηλεκτρόνια – όπως είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο – τα οποία παράγουν ένα παλμό ρεύματος ο οποίος μπορεί να ενισχυθεί και να προσδιοριστεί.

Γενικά ο μετρητής φωτονίων στον εξοπλισμό του περιλαμβάνει και μία συσκευή σύγκρισης για την απόρριψη των παλμών που δεν έχουν μία προκαθορισμένη ελάχιστη τάση. Η συσκευή αυτή χρησιμεύει στην απομάκρυνση των παρεμβολών, οι οποίες έχουν συχνά μικρότερο παλμό απ' τον παλμό του σήματος.

Ο αριθμητής φωτονίων έχει ένα πλήθος πλεονεκτημάτων σε σχέση με τον αναλογικό επεξεργαστή σήματος:

- 1) το σήμα «καθορίζεται» καλύτερα απ' τις παρεμβολές
- 2) έχει μεγαλύτερη ευαισθησία σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας

- 3) έχει μεγαλύτερη ακρίβεια για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα
- 4) το σήμα επηρεάζεται λιγότερο απ' τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας.

Όμως ο εξοπλισμός που απαιτεί η διάταξη αυτή είναι περισσότερο σύνθετος και ακριβός.

Η τεχνική αυτή δεν χρησιμοποιείται ευρέως για αναλύσεις ρουτίνας, σε μετρήσεις μοριακής απορρόφησης στην υπεριώδη και ορατή περιοχή. Όμως είναι μια μέθοδος επιλογής στον φθορισμό, την χημική εκπομπή και την υπέρυθη φασματοσκοπία, όπου έχουμε χαμηλά επίπεδα ενέργειας.

## 9. Οπτικές ίνες

Στα τέλη του 1960, είχαν αρχίσει να εμφανίζονται στην αγορά αναλυτικά όργανα που περιείχαν οπτικές ίνες για την μεταφορά της ακτινοβολίας και του ειδώλου από το ένα μέρος του οργάνου στο άλλο. Αυτές οι χρήσιμες διατάξεις έχουν δώσει μια νέα διάσταση στην σχεδίαση των οπτικών οργάνων.

### *9.1. Ιδιότητες των οπτικών ινών*

Οι οπτικές ίνες είναι λεπτά νήματα από γυαλί ή πλαστικό που είναι ικανά να μεταφέρουν ακτινοβολία για αποστάσεις λίγων εκατοντάδων

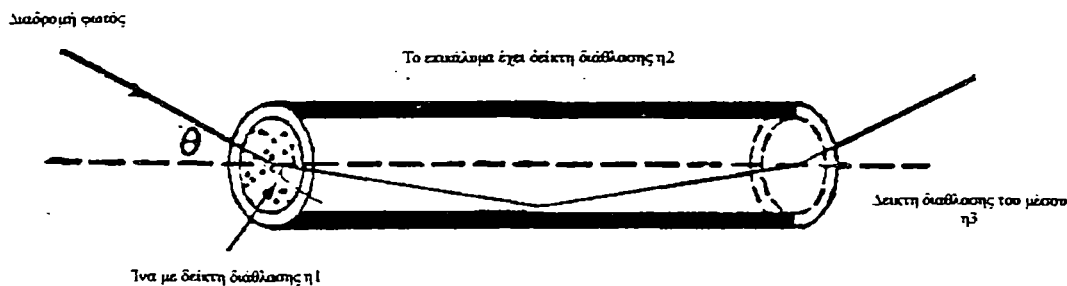
ποδιών ή περισσότερο. Η διάμετρος των οπτικών ινών ποικίλει από 0,05  $\mu\text{m}$  έως την μεγαλύτερη τιμή των 0.6 cm.

Χαρακτηριστικό είναι πως προκειμένου να γίνει η μεταφορά του ειδώλου, οι δέσμες των οπτικών ινών συγχωνεύονται με τήξη στο τέλος. Η κυριότερη εφαρμογή των οπτικών ινών είναι στην ιατρική διάγνωση, επειδή έχουν την δυνατότητα να μεταφέρουν τα είδωλα των οργάνων του ανθρώπινου σώματος με ελικοειδές τρόπο στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα οπτικά φίλτρα δεν χρησιμοποιούνται στις διατάξεις αυτές μόνο για προσεκτικότερη παρατήρηση αλλά και για τον φωτισμό των αντικειμένων: εδώ, η ικανότητα να φωτίζει χωρίς θέρμανση είναι συχνά πολύ σημαντική.

Η μεταφορά φωτός σε μία οπτική ίνα γίνεται μέσω της ολικής εσωτερικής διάθλασης όπως φαίνεται στο σχήμα 46. Προκειμένου να συμβεί η ολική εσωτερική διάθλαση είναι απαραίτητο η οπτική ίνα να καλύπτεται από ένα υλικό που να έχει δείκτη διάθλασης μικρότερο απ' τον δείκτη διάθλασης του υλικού απ' το οποίο αποτελείται η οπτική ίνα. Έτσι μία τυπική γυάλινη ίνα έχει δείκτη διάθλασης 1,6 ενώ η γυάλινη θήκη επικάλυψης έχει δείκτη διάθλασης 1,5. Μία τυπική πλαστική ίνα από ένα ακριλικό πολυμερές έχει δείκτη διάθλασης 1,5 ενώ το πολυμερές που την περιβάλλει έχει δείκτη διάθλασης 1,4.



Σχήμα 46



$$= n_3 \sin \theta = \sqrt{n_1^2 + n_2^2}$$

$$n_1 > n_2 > n_3$$

Σχηματική απεικόνιση της διαδρομής του φωτός σε μια οπτική ίνα

Η οπτική ίνα του σχήματος 46 μεταφέρει την ακτινοβολία απ' την μία άκρη στην άλλη, έχοντας σχήμα κώνου. Η ακτινοβολία εισέρχεται στην οπτική ίνα με γωνία  $\theta$ . Το άνοιγμα ή διατομή της ίνας δείχνει την ένταση της διάθλασης.

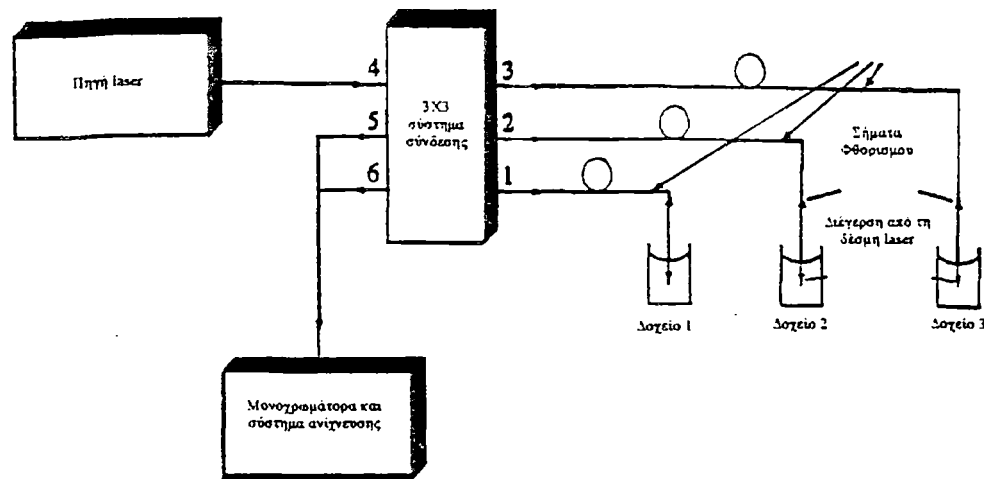
Με την κατάλληλη επιλογή των υλικών, μπορούν να κατασκευαστούν οπτικές ίνες για την μεταφορά υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας. Στα επόμενα κεφάλαια ακολουθούν πολλές εφαρμογές των οπτικών ινών στα τυπικά αναλυτικά όργανα.

### *9.2. Αισθητήρες – Οπτικών ινών*

Οι αισθητήρες οπτικές ινών, οι οποίοι λέγονται και optrodes, αποτελούνται από ένα αντιδραστήριο το οποίο ακινητοποιείται στο τέλος της οπτικής ίνας. Η αλληλεπίδραση του αντιδραστηρίου με την αναλυόμενη δέσμη δημιουργεί μια τροποποίηση στην απορρόφηση, στην ανάκλαση και στον φθορισμό ή στον φωτισμό, η οποία στην συνέχεια μεταφέρεται στον ανιχνευτή μέσω της οπτικής ίνας. Οι αισθητήρες οπτικών ινών είναι γενικά απλοί, όχι ακριβοί που έχουν πολύ μικρό μέγεθος.

### *9.3. Οπτικές ίνες για την χρονική διάκριση των διαφόρων σημάτων*

Μία έξυπνη εφαρμογή των οπτικών ινών βασίζεται στην χρήση διαφορετικών μηκών, ώστε να ποικίλει ο χρόνος που φθάνουν τα σήματα στον ενισχυτή από διαφορετικές πηγές. Ο αναλυτικός τύπος ανίχνευσης σε σχέση με τον χρόνο επιτρέπει τον στιγμιαίο προσδιορισμό του αναλυόμενου υλικού από πολλά δείγματα. Το σχήμα 47<sup>a</sup> δείχνει πως γίνονται αυτές οι μετρήσεις.

Σχήμα 47<sup>α</sup>

Όργανα για την διεργασία και την παραγωγή σήματος φθορισμού που η λειτουργία τους βασίζεται πάνω στον διαφορετικό χρόνο άφιξης των σημάτων στον μετατροπέα (α) πειραματική διάταξη

Στην καρδιά του συστήματος ανίχνευσης είναι ένα σύστημα ανίχνευσης, διπλής κατεύθυνσης για σύνδεση πολλαπλών δεσμών οπτικών ινών όπως φαίνεται στην εικόνα. Το σύστημα ανίχνευσης παρουσιάζει  $N \times N$  σύνθεση όπου  $N$  είναι ο αριθμός των πυλών εισόδου και εξόδου. Στο παράδειγμα της εικόνας το σύστημα ανίχνευσης είναι  $3 \times 3$ , τρεις δέσμες οπτικών ινών συνδέονται με άλλες τρεις. Το φως που εισέρχεται σε μία οπτική δέσμη απ' τις έξι, κατανέμεται ομοιόμορφα σ' όλα τα οπτικά ζευγάρια. Με άλλα λόγια, το φως που εισέρχονται στο σύστημα σύνδεσης δια μέσο των οπτικών ινών κατανέμεται το ίδιο και στις δύο πλευρές του

ζευγαριού της οπτικής ίνας, δηλαδή το μισό από το αρχικό φως εμφανίζεται στην πλευρά κάθε οπτικής ίνας. Πρακτικά, η διάταξη είναι λιγότερο αποτελεσματική από 100%, επειδή κάποιο από το εισερχόμενο φως χάνεται από παρεμβολές στο σύστημα σύνδεσης, αλλά το εισερχόμενο φως διαιρείται περίπου το ίδιο ανάμεσα στα τρία ζευγάρια οπτικών ινών του παραδείγματός μας. Είναι σημαντικό να αναγνωρίσουμε πως αν και το σύστημα σύνδεσης ΝΧν συντίθεται μηχανικά όλες οι πύλες (2N) είναι ίδιες οπτικά και είναι όλες διπλής κατεύθυνσης.

Στο σχήμα 47α, απ' την πύλη 4 εισέρχεται η ακτινοβολία απ' την διάταξη laser, στο σύστημα σύνδεσης. Το σύστημα σύνδεσης χωρίζει την ακτινοβολία σε έξι δέσμες ίσης ενέργειας με την αρχική, τρεις από αυτές κατευθύνονται στις οπτικές ίνες 1, 2, 3 οι οποίες διαφέρουν σε μήκος αρκετά μέτρα. Περίπου το ένα έκτο απ' την ακτινοβολία laser γυρνάει πίσω με την οπτική ίνα 4 αχρησιμοποίητο. Περίπου τα 2/6 της αρχικής ακτινοβολίας περνάνε τις πύλες 5 και 6 και κατευθύνονται στο σύστημα ανίχνευσης σαν σημάδι έναρξης της διαδικασίας αναγνώρισης του σήματος. Το τέλος των οπτικών ινών 1, 2, 3 εισέρχεται μέσα στα τρία διαλύματα των δειγμάτων.

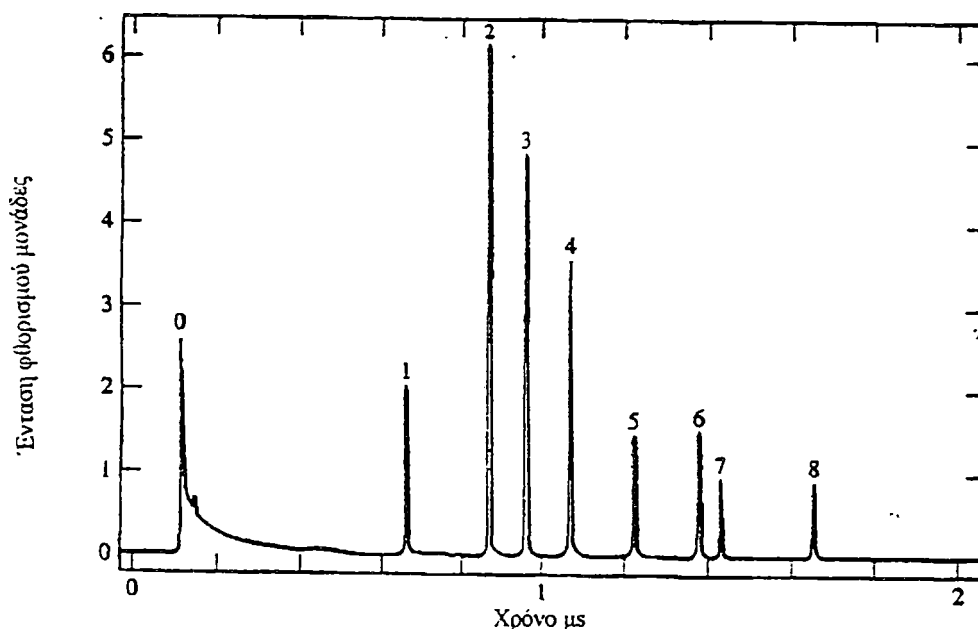
Η ακτινοβολία απ' την έξοδο των οπτικών ινών διεγείρει τα άτομα του αναλυόμενου υλικού. Το γεγονός αυτό έχει σαν συνέπεια την παραγωγή παλμών σαν αποτέλεσμα φθορισμού ή εκπομπής ακτινοβολίας απ' την διέγερση των ατόμων. Οι παλμοί ταξιδεύουν αντίθετα μέσω των οπτικών ινών από ότι δείχνει το βέλος του σχήματος 47α. Όμως οι παλμοί

επιστρέφουν στο σύστημα σύνδεσης σε διαφορετικούς χρόνους. Η ακτινοβολία απ' το δείγμα 1 μεταφέρεται πρώτη στο σύστημα σύνδεσης απ' την οπτική ίνα 1 και διαιρείται το ίδιο ανάμεσα στις έξι πύλες. Η ακτινοβολία αυτή περνάει απ' τις πύλες 5 και 6 σε ένα μονοχρωμάτορα και μετά σε ένα σύστημα ανίχνευσης που ξεχωρίζει τα διάφορα σήματα με την διαφορά χρόνου που έχουν σε nanosecond ( $10^{-9}$  sec).

Σε διαδοχικούς χρόνους μεταφέρονται και τα σήματα απ' τις οπτικές ίνες 2 και 3 και αναλύονται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως προηγουμένως.

Το σχήμα 47b δείχνει τον αριθμό των φωτονίων συναρτήσει του χρόνου για μία πειραματική διάταξη όμοια του σχήματος 47<sup>a</sup>. Η διαφορά είναι πως αυτό το σύστημα σύνδεσης είναι 8X8. Τα δεδομένα παρουσιάζονται σαν εντάσεις φθορισμού σε σχέση με τον χρόνο που φτάνουν τα φωτόνια στον μετατροπέα.

Σχήμα 47 b



Όργανα για την διεργασία και την παραγωγή σήματος φθορισμού που η λειτουργία τους βασίζεται πάνω στον διαφορετικό χρόνο άφιξης των σημάτων στον μετατροπέα (b) έξοδος ακτινοβολίας από το όργανο

Σημειώνεται ότι υπάρχουν εννέα peaks. Το πρώτο (peak) ανταποκρίνεται στον αρχικό παλμό laser που διεγείρει τα άτομα που δείγματος. Το Peak 1 ανταποκρίνεται στην παρεμβολή του δείγματος και έχει διορθωτικό ρόλο στις εντάσεις φθορισμού των άλλων σημάτων. Τα Peak από 2 έως και το 8 είναι η εκπομπή φθορισμού από 7 δείγματα.

Οι εντάσεις των Peak είναι ανάλογες με την συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας, 2 - (1-naphtyl) - 5 - phenyloxazole, 2 - (1-Ναφθυλ) -

5 - φαινυλο-οξυζόλη. Τα όρια ανίχνευσης της αναλυόμενης ουσίας είναι  $10^{-6}$  του mole και λιγότερο.

Στα πραγματικά πειράματα οι οπτικές ίνες που χρησιμοποιούνται ποικίλουν σε μήκος από 41m έως 142m. Σημειώνεται ότι ο παλμός laser αναβάλλεται βίαια ανεβαινοντας εγκάρσια για 50ns ή 0,05 μs για κάθε 10m που ταξιδεύει μέσα στην οπτική ίνα. Στα καινούργια ηλεκτρονικά κυκλώματα μπορούν εύκολα να διακριθούν τα σήματα που φτάνουν στον ανιχνευτή σε διαφορετική χρονική διάρκεια. Πολλά συστήματα ανίχνευσης διαμορφώνονται έτσι ώστε να προσδιορίζεται με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια το ηλεκτρικό σήμα. Ένα 4X4 σύστημα ανίχνευσης επιτρέπει την παρακολούθηση του φθορισμού από τέσσερα δείγματα. Με τον συνδυασμό ενός 3X3 συστήματος ανίχνευσης και ενός 8X8, παίρνουμε μετρήσεις από δέκα δείγματα ταυτόχρονα.

## 10. Τύποι οπτικών οργάνων

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγραφούν διάφοροι τύποι οπτικών οργάνων. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η ονοματολογία που παρουσιάζεται εδώ δεν είναι σύμφωνη από όλους τους επιστήμονες. Γενικά η ονοματολογία που χρησιμοποιείται απ' την αρχή μέχρι το τέλος του κεφαλαίου αυτού είναι απλή και κοινή.

Το φασματοφωτόμετρο είναι ένα οπτικό όργανο που χρησιμοποιείται για οπτική αναγνώριση των ατομικών γραμμών εκπομπής.

Περιλαμβάνει ένα μονοχρώματα, όπως αυτός τό σχήμα 25, στον οποίο η σχισμή εξόδου αντικαθίσταται από ένα προσοφθάλμιο φακό, που μπορεί να μετακινείται κατά μήκος της εστιακής επιφάνειας. Το μήκος κύματος της γραμμής εκπομπής μπορεί να προσδιοριστεί απ' την γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα και την ανακλώμενη δέσμη, όταν η γραμμή είναι στο κέντρο του προσοφθάλμιου φακού.

Ο όρος χρωματομέτρο χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει το όργανο που έχει σχεδιαστεί για μετρήσεις απορρόφησης στην ορατή περιοχή. Εδώ το ανθρώπινο μάτι παίζει τον ρόλο ανιχνευτή επιλέγοντας το κατάλληλο χρώμα ή τον κατάλληλο συνδυασμό χρωμάτων.

Το φωτόμετρο αποτελείται από μία πηγή, ένα φίλτρο και ένα φωτοηλεκτρικό μετατροπέα ως επίσης και μία συσκευή επεξεργασίας και ανάγνωσης σήματος. Όμως πρέπει να σημειωθεί ότι μερικοί επιστήμονες και κατασκευαστές οργάνων αναφέρονται στα φωτόμετρα σαν χρωματομέτρα ή φωτοηλεκτρικά χρωματομέτρα. Τα φωτομετρικά φίλτρα είναι εμπορικά διαθέσιμα για μετρήσεις απορρόφησης στην υπεριώδη, ορατή και υπέρυθρη περιοχή. Τα φωτόμετρα που σχεδιάζονται για μετρήσεις φθορισμού λέγονται φθοροσκόπια.

Ο φασματογράφος κατασκευάζεται από δύο μονοχρώματες όπως αυτοί της εικόνας 7-16 με την διαφορά ότι η σχισμή εισόδου κατασκευάζεται από ένα άνοιγμα ή διάφραγμα που αποτελείται από ένα φακό, έτσι ώστε ο ανιχνευτής ή μετατροπέας να είναι μόνιμα εκτεθειμένος στην αναλυόμενη ακτινοβολία. Ιστορικά οι πρώτοι ανιχνευτές ήταν φωτογραφικά film ή



πλάκες. Σήμερα όμως οι φασματογράφοι χρησιμοποιούν διατάξεις – διόδου ή διατάξεις – συλλογής – φορτίου σαν ανιχνευτές.

Το φασματόμετρο είναι ένα όργανο που δείχνει την πληροφορία για την ένταση των ραδιοκυμάτων σε συνάρτηση της συχνότητας ή του μήκους κύματος. Πολλά φασματόμετρα μπορούν να προσδιορίσουν ταυτόχρονα τις εντάσεις και τις συχνότητες από διαφορετικές ακτινοβολίες. Αυτά τα όργανα μερικές φορές λέγονται και πολυχρωμάτορες. Ένα φασματοφωτόμετρο είναι ένα φασματόμετρο εξοπλισμένο με μία ή περισσότερες σχισμές εξόδου και φωτοηλεκτρικούς μετατροπείς που επιτρέπουν τον προσδιορισμό της ακτινοβολίας δύο δεσμών σαν συνάρτηση του μήκους κύματος, όπως στην φασματοσκοπία απορρόφησης. Το φασματοφωτόμετρο, που χρησιμοποιείται για αναλύσεις φθορισμού λέγεται μερικές φορές και σπεκτροφθορίομετρο.

Όλα τα όργανα που ονομάζονται στο κεφάλαιο αυτό δουλεύουν σαν φίλτρα ή μονοχρωμάτορες, με σκοπό να απομονώσουν το κατάλληλο μέρος του φάσματος για τις μετρήσεις. Σε αντίθεση τα όργανα πολλαπλής ανάλυσης δίνουν πληροφορίες για το φάσμα χωρίς πρώτα να γίνει η διασπορά ή το φιλτράρισμα της ακτινοβολίας. Ο όρος πολλαπλά προέρχεται απ' τις επικοινωνίες, όπου χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα σύστημα στο οποίο πολλές ομάδες πληροφοριών μεταφέρονται αμέσως από ένα απλό κανάλι.

Τα όργανα πολλαπλής ανάλυσης αποτελούνται από απλά – κανάλια συλλογής πληροφοριών όπου όλα τα δεδομένα της ανάλυσης των συστατικών του δείγματος, συλλέγονται ταυτοχρόνως. Προκειμένου να

προσδιοριστεί η ένταση της ακτινοβολίας ξεχωριστά για κάθε ένα συστατικό του δείγματος, είναι απαραίτητο να διαμορφωθεί το αναλυόμενο σήμα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπεται η διαδοχική αποκωδικοποίηση του.

Πολλά πολλαπλά αναλυτικά όργανα εξαρτώνται απ' τους μετασχηματισμούς του fourier (FT) για την αποκωδικοποίηση του σήματος. Γι' αυτόν τον λόγο αυτά τα όργανα λέγονται φασματοφωτόμετρα τύπου fourier. Τα όργανα αυτά σε καμία περίπτωση δεν χρησιμοποιούνται μόνο στην οπτική φασματοσκοπία αλλά και για την περιγραφή του μαγνητικού συντονισμού των ατόμων, για τον φασματογράφο μάζας και μικροκυμάτων.

Στο επόμενο κεφάλαιο θα περιγραφούν οι αρχές λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου τύπου fourier.

## 11. Αρχές των μετασχηματισμών του fourier για οπτικές μετρήσεις

Οι μετασχηματισμοί του fourier για την φασματοσκοπία ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά από αστρονόμους στις αρχές του 1950, προκειμένου να μελετηθεί το υπέρυθρο φάσμα απομακρυσμένων άστρων. Μόνο με την τεχνική του fourier μπορούν πολύ αδύνατα σήματα από αυτές τις πηγές να απομονωθούν και να προσδιοριστούν από τον εξωτερικό θόρυβο. Οι πρώτες εφαρμογές των μετασχηματισμών του fourier στην φασματοσκοπία, είναι στα τέλη του 1960 για την ανάλυση ελάχιστης ενέργειας υπέρυθρης ακτινοβολίας με συχνότητες από 10 έως 400  $\text{cm}^{-1}$ . Οι

μετασχηματισμοί του fourier περιγράφονται στην υπεριώδη και την ορατή ακτινοβολία, αλλά έχουν πολύ λιγότερη εξάπλωση.

### *11.1. Ένυπάρχων πλεονεκτήματα των μετασχηματισμών του fourier*

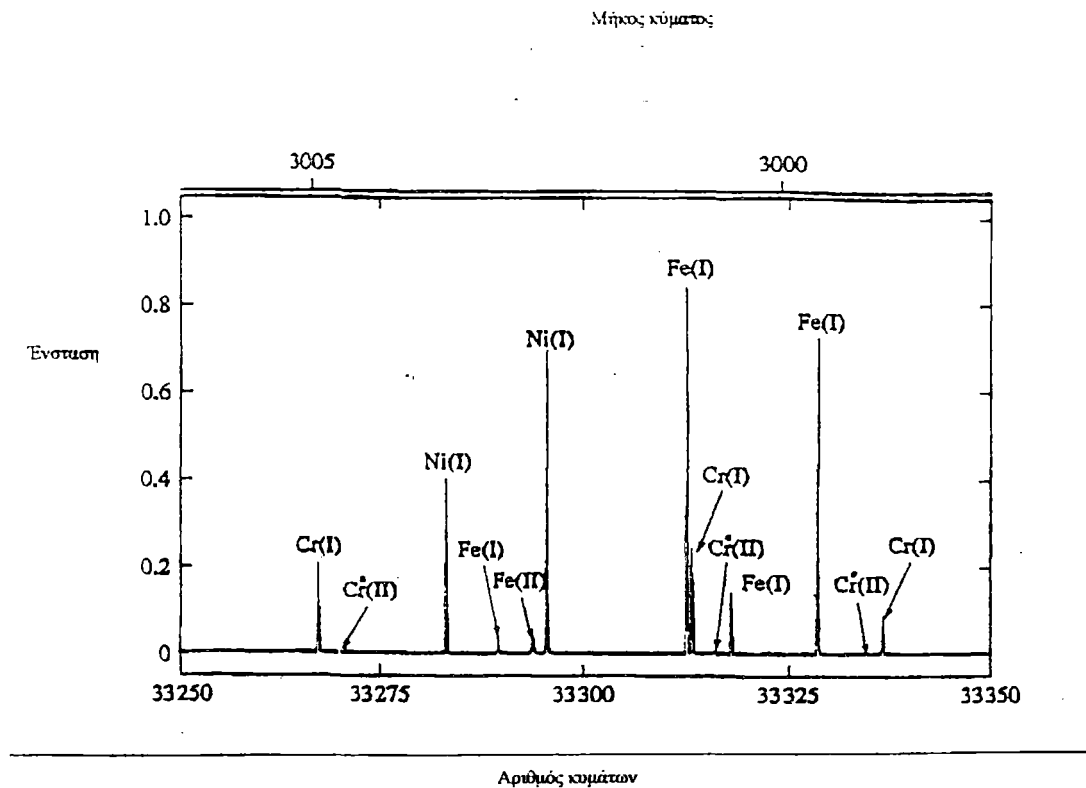
Υπάρχουν πολλά κύρια πλεονεκτήματα στην χρήση των μετασχηματισμών τύπου fourier στα φασματοφωτόμετρα. Το πρώτο είναι πως τα όργανα αυτά έχουν λίγα οπτικά υλικά και όχι σχισμές οι οποίες μειώνουν την ένταση της ακτινοβολίας που φτάνει στο όργανο. Με τον τρόπο αυτό η ενέργεια των ραδιοκυμάτων φτάνει στον ανιχνευτή πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι εάν κατανέμοταν πρώτα στα όργανα διασποράς. Αυτό έχει σαν συνέπεια πολύ μεγαλύτερη αναλογία σήματος σε σχέση με τις παρεμβολές που παρατηρούνται.

Το δεύτερο πλεονέκτημα των μετασχηματισμών του fourier είναι η εξαιρετικά ψηλή διακριτική ικανότητα και η ικανότητα αναπαραγωγής του μήκους κύματος που κάνει δυνατή την ανάλυση ενός σύνθετου φάσματος στο οποίο οι γραμμές απ' τα μήκη κύματος αλληλεπικαλύπτονται κάνοντας τον προσδιορισμό του αναλυόμενου φάσματος δύσκολο.

Το σχήμα 48 δείχνει ένα μέρος του φάσματος εκπομπής για το ατσάλι, παρουσιάζοντας αυτό το πλεονέκτημα. Το φάσμα στο σχήμα 48 έχει έκταση μόνο από 299,85 έως 300,75 nm, περιέχει 13 καλά ξεχωριστές

γραμμές των τριών υλικών. Ο βαθμός ανάλυσης ( $\Delta\lambda/\lambda$ ) για το κονδύλιο ζευγάρι γραμμών είναι τα 6ppm.

Σχήμα 48



Το φάσμα εκπομπής του σιδήρου όπως απεικονίζεται από φασματοφωτόμετρο τύπου fourier με μεγάλη δυνατότητα ανάλυσης

Το τρίτο πλεονέκτημα είναι ότι τα μήκη κύματος από όλα τα αναλυόμενα υλικά φτάνει στον ανιχνευτή αμέσως. Το γεγονός αυτό κάνει δυνατό να φτάνουν τα στοιχεία απ' το αναλυόμενο φάσμα σε ένα

δευτερόλεπτο ή λιγότερο. Ας εξετάσουμε όμως τι σημαίνει αυτό το πλεονέκτημα στην επόμενη παράγραφο.

Για διδακτικούς σκοπούς είναι εύκολο να θεωρήσουμε ένα πειραματικά παραγόμενο φάσμα που να αποτελείται από  $m$  - ανεξάρτητες εκπομπές μετρήσεων σε  $\xi$  - ίσου ίδιο διάστημα συχνοτήτων ή μήκων κύματος. Τα στοιχεία αυτά λέγονται αναλυόμενα στοιχεία. Η ποιότητα του φάσματος - όπως είναι στο σύνολο ανάλυσης του φάσματος - αυξάνεται όσο ο αριθμός των αναλυόμενων στοιχείων γίνεται μεγαλύτερος ή όσο οι εσωτερικές συχνότητες ανάμεσα στις μετρήσεις γίνονται μικρότερες. Έτσι προκειμένου να αυξήσεις την ποιότητα του φάσματος, το  $m$  πρέπει να μεγαλώσει! Η αύξηση του αριθμού των αναλυόμενων στοιχείων αυξάνει τον χρόνο που απαιτείται για τον προσδιορισμό του φάσματος, με μηχανήμα σάρωσης της ακτινοβολίας.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα την παραγωγή υπέρυθρου φάσματος από 500 έως 5000  $\text{cm}^{-1}$

Εάν διαλέξουμε για τα αναλυόμενα στοιχεία μία συχνότητα των 3  $\text{cm}^{-1}$  ανάμεσα στις μετρήσεις. Το  $m$  θα είναι 1500: Εάν 0,5 sec απαιτείται για την μεταφορά και την καταγραφή ενός αναλυομένου στοιχείου, τότε συνολικά χρειάζονται 750 sec ή 12,5 min για να πάρεις την ανάλυση όλου του φάσματος. Μειώνοντας το πλάτος της συχνότητας για τα αναλυόμενα στοιχεία στο 1,5  $\text{cm}^{-1}$  θα έχουμε μία καλύτερη και ακριβέστερη απεικόνιση του φάσματος. Επίσης θα διπλασιαστεί και ο αριθμός των αναλυόμενων στοιχείων καθώς και ο χρόνος που απαιτείται για τις μετρήσεις.

Για τα περισσότερα οπτικά όργανα, κυρίως αυτά που έχουν σχεδιαστεί για την υπέρυθη ακτινοβολία, μειώνοντας το πλάτος της ανάλυσης των στοιχείων μειώνεται και η αναλογία του σήματος με τους διάφορους θορύβους. Συνήθως η χρήση στενότερων σχισμών επιτρέπει σε σήματα ασθενέστερα απ' τους θορύβους να φτάνουν στον μετατροπέα. Για τους υπέρυθρους ανιχνευτές όμως η ένταση του σήματος δεν συνοδεύεται με την ανάλογη μείωση των θορύβων.

Στο σχήμα 41 φαίνεται το κλάσμα ανάμεσα στο σήμα και τους θορύβους.

$$\frac{S}{N} = \sqrt{n} \cdot \frac{S_x}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (S_x S_i)^2}} = \frac{S_x}{N_x} \cdot \sqrt{n} \quad (7-20)$$

όπου  $S_x$  είναι ο μέσος όρος του σήματος και  $N_x$  ο μέσος όρος των θορύβων. Η εφαρμογή της μέτρησης του μέσου όρου του σήματος είναι συνηθισμένη στην φασματοσκοπία. Η διαδικασία αυτή δυστυχώς χρειάζεται πολύ χρόνο. Όμως στο προηγούμενο παράδειγμα ακολουθώντας τους μετασχηματισμούς του fourier , 750 sec απαιτούνται για την απεικόνιση 1500 αναλυόμενων υλικών. Για να πετύχουμε καλύτερη απεικόνιση του σήματος σε σχέση με τους θορύβους απαιτούνται κατά μέσο όρο 4 φάσματα, δηλαδή  $4 \times 750 \text{ sec}$  ή 50min.

Οι μετασχηματισμοί του fourier στην φασματοσκοπία διαφέρουν από την συμβατική φασματοσκοπία, στο γεγονός ότι όλα να αναλυόμενα στοιχεία του φάσματος μετρούνται αμέσως, έτσι μειώνεται πολύ ο χρόνος που απαιτείται για να πάρεις ένα φάσμα με συγκεκριμένη αναλογία σήματος - θορύβων. Το αρχικό φάσμα των 1500 αναλυόμενων στοιχείων καταγράφεται στον χρόνο που απαιτείται η ανάλυση ενός στοιχείου στην συμβατική φασματοσκοπία. Αυτή η μεγάλη μείωση του ολικού χρόνου συχνά σημειώνεται σε τέτοιο βαθμό ώστε να υποτιμάται η αναλογία μεταξύ σήματος και θορύβων, που παίρνουμε με τις μετρήσεις του fourier. Για παράδειγμα σε χρόνο 750sec που απαιτείται για να πάρουμε το φάσμα 1500 στοιχείων, σύμφωνα με την εξίσωση 7-20, η βελτίωση της αναλογίας του σήματος σε σχέση με τους θορύβους θα είναι  $\sqrt{1500}$  ή γύρω στο 39. Αυτό το ενυπάρχων πλεονέκτημα για πρώτη φορά αναγνωρίστηκε από τον fellgett. Αξιζει να αναφέρουμε πως για διάφορους λόγους το θεωρητικό  $\sqrt{n}$  στην βελτίωση του λόγου S/N σπάνια έχει στην πραγματικότητα την τιμή αυτή. Παρ' όλα αυτά η αύξηση του σήματος σε σχέση με τους θορύβους γενικά γίνεται με την τεχνική του fourier.

Το προηγούμενο πλεονέκτημα είναι τόσο σημαντικό που όλα τα φασματοφωτόμετρα της υπέρυθρης περιοχής ακολουθούν τους μετασχηματισμούς του fourier. Όμως τα όργανα που εφαρμόζουν τους μετασχηματισμούς του fourier είναι λιγότερο κοινά για την ορατή, την υπεριώδη και τις μικρές συχνότητες της υπέρυθρης περιοχής, επειδή με αυτούς τους τύπους της ακτινοβολίας οι μετρήσεις δεν επηρεάζουν τόσο απ' τους θορύβους του ανιχνευτή όσο απ' τους θορύβους από απόσταση και απ'

τους θορύβους που προέρχονται απ' την λειτουργία της πηγής. Σε αντίθεση με τους θορύβους που οφείλονται στον ανιχνευτή, οι θόρυβοι από απόσταση και οι θόρυβοι που οφείλονται στην πηγή παρουσιάζουν μία αυξημένη ένταση όταν αυξάνεται η ενέργεια του σήματος που εκπέμπει η πηγή.

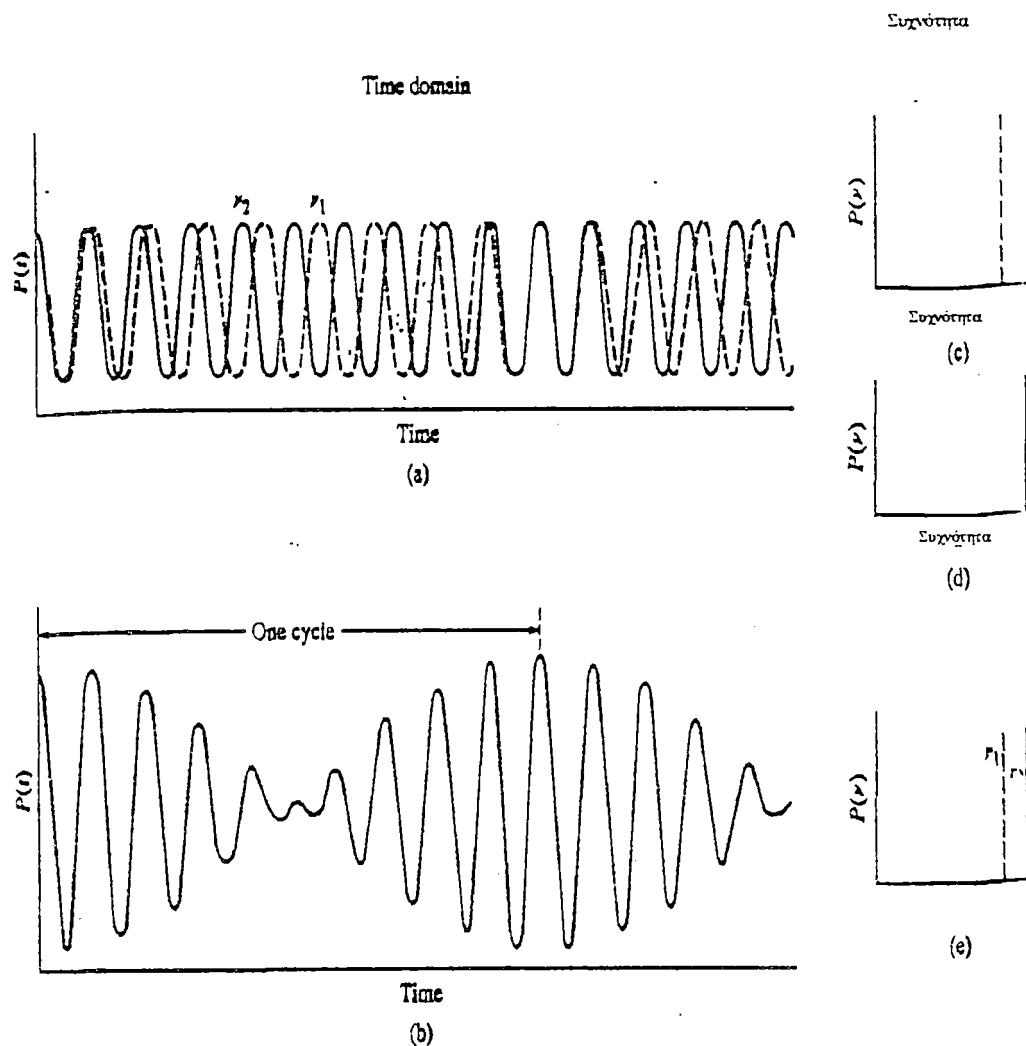
Επιπλέον, ο ολικός θόρυβος για όλα τα αναλυόμενα στοιχεία, με τα φασματοφωτόμετρα τύπου fourier τείνει να μοιράζεται και να εξαπλώνεται πάνω σε όλο το αρχικό φάσμα. Έτσι η αναλογία σήματος – θορύβων όταν έχει η ακτινοβολία μέγιστες τιμές βελτιώνεται ενώ όταν έχει κατώτερες τιμές υποβαθμίζεται. Επιπλέον εξαιτίας των θορύβων που οφείλονται στην πηγή ο λόγος S/N χάνει την σημασία του για όλες τις τιμές σήματος που καταγράφονται. Το μειονέκτημα αυτό είναι μερικές φορές η αιτία που οι μετασχηματισμοί του fourier δεν έχουν μεγάλη εφαρμογή στην ορατή/υπεριώδη φασματοσκοπία.

### *11.2. Φασματοσκοπία που ορίζεται απ' το χρόνο*

Η συμβατική φασματοσκοπία ορίζεται απ' την συχνότητα, δηλαδή η ενέργεια των ραδιοκυμάτων καταγράφεται σε συνάρτηση με την συχνότητα. Σε αντίθεση με την φασματοσκοπία που ορίζεται απ' τον χρόνο, η οποία επιτυγχάνεται απ' τους μετασχηματισμούς του fourier, η ενέργεια της ακτινοβολίας αλλάζει με τον χρόνο. Το σχήμα 49 δείχνει την διαφορά.



Σχήμα 49



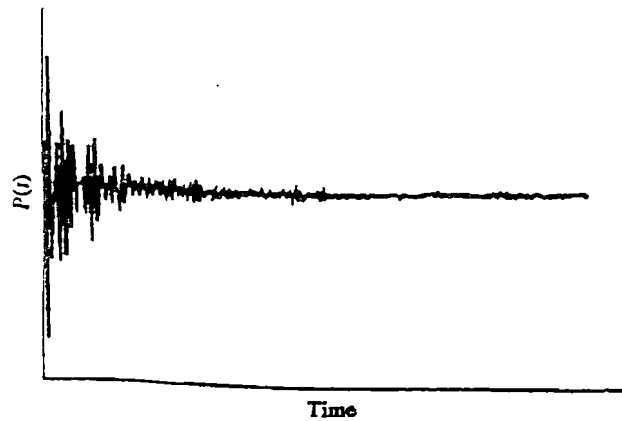
Το σχήμα 40 δείχνει: (1) Το σήμα σε συνάρτηση με το χρόνο και (2) το σήμα σε σχέση με την συχνότητα της ακτινοβολίας ©, (d) και (e)

Οι γραφικές παραστάσεις 49 c και 49 d δείχνουν το συμβατικό φάσμα δύο πηγών μονοχρωματικής ακτινοβολίας με συχνότητες  $V_1$  και  $V_2$  ΗZ. Η καμπύλη της εικόνας 49 e είναι το φάσμα της πηγής που περιέχει και τις δύο συχνότητες. Σε κάθε περίπτωση η μέτρηση της ενέργειας της ακτινοβολίας  $P(\omega)$  γίνεται σε συνάρτηση της συχνότητας σε hertz. Το σύμβολο στην παρένθεση προστίθεται ώστε να δείξει ότι η ακτινοβολία εξαρτάται απ' την συχνότητα: ενώ στην φασματοσκοπία που ορίζεται απ' τον χρόνο παριστάνεται σαν  $P(\omega)$ .

Οι καμπύλες το σχήμα 49<sup>a</sup> δείχνουν το σήμα σε συνάρτηση με τον χρόνο για κάθε μία από τις μονοχρωματικές πηγές. Το φάσμα από τις δύο πηγές έχει σχεδιαστεί μαζί και ξεχωρίζουν απ' την μικρή διαφορά στην συχνότητα που έχει το καθένα. Εδώ η ενέργεια της ακτινοβολίας σχεδιάζεται σε σχέση με τον χρόνο  $P(\omega)$ . Η καμπύλη το σχήμα 49 b είναι το φάσμα της πηγής που ορίζεται απ' τον χρόνο και για τις δύο συχνότητες. Όπως φαίνεται απ' το οριζόντιο βέλος, η καμπύλη παρουσιάζει μία περιοδικότητα που έχει σχέση με το εάν τα δύο κύματα είναι εκτός ή εντός φάσης.

Εξετάζοντας το σχήμα 50 φανερώνεται ότι το σήμα της πηγής σε σχέση με το χρόνο περιλαμβάνει πολλά μήκη κύματος και είναι περισσότερο πολύπλοκο από αυτό του σχήματος 50.

Σχήμα 50



Το σήμα σε συνάρτηση με τον χρόνο που αποτελείται από πολλά μήκη κύματος

Επειδή ένας μεγάλος αριθμός από μήκη κύματος συμπεριλαμβάνονται, ένας πλήρης κύκλος δεν ολοκληρώνεται στον χρόνο της περιόδου που φαίνεται στην εικόνα. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται εάν πάρουμε ένα δείγμα παλμών και παρακολουθήσουμε στο πέρασμα τους πόσοι είναι εντός και εκτός φάσης. Γενικώς η ενέργεια των κυμάτων μειώνεται με τον χρόνο σαν συνέπεια των πολύ κοντινών κυμάτων που βγαίνουν συνεχώς εκτός φάσης.

Είναι σημαντικό να προσέξουμε ότι το σήμα που εξαρτάται απ' τον χρόνο περιέχει τις ίδιες πληροφορίες με το σήμα που εξαρτάται απ' την συχνότητα και τελικώς το ένα μπορεί να μετατραπεί στο άλλο με μαθηματικούς υπολογισμούς. Έτσι το σχήμα 49b προκύπτει απ' το σχήμα 49 e με την εφαρμογή της εξίσωσης:

$$P(\omega) = K \cdot \cos(2\pi \cdot v_1 \cdot t) + K \cos(2\pi \cdot v_2 \cdot t)$$

όπου  $K$  είναι σταθερά και  $t$  είναι ο χρόνος. Η διαφορά στην συχνότητα μεταξύ των δύο γραμμών είναι περίπου το 10% της  $V_2$ .

Η αλληλομετατροπή του σήματος που εξαρτάται απ' τον χρόνο και αυτού που εξαρτάται απ' την συχνότητα είναι υπερβολικά πολύπλοκη και μαθηματικά χρονοβόρα, όταν περισσότερες από δύο γραμμές σήματος εμπριέχονται. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται υπολογιστές γρήγορης επεξεργασίας δεδομένων.

### *11.3. Παραγωγή φάσματος που εξαρτάται απ' τον χρόνο με την διάταξη διαφοροποίησης σημάτων του Michelson*

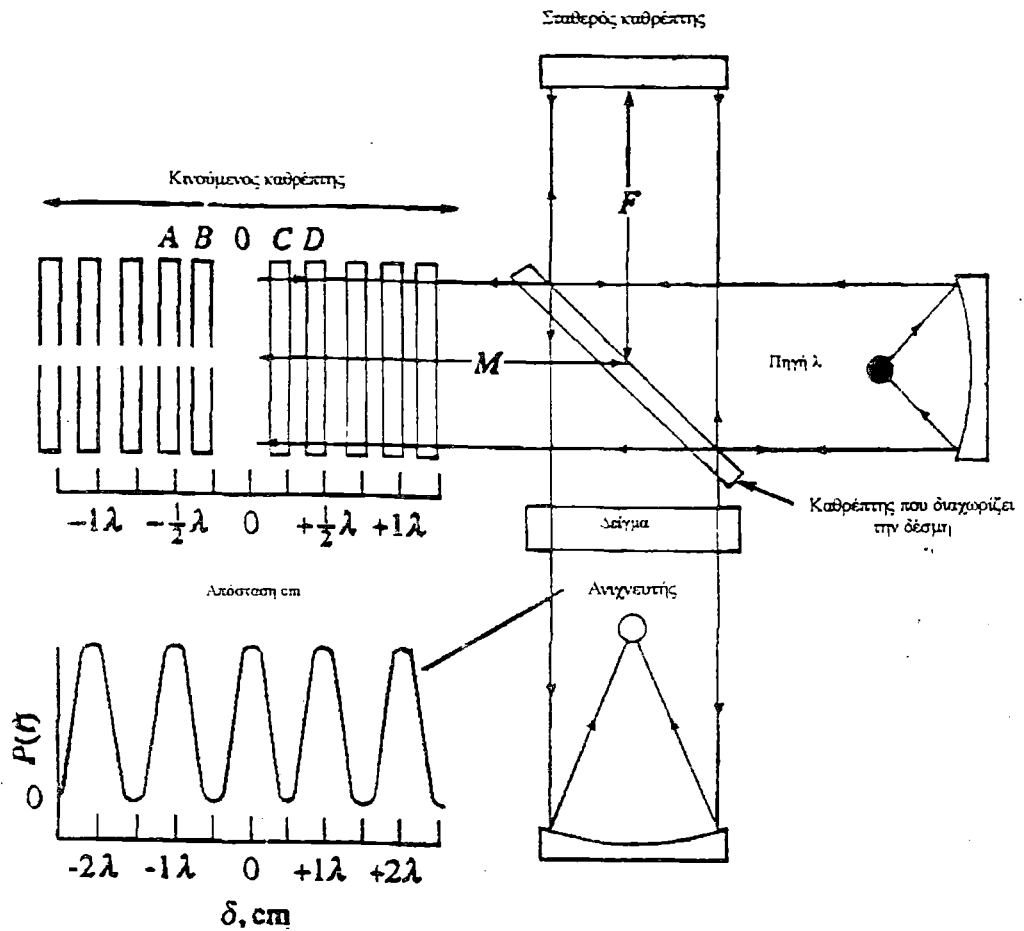
Τα σήματα που εξαρτώνται απ' τον χρόνο, όπως αυτά των σχημάτων 49 και 50, δεν μπορούν να παραχθούν πειραματικά με ακτινοβολίες συχνοτήτων από  $10^{12}$  έως  $10^{15}$  Hz, οι οποίες σχετίζονται με την οπτική φασματοσκοπία. Αυτό γίνεται επειδή δεν υπάρχουν μετατροπείς που να ανταποκρίνονται στις διακυμάνσεις ενέργειας που έχουν τέτοιες τεράστιες συχνότητες. Έτσι ένας τυπικός μετατροπέας δίνει ένα σήμα που να ανταποκρίνεται στον μέσο όρο της ενέργειας των υψηλών συχνοτήτων και όχι στην περιοδική διακύμανση τους. Όμως προκειμένου να δημιουργηθεί το σήμα των συχνοτήτων αυτών σε σχέση με τον χρόνο πρέπει να εφαρμοστεί μία μέθοδος που να μετατρέπει το σήμα υψηλής συχνότητας σε μία μετρήσιμη συχνότητα, χωρίς να αλλοιώνεται η διακύμανση του σήματος σε

σχέση με τον χρόνο. Επομένως οι συχνότητες που υπάρχουν στο προσαρμοζόμενο σήμα πρέπει να είναι ανάλογες με τις αρχικές. Ομοίως διαφορετικές προσαρμογές σήματος για τις ποικίλες περιοχές του φάσματος. Η διάταξη του Michelson χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για τον προσδιορισμό ακτινοβολίας υψηλών συχνοτήτων.

Η διάταξη αυτή διαφοροποίησης του σήματος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά απ' τον Michelson είναι μια συσκευή που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες περίπου ίσης ενέργειας και μετά ανασυνδιάζει αυτές με τέτοιο τρόπο, ώστε η ένταση της συνδυασμένης δέσμης να μετριέται σαν συνάρτηση των διαφορών στις διαδρομές των δύο δεσμών.

Στο σχήμα 51 υπάρχει ένα διάγραμμα της διάταξης που χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία τύπου fourier.

Σχήμα 51



Σχηματική παράσταση της διάταξης του Michelson η οποία τροφοδοτείται από μια πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας

Όπως φαίνεται στο σχήμα 51 η δέσμη της ακτινοβολίας από την πηγή ευθυγραμμίζεται και προσκρούει σε ένα διαχωριστήρα δέσμης, ο οποίος μεταφέρει αμέσως την μισή ακτινοβολία και αντανακλά την άλλη μισή. Οι προκαλούμενες δύο δέσμες τότε ανακλούνται απ' τους καθρέπτες, ο

έναν είναι σταθερός και ο άλλος κινούμενος. Οι δέσμες μετά συναντιούνται ξανά στον διαχωριστήρα, με το μισό της κάθε δέσμης να κινείται σταθερά προς το δείγμα και τον ανιχνευτή και τα άλλα δύο μισά να επιστρέφουν πίσω στην πηγή. Μόνο τα δύο μισά που περνάνε απ' το δείγμα στον ανιχνευτή χρησιμοποιούνται για αναλυτικούς σκοπούς, αν και τα άλλα δύο μισά περιέχουν τις ίδιες πληροφορίες για το φάσμα.

Η οριζόντια κίνηση του καθρέπτη έχει ως αποτέλεσμα να διακυμάνεται η ενέργεια της ακτινοβολίας που φτάνει στον ανιχνευτή με προβλέψιμο τρόπο. Όταν οι δύο καθρέπτες ισαπέχουν απ' τον διαχωριστήρα (θέση 0 το σχήμα 51) τα δύο μέρη της ανασυνδυασμένης δέσμης έχουν ακριβώς την ίδια φάση και την μέγιστη δυνατή ενέργεια. Για μία μονοχρωματική πηγή, η κίνηση του καθρέπτη γίνεται αριστερά ή δεξιά σε απόσταση ακριβώς ίση με το  $\frac{1}{4}$  του μήκους κύματος (θέση B ή C το σχήμα 51), αλλάζοντας ή επιβραδύνοντας την διαδρομή της ανακλώμενης δέσμης κατά το μισό του αρχικού μήκους κύματος. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες η επιβράδυνση έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας των ανασυνδυασμένων δεσμών στο μηδέν. Μετά η κίνηση του καθρέπτη στις θέσεις A και D έχει ως αποτέλεσμα την επαναδημιουργία των δύο δεσμών, με το μισό μήκος κύματος της αρχικής δέσμης.

Η διαφορά στην απόσταση που διανύουν οι δύο δέσμες 2 (M-F) στην εικόνα ορίζεται σαν επιβράδυνση  $\delta$ . Το διάγραμμα της ενέργειας της εξωτερικής πηγής σε σχέση με το  $\delta$  λέγεται *interferogram* ή διάγραμμα αντίστασης. Για μονοχρωματική ακτινοβολία, το διάγραμμα αντίστασης

παίρνει την μορφή μίας συνημιτονοειδούς συνάρτησης, όπως αυτή κάτω αριστερά το σχήμα 51C. Το συνημίτονο χρησιμοποιείται αντί το ημίτονο γιατί η ενέργεια είναι πάντα μέγιστη όταν το  $\delta$  είναι μηδέν και όμοιες οι αποστάσεις που διανύουν οι δύο δέσμες.

Η ακτινοβολία που φτάνει στον ανιχνευτή, έχει περάσει πρώτα από την διάταξη του Michelson έχοντας χαμηλότερη συχνότητα απ' αυτήν που είχε όταν έφευγε απ' την πηγή. Η σχέση ανάμεσα στις δύο συχνότητες φαίνεται απ' το διάγραμμα του  $P(\delta)$  σε σχέση με το  $\delta$  είναι το σχήμα 51. Ένας κύκλος του σήματος καταγράφεται όταν ο καθρέπτης κινείται σε μία απόσταση που ανταποκρίνεται στο μισό του μήκους κύματος. Εάν ο καθρέπτης κινείται με σταθερή ταχύτητα  $V_M$  και ορίζουμε σαν  $\tau$  τον χρόνο που απαιτείται για να κινηθεί ο καθρέπτης  $\lambda/2$ cm.

$$\text{Έτσι γράφουμε: } V_M \tau = \frac{\lambda}{2}$$

Η συχνότητα  $F$  του σήματος στον ανιχνευτή είναι απλώς αντίστροφη του  $\tau$  ή

$$F = \frac{1}{\tau} = \frac{V_M}{\lambda/2} = \frac{2V_M}{\lambda}$$

Μπορούμε επίσης να συνδέσουμε με την συχνότητα τον αριθμό των κυμάτων της ακτινοβολίας  $\bar{N}$

$$\text{Έτσι } f = 2 \cdot V_M \cdot \bar{N}$$



Η σχέση ανάμεσα στην οπτική συχνότητα της ακτινοβολίας και στην συχνότητα της ακτινοβολίας και στην συχνότητα του διαγράμματος αντίστασης βρίσκεται απ' την αντικατάστασή του  $\Lambda = \frac{c}{v}$  στην εξίσωση

$$F = \frac{1}{\tau} = \frac{V_M}{\lambda/2} = \frac{2V_M}{\lambda}$$

$$\text{Έτσι: } F = \frac{2V_M}{c} \cdot v$$

όπου  $v$  η συχνότητα της ακτινοβολίας και  $c$  είναι η ταχύτερη του φωτός ( $3 \times 10^{10}$  cm/s). Όταν η  $V_M$  είναι σταθερή είναι προφανές ότι η συχνότητα  $f$  του διαγράμματος αντίστασης είναι ευθέως ανάλογη της οπτικής συχνότητας  $v$ . Επιπλέον η σταθερά αναλογίας είναι γενικώς ένα πολύ μικρό νούμερο.

Για παράδειγμα εάν ο καθρέπτης κινείται με ταχύτητα 1,5 cm/s θα έχουμε:

$$\frac{2V_M}{c} = \frac{2 \times 1,5 \text{ cm/s}}{3 \times 10^{10} \text{ cm/s}} = 10^{-10}$$

και  $F = 10^{-10} \cdot v$

Όπως φαίνεται στο προηγούμενο παράδειγμα οι συχνότητες της ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας εύκολα μετατρέπονται σε μετρήσιμες ακουστικές συχνότητες με την διάταξη του Michelson.

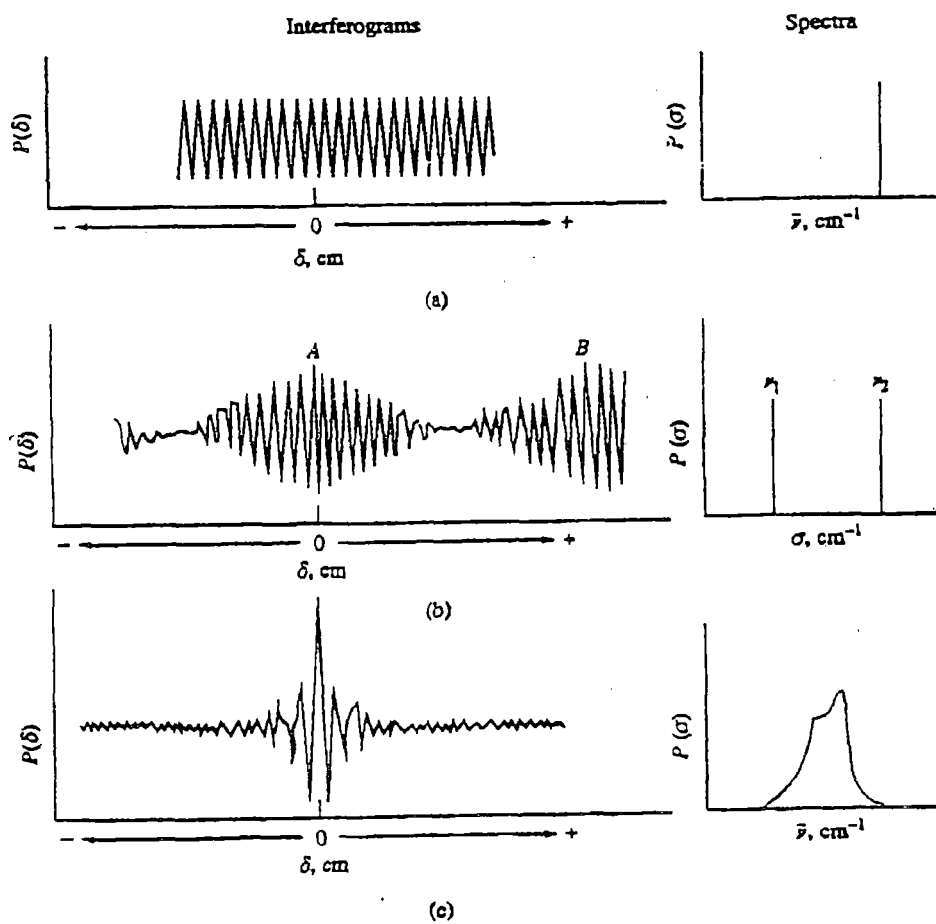
Οι κύριοι τύποι μετατροπών για την υπέρυθρη και ορατή ακτινοβολία εύκολα ακολουθούν τις διακυμάνσεις ενέργειας του σήματος

των ακουστικών συχνοτήτων. Έτσι είναι δυνατόν η καταγραφή του σήματος σε σχέση με τον χρόνο να αντανακλά ακριβώς το σήμα από πολύ μεγάλες συχνότητες της ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Το σχήμα 52 δείχνει τρία παραδείγματα διαγραμμάτων - αντίστασης στα αριστερά και στα δεξιά τα αντίστοιχα διαγράμματα των συχνοτήτων τους.

Σχήμα 52

Διάγραμμα αντίστασης



Σχέση του διαγράμματος αντίστασης και του οπτικού φάσματος

### 11.2.1. Μετασχηματισμοί του fourier στα διαγράμματα αντίστασης

Η συνημητονοειδής καμπύλη του διαγράμματος-αντίστασης του σχήματος 52α μπορεί να περιγραφεί θεωρητικά απ' την εξίσωση:

$$P_{(s)} = \frac{1}{2} P(\bar{v}) \cdot \cos 2\pi \cdot f \cdot t$$

όπου  $P(\bar{v})$  είναι η ενέργεια ακτινοβολίας της δέσμης που πέφτει πάνω στην διάταξη διαφοροποίησης του σήματος και  $P_{(s)}$  είναι το πλάτος ή η ενέργεια του σήματος της διάταξης διαφοροποίησης. Τα σύμβολα στην παρένθεση τονίζουν ότι στο ένα η ενέργεια ορίζεται σε σχέση με την συχνότητα ενώ στο άλλο σε σχέση με τον χρόνο.

Πρακτικά, η προηγούμενη σχέση αλλάζει λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι η διάταξη δεν χωρίζει την αρχική δέσμη ακριβώς στην μέση και ότι η συμπεριφορά του ενισχυτή και του προενισχυτή δεν πάντως να εξαρτώνται απ' την συχνότητα. Έτσι είναι χρήσιμο να εισάγουμε ένα νέο μέγεθος το  $B(\bar{v})$  το οποίο εξαρτάται από το  $P(\bar{v})$  αλλά επίσης υπολογίζει και τους προηγούμενους παράγοντες. Έτσι ξαναγράφουμε την εξίσωση με την μορφή:

$$P_{(s)} = B(\bar{v}) \cdot \cos 2\pi \cdot f \cdot t$$

Με την αντικατάσταση της εξίσωσης  $f=2 \cdot V_M \cdot \bar{V}$  στην  $P_{(s)} = \frac{1}{2} P$

$(\bar{v}) \cdot \cos 2\pi \cdot f \cdot t$  θα έχουμε:

$$P(\omega) = B(\bar{\nu}) \cdot \cos 4\pi \cdot V_M \cdot \bar{\nu} \cdot t$$

Αλλά η ταχύτητα του καθρέπτη μπορεί να εκφραστεί απ' το  $\delta$ , έτσι θα έχουμε:

$$V_M = \frac{\delta}{2t}$$

Η αντικατάσταση αυτής της σχέσης στην  $P(\omega) = B(\bar{\nu}) \cdot \cos 4\pi \cdot V_M \cdot \bar{\nu} \cdot t$

δίνει:

$$P(\omega) = B(\bar{\nu}) \cdot \cos 2\pi \cdot \delta \cdot \bar{\nu}$$

Η νέα αυτή σχέση δείχνει την ένταση του σήματος στο διάγραμμα αντίστασης σαν συνάρτηση της καθυστέρησης της μίας απ' τις δύο δέσμες και του αριθμού των κυμάτων απ' το αρχικό σήμα.

Το διάγραμμα αντίστασης του σχήματος 52b μπορεί να περιγραφεί με δύο όρους, ένα για κάθε μήκος κύματος έτσι:

$$P(\omega) = B_1(\bar{\nu}) \cdot \cos 2\pi \cdot \delta \cdot \bar{\nu}_1 + B_2(\bar{\nu}) \cdot \cos 2\pi \cdot \delta \cdot \bar{\nu}_2$$

Για μία συνεχή πηγή, όπως στο σχήμα 52c το διάγραμμα αντίστασης παρουσιάζεται σαν άθροισμα ατελείωτων αριθμών κυμάτων.

Έτσι:

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cdot \cos 2\pi \cdot \bar{\nu} \cdot \delta \cdot d\bar{\nu}$$

Η ολοκλήρωση του μετασχηματισμού του fourier δίνει:

$$B(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cdot \cos 2\pi \cdot \bar{\nu} \cdot \delta \cdot d\delta$$

Προκειμένου να ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός του fourier απαιτείται ένα αληθινό μέρος (συνημιτόνο) και ένα φανταστικό (ημιτόνο). Εμείς έχουμε παρουσιάσει μόνο το μέρος του συνημιτόνου, επειδή είναι επαρκές για τον χειρισμό και την ερμηνεία των συναρτήσεων.

Οι οπτικοί μετασχηματισμοί του fourier στην φασματοσκοπία αποτελούνται απ' την καταγραφή του  $P(\delta)$  σαν συνάρτηση του  $\delta$  (συνάρτηση  $B(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cdot \cos 2\pi \cdot \bar{\nu} \cdot \delta \cdot d\delta$ ) και μετά μετασχηματίζεται αυτή η σχέση σε μία που δίνει το  $B \bar{\nu}$  σαν συνάρτηση του  $\bar{\nu}$ , χρησιμοποιώντας μαθηματικούς τύπους: όπου  $\bar{\nu}$  είναι η συχνότητα του φάσματος. Ο τύπος αυτός φαίνεται στο σχήμα 40.

$$\text{Οι εξισώσεις } P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cdot \cos 2\pi \cdot \bar{\nu} \cdot \delta \cdot d \cdot \bar{\nu} \quad \text{και} \quad B(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cdot \cos$$

$2\pi \cdot \bar{\nu} \cdot \delta \cdot d\delta$  δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως γράφονται επειδή υποθέτουν ότι η δέσμη περιέχει έναν άπειρο αριθμό κυμάτων και ο καθρέπτης κινείται σε άπειρο μήκος. Επιπλέον οι μετασχηματισμοί του fourier καταγράφονται από ηλεκτρικό υπολογιστή, το γεγονός αυτό απαιτεί ο ανιχνευτής να καταγράφει τις ενδείξεις ψηφιακά ανάλογα με την περιοδικότητα του σήματος της πηγής και να τις αποθηκεύει για να τις επεξεργαστεί ο υπολογιστής. Η εξίσωση  $B(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cdot \cos 2\pi \cdot \bar{\nu} \cdot \delta \cdot d\delta$  όμως

απαιτεί το διάστημα που καταγράφεται ανάμεσα σε δύο παλμούς  $d\delta$  να είναι πάρα πολύ μικρό. Έτσι  $d\delta \rightarrow 0$ . Παρ' όλα αυτά από πρακτικής πλευράς το διάστημα  $d\delta$  μπορεί να περιοριστεί σε ένα όριο των λίγων εκατοστών.

Αυτοί οι παράγοντες έχουν σαν αποτέλεσμα να περιορίζεται το όριο ανάλυσης των φασματοφωτομέτρων που χρησιμοποιούν τους μετασχηματισμούς του fourier.

### *11.2.2. Ανάλυση*

Η ανάλυση με το φασματοφωτόμετρο του fourier μπορεί να περιγραφεί με την διαφορά του αριθμού των κυμάτων που εισέρχονται αρχικά στο όργανο. Έτσι θα έχουμε  $\Delta \bar{n} = \bar{n}_1 - \bar{n}_2$ . Όπου  $\bar{n}_1$  και  $\bar{n}_2$  είναι ο αριθμός των κυμάτων για τις δύο αναλυόμενες γραμμές.

Πιθανότατα για να γίνει σωστή ανάλυση των δύο γραμμών, πρέπει η καταγραφή του σήματος σε σχέση με τον χρόνο να γίνει έτσι ώστε να έχει ολοκληρωθεί ένας πλήρης κύκλος για τις δύο γραμμές: μόνο τότε θα έχουν καταγραφεί όλες οι πληροφορίες που περιέχονται στο φάσμα.

Για παράδειγμα η ανάλυση των δύο γραμμών του σχήματος 52b γίνεται στο διάγραμμα αντίστασης από το μέγιστο A στο μηδέν και μετά στο μέγιστο B.

Όμως το B παίρνει την μέγιστη τιμή όταν το  $\delta \bar{v}_2$  είναι μεγαλύτερο από το  $\delta \bar{v}_1$  για 1 απ' την εξίσωση  $P(\delta) = B_1(\bar{v}) \cdot \cos 2\pi \cdot \delta \cdot \bar{v}_1 + B_2(\bar{v}) \cdot \cos 2\pi \cdot \delta \cdot \bar{v}_2$ . Έτσι έχουμε:

$$\delta \bar{v}_2 \cdot \delta \bar{v}_1 = 1 \quad \bar{v}_2 - \bar{v}_1 = \frac{1}{\delta}$$

Με αντικατάσταση στην εξίσωση  $\delta \bar{v}_2 \cdot \delta \bar{v}_1 = 1$   $\bar{v}_2 - \bar{v}_1 = \frac{1}{\delta}$  η

ανάλυση θα δίνεται από:

$$\Delta \bar{v} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2 = \frac{1}{\delta}$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι η ανάλυση ενός αριθμού κυμάτων βελτιώνεται αντιστρόφως ανάλογα με την απόσταση που διανύει ο καθρέπτης.

### 11.2.3. Όργανα

Το αναπόσπαστο τμήμα αυτών των οργάνων είναι ένας πολύπλοκος ηλεκτρονικός υπολογιστής για τον έλεγχο και την αποθήκευση των στοιχείων για τον υπολογισμό του μέσου όρου του σήματος και για την εκτέλεση των μετασχηματισμών του Fourier.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gary D. Christian, "Analytical Chemistry", Fifth Edition, United States of America, 1994
2. J. D. Winefordner, Spectrochemical Methods of Analysis. New York: Wiley-Interscience, 1971.
3. W. Slavin, "A Comparison of Atomic Spectroscopic Analytical Techniques," Spectroscopy, 6 (8)(1991) 16.
4. J. W. Robinson, Atomic Spectroscopy. New York: Marcel Dekker, Inc., 1990.
5. R. M. Barnes, Emission Spectroscopy. Stroudsburg, PA: Dowden, Hutchinson & Ross, 1975.
6. G. R. Harrison, M.I.T. Wavelength Tables, 2nd ed. Cambridge, MA: MIT Press, 1969.
7. N. H. Nachtrieb, Spectrochemical Analysis. New York: McGraw-Hill, 1950.



8. G. D. Christian, "Medicine, Trace Elements, and Atomic Absorption Spectroscopy," *Anal. Chem.*, 41 (1) (1969) 24A.
9. G. D. Christian and F. J. Feldman, *Atomic Absorption Spectroscopy. Applications in Agriculture, Biology, and Medicine*. New York: Wiley-Interscience, 1970.
10. J. A. Dean, *Flame Photometry*. New York: McGraw-Hill, 1960.
11. J. A. Dean and T. C. Rains, eds.. *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. I, Theory (1969); Vol. 2, Components and Techniques (1971); Vol. 3, Applications (1975). New York: Marcel Dekker.
12. F. J. Feldman, "Internal Standardization in Atomic Emission and Absorption Spectrometry," *Anal. Chem.*, 42 (1970) 719.
13. P. M. Hald, "Sodium and Potassium by Flame Photometry," in *Standard Methods of Clinical Chemistry*, Vol. II, D. Seligson, ed. New York: Academic Press, 1958, pp.165-185. Describes determination in serum.
14. J. Hosking, K. Oliver, and B. Sturman, "Errors in Atomic Absorption Spectroscopy Determination of Calcium by the Standard Addition Method in the Presence of Silicon, Aluminum, and Phosphate," *Anal. Chem.*, 51 (1979) 307.

15. G. F. Kirkbright and M. Sargent, 'Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy. London: Academic Press, 1974
16. R. Mavrodineanu, ed., Analytical Flame Spectroscopy: Selected Topics. New York: Springer-Verlag, 1970.
17. A. Varma, CRC Handbook of Furnace Atomic Absorption Spectroscopy. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc., 1990.
18. A. Montaser and D. W. Golightly, eds., Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, 2nd ed. New York: VCH Publishers, Inc., 1992.
19. G. L. Moore, Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. New York: Elsevier Science Publishers, 1989.
20. A. Varma, CRC Handbook of Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc., 1991.
21. D. M. Almeida and R. H. Obenauf, "Considerations in the Selection of Standards for ICP Instruments," Am. Lab. February (1992) 50Z. Discusses preparation of multielement standard solutions.
22. D. Dyrssen, J. O. Liljenzin, and J. Rydberg, eds.. Solvent Extraction Chemistry. New York: Wiley-Interscience, 1967.

23. H. Irving and R. J. P. Williams, "Liquid-Liquid Extraction," in *Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Vol. 3*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds. New York
24. C.J.O.R. Morris and P. Morris, *Separation Methods in Biochemistry*. New York: Interscience, 1963, p. 559.
25. G. H. Momson and H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1957.
26. J. Stary, *The Solvent Extraction of Metal Chelates*. New York: The Macmillan Company, 1964.
27. *The United States Pharmacopeia*. Rockville, Md.: United States Pharmacopeial Convention, Inc., 1980.
28. S. Alegret and M. R. Masson, eds.. *Developments in Solvent Extraction*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1988.
29. F. V. Bright and M. E. P. McNally, eds., *Supercritical Fluid Technology and Applied Approaches in Analytical Chemistry*. ACS Symposium Series No. 488. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1992. Describes the use of supercritical fluids in solvent extraction.
30. K. C. Van Home, ed.. *Handbook of Sorbent Extraction Technology*. Harbor City, CA: Analytichem International, 1985.

31. N. Simpson, "Solid Phase Extraction. Disposable Chromatography,"  
Am. Lab., August (1992) 37.
  
32. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking  
Water (Supplement 1), Cincinnati Environmental Monitoring  
Systems Laboratory, Office of R&D, U.S. Environmental Protection  
Agency, 1990.