



1

Univerzita Palackého
v Olomouci

Spektroskopický přístroj

- Spektroskopický přístroj = uspořádání optických komponent, které dovoluje získat spektrum nebo izolovat spektrální pás.
- Dělení podle způsobu detekce záření:
 - **SPEKTROSKOP** – vizuální hodnocení spektra,
 - **SPEKTROGRAF** – přístroj s „kamerou“: dříve fotografická detekce, dnes např. s polem diod,
 - **SPEKTROMETR** – přístroj s jedním nebo více detektory, které měří intenzitu spektrálního pásu či více pásů.
- Termíny **fotometr** a **spektrofotometr** by se neměly pro chemická měření používat, vztahují se k hodnocení vizuálních efektů.

2

2



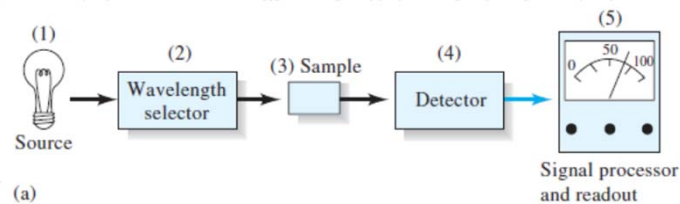
Univerzita Palackého
v Olomouci

Součásti přístrojů

– Spektrometry v rentgenové, UV/Vis a IR oblasti se skládají z:

- zdroje záření (1)
- selektoru λ (2)
- jedné nebo více „kyvet“ (3)
- detektoru – převádí tok záření na elektrický signál (4),
- jednotky pro zpracování signálu a sběr dat (5).

ABSORPČNÍ SPEKTOMETR:



3

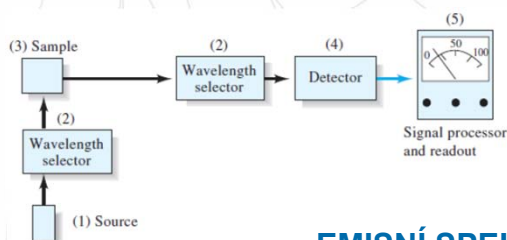
3



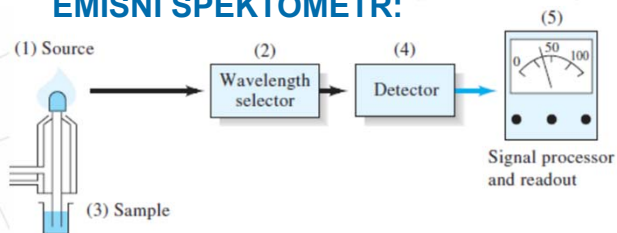
Univerzita Palackého
v Olomouci

Součásti přístrojů

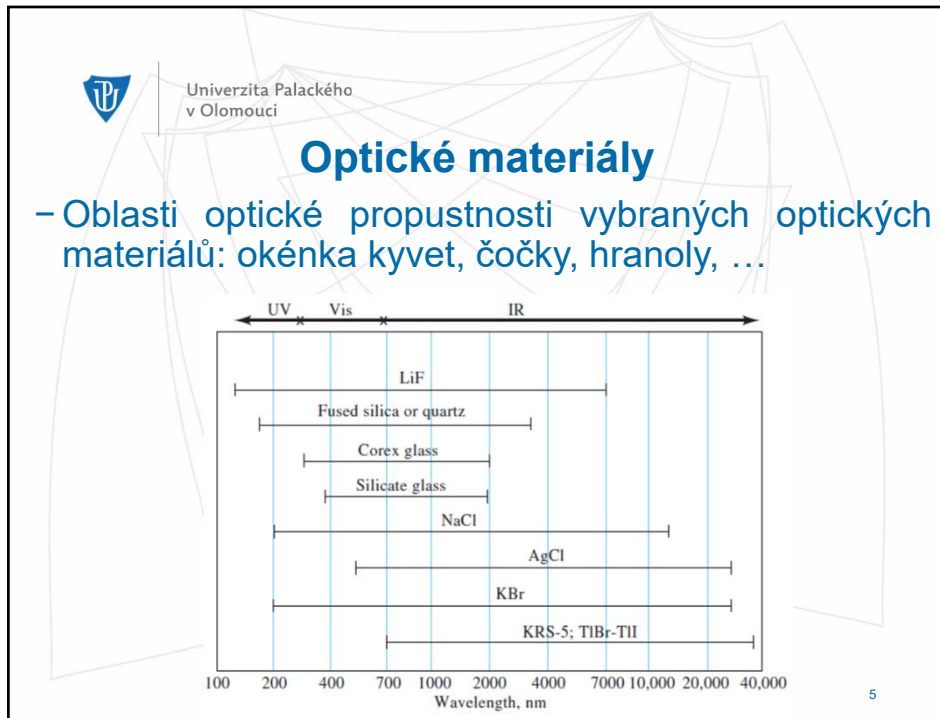
FOTOLUMINISCENČNÍ SPEKTOMETR:



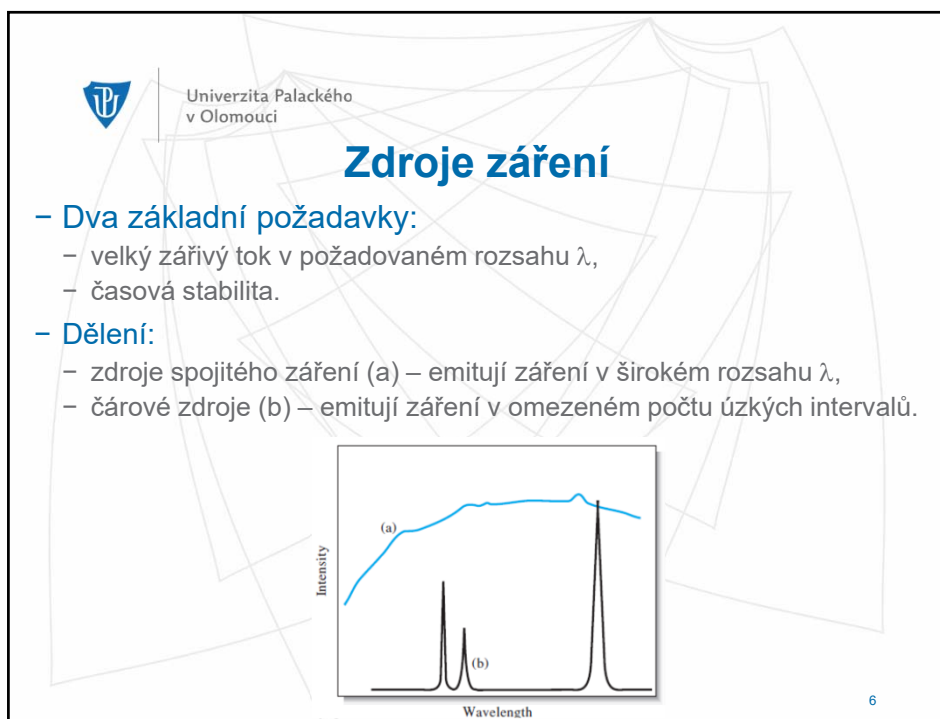
EMISNÍ SPEKTOMETR:



4



5



6


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Zdroje záření

– Zdroje spojitého záření:

Zdroj	Spektrální rozsah / nm
rentgenka	RTG oblast
deuteriová (a vodíková) výbojka	160-380
xenonová výbojka	190-1000
halogenová žárovka	240-2500
wolframová žárovka	350-2200
LED (light emitting diode) – úzký rozsah ~ 30 nm	250-900
rtuťová výbojka – vysokotlaká (8 MPa)	200-1400
Nernstův zdroj	400-20000
niklchromový drát	750-20000
globar	1200-40000

7

7


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Zdroje záření

– Zdroje čárového záření:

Zdroj	Spektrální oblast
radionuklidy	RTG, γ -záření
výbojka s dutou katodou	UV-Vis
bezelektrodová výbojka – As, Se, Te, Hg, ...	UV
rtuťová výbojka – nízkotlaká (0,1 Pa)	254 a 185 nm
LASER	UV-IR

8

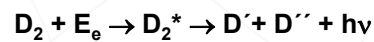
8



Univerzita Palackého
v Olomouci

Zdroje spojitého záření v UV/Vis

- **Xe výbojka**: pokrývá celý spektrální rozsah UV/Vis – využívá se v absorpčních a fotoluminiscenčních spektrometrech.
- „**Žárovky**“:
 - W: žhavený drátek na ~ 2900 K produkuje kontinuum 350-2200 nm
 - halogenová: W žárovka s přídavkem I₂, který reaguje s plynným W na WI₂ a umožňuje redepozici W na vlákno, T = 3500 K, vyšší zářivý tok, kontinuum 350-2500 nm.
- **Deuteriová výbojka**: trubice naplněná na nízký tlak D₂, elektrickým výbojem produkujeme D₂^{*}, která se štěpí na radikály a emituje záření (160-380 nm):



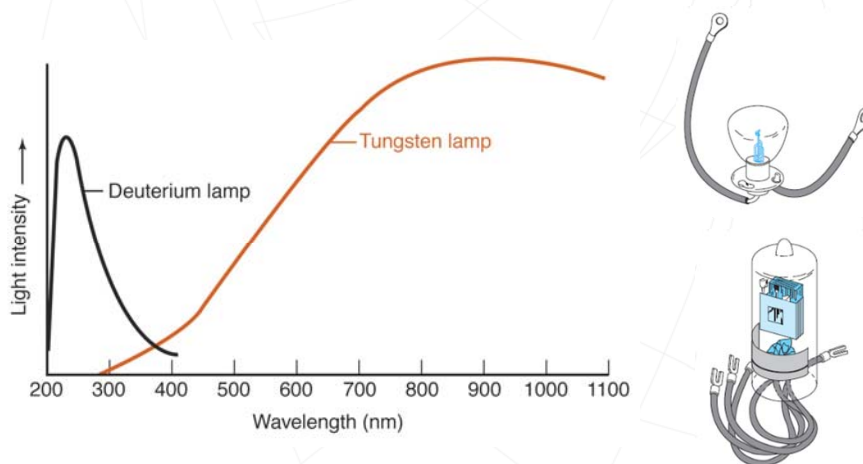
9

9



Univerzita Palackého
v Olomouci

Zdroje spojitého záření v UV/Vis



10

10

Univerzita Palackého
v Olomouci

Zdroje spojitého záření v IR

- Inertní pevné látky žhavené na vysokou teplotu:
 - globar – SiC žhavený na cca 1500 °C,
 - Nernstův zdroj – žhavený váleček z oxidů Zr a Y,
 - niklchromový drát – elektricky vyhřívaná spirála.



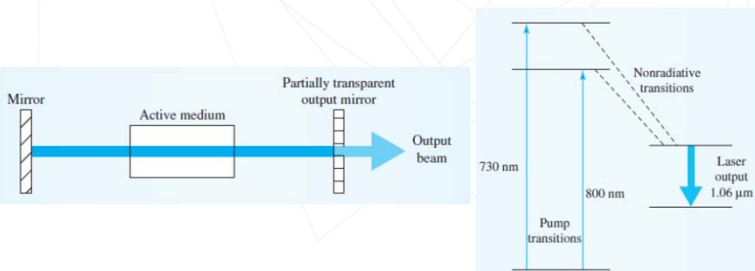
11

11

Univerzita Palackého
v Olomouci

LASER


- LASER = *light amplification by stimulated emission of radiation*
- Princip: stimulovaná emise z metastabilních hladin atomů nebo molekul v optickém rezonátoru.
- V tzv. aktivním prostředí se vytvoří populační inverze (obsazení vyšší E hladiny) procesem čerpání (= dodání E). Následně dojde k emisi monochromatického záření o vysoké intenzitě.



Nd:YAG laser:
krystal
syntetického
Y-Al granátu
dopovaný Nd^{3+}
 $\lambda = 1064 \text{ nm}$

12

12



 Univerzita Palackého
v Olomouci

Selektory vlnových délek

- RTG oblast: rozklad záření na krystalech.
- UV/Vis oblast: nutný prvek k výběru konkrétní λ , který zlepšuje citlivost a selektivitu spektrometrů:
 - monochromátor: vstupní štěrbinu, disperzní prvek, 1 výstupní štěrbinu (+ pomocná optika = zrcadla, čočky),
 - polychromátor: vstupní štěrbinu, disperzní prvek, více výstupních štěrbin (+ pomocná optika),
 - filtr – optický nebo interferenční.
- IR oblast:
 - FTIR: interferometr – spektrální informace se získává na základě konstruktivní a destruktivní interference vln v kombinaci s Fourierovou transformací (současné spektrometry, podrobnosti později v semestru),
 - disperzní přístroje: disperzní mřížka (starší typ spektrometrů).

13

13


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Vybraná uspořádání monochromátorů

(a)

$\lambda_1 > \lambda_2$

(b)

- Rozlišení: $R = \lambda(d\lambda)$ – min. vzdálenost 2 ještě rozlišených λ .
- HRANOL: rozklad záření v důsledku různého indexu lomu záření o různých λ .
- MŘÍŽKA: rozklad je důsledkem odrazu nebo difrakce (= ohyb) záření a interference odražených či ohnutých paprsků.

(a) typ Czerny-Turner s rovinnou difrakční mřížkou

(b) typ Bunsenův s hranolem

14

14

Univerzita Palackého
v Olomouci

Kyvety

- Nádobky pro měření vzorku.
- Materiál musí být propustný v dané spektrální oblasti:
 - křemenné sklo (tavený SiO_2) – UV, Vis, NIR,
 - sklo – 375-2000 nm,
 - polymerní materiály – zejména Vis,
 - krystalické (NaCl a KBr) – MIR.




15

Univerzita Palackého
v Olomouci

Difrakční mřížka

- Způsob výroby:
 - replikování matricové mřížky (vyrobené rytím diamantem do vhodného leštěného povrchu): odlévání do pryskyřice a pokovení vrypů (Al, Au, Pt),
 - holograficky: sklo pokrytém fotocitlivou vrstvou se ozařuje lasery a dochází ke vzniku vrypů.
- Počet vrypů:
 - v UV/Vis: 1200-2400 vrypů na 1 mm,
 - v IR: 30-300 vrypů na 1 mm.
- Tvar:
 - rovinná mřížka – nutná fokusace záření konkávními zrcadly,
 - konkávní mřížka – díky tvaru fokusuje záření sama bez pomocné optiky.

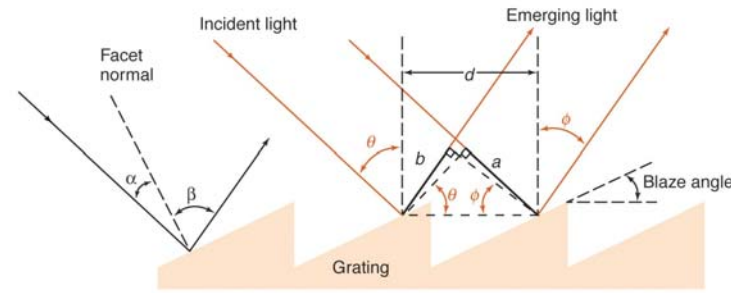
16

16

Univerzita Palackého
v Olomouci

Difrakční mřížka

- Typ *echelle* (nejrozšířenější):
 - Druhým základním typem *echelle* se nebudeme zabývat.



Rovnice mřížky: $n\lambda = d(\sin\alpha - \sin\beta)$
 n ... řád difrakce (u echelle mřížek $n = 1-3$)
 Pozn. v učebnici jiná rovnice, záření se odráží jiným směrem.

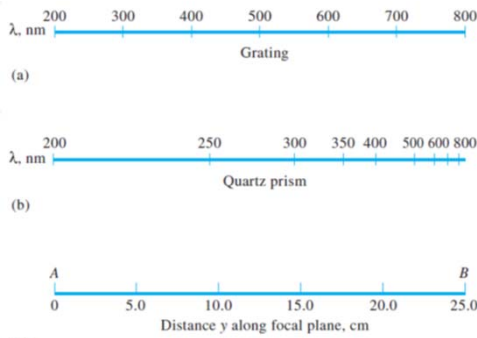
17

17

Univerzita Palackého
v Olomouci

Mřížka nebo hranol

- Mřížky jsou dnes standardem, hranoly jsou pouze u starých přístrojů.
- Výroba mřížek je dnes levnější a mají lineární disperzi vlnových délek v ohniskové vzdálenosti.



(a) Grating

(b) Quartz prism

(c) Distance y along focal plane, cm

18

18

Univerzita Palackého
v Olomouci

Nedisperzní systémy pro výběr λ

- Izolace spektrálního pásu bez disperze (rozkladu) vlnových délek s využitím např. absorpce nebo interference.
 - Interference světla znamená vzájemné ovlivňování, střetávání nebo prolínání světelných vln.
- Ve spektrometrech se používají 2 typy interferometrů:
 - **Michelsonův interferometr** – selektor vlnové délky v IR oblasti
 - **Fabryho-Perotův interferometr** – typ optického filtru, který využívá mnohonásobné interference záření na částečně propustných odrazných plochách separovaných vzduchovou vrstvou.

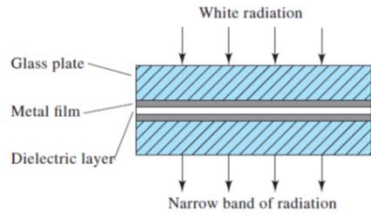


Schéma interferenčního filtru (Fabry-Perotův interferometr)

19

19

Univerzita Palackého
v Olomouci


Filtry záření

- Blokují nebo absorbují záření vlnových délek kromě vybraného pásu.
- Dva typy:
 - Interferenční filtry: propouští pás 5-20 nm s vyšším zářivým tokem v UV, Vis a IR oblasti.
 - Absorpční filtry: propouští pásy 30-250 nm s nízkým zářivým tokem, používají se pouze ve Vis oblasti. Jde o barevná skla.



20


20


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Detekce záření

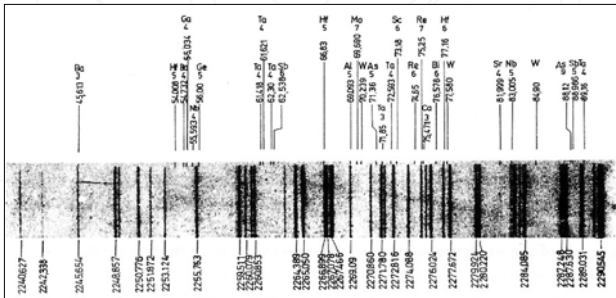
- **Detektor:** propuštěné nebo emitované záření (při emisi či fluorescenci) zaznamená a převede na měřitelnou veličinu.
- Jde o zařízení, které identifikuje nebo zaznamenává změnu nějaké veličiny, např. tlaku, teploty (IR oblast) nebo EMZ.
- Detektory ve spektroskopii:
 - fotografická detekce (dnes už historie),
 - lidské oko (sledování změny barvy či intenzity zabarvení),
 - převodník zářivého toku na elektrický proud nebo napětí.
- Detekovaná odezva se zpracovává v **procesoru signálu**, kde se elektrický signál podle potřeby zesílí a provedou se s ním potřebné operace, např. derivace či integrace.

21



 Univerzita Palackého
v Olomouci

Fotografická detekce

- Celé spektrum bylo snímáno na fotografickou desku nebo film, které bylo nutno chemickou cestou vyvolat a pak vyhodnocovat.
 - Výhody: nízká cena, simultánní záznam, trvale k dispozici.
 - Nevýhody: použitelnost pouze pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu, rozdílná citlivost pro různé λ (UV a část Vis oblasti).



22


 Univerzita Palackého
v Olomouci


Detektory záření

– Základní přehled detektorů – převodníků na elektrický signál:

- Fotoemise: dopadající foton emituje elektron
- Fotovodivost: dopadající foton excituje elektron do stavu, kdy se materiál stane vodivým

Detektor	Typ	Rozsah vlnových délek / nm
fotonka, fotonásobič	fotonový	150-1000
křemíkové polovodičové diody a plošné detektory	fotonový	190-1100
fotovodivostní detektory	fotonový	1000-50000
termočlánky a bolometry	tepelný	600-20000
plynové detektory	tepelný	600-40000
pyroelektrické detektory	tepelný	1000-20000
plynový počítač	ionizační	RTG
Scintilační	scintilační	RTG

23


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory fotonů (fotoemise)

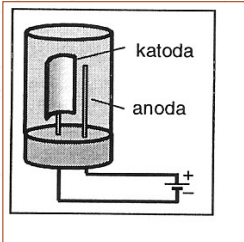
– Zahrnují: fotonky, fotonásobiče, fotodiody, polovodičové detektory a CTD.

– Princip:

- Vnější fotoelektrický jev = emise elektronu z povrchu kovu nebo polovodiče do prostoru – fotonka a fotonásobič.
- Vnitřní fotoelektrický jev = uvolněné elektrony zůstávají v materiálu jako vodivostní elektrony – fotodiody, diodová pole, CTD.

– **FOTONKA:**

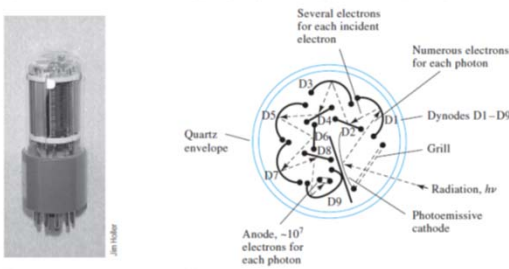
- evakuovaná nádoba,
- fotocitlivá katoda,
- anoda,
- vložené napětí,
- vzniká fotoelektrický proud.



24

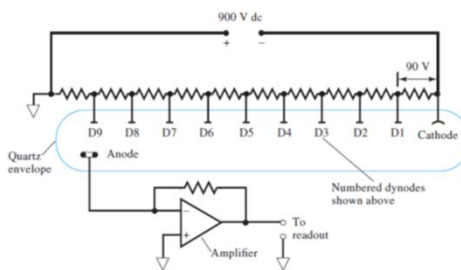
Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory fotonů: FOTONÁSOCIČ



(a) (b)

- Zesílení: z 1 fotonu 10^5 - 10^7 elektronů.
- Princip a elektrické zapojení.



900 V dc
90 V
Quartz envelope
Anode
Amplifier
To readout
Numbered dynodes shown above

25

25

Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory fotonů (fotoemise)

- Křemíkové polovodičové detektory (vnitřní fotoelektrický jev):
 - fotodiody,
 - plošné detektory s diodovým polem,
 - CTD detektory (charge transfer device).
- **FOTODIODY:**
 - spojení typů p a n polovodičů k sobě vznikne p-n přechod
 - polovodič typu n má nosiče záporného náboje, typ p nosiče kladného náboje,
 - podle zapojení do elektrického obvodu buď proud prochází, nebo ho izoluje,
 - dioda v závěrném směru je vhodným detektorem, protože dopad fotonů generuje volné nosiče nábojů v okolí p-n přechodu, což umožňuje vedení proudu.

26

26

Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory fotonů (fotoemise)

– **Křemíková fotodioda:**

(a)

pn junction
Metal contact
Wire lead
p region n region
⊕ Hole
⊖ Electron

Forward bias
Reverse bias
Depletion layer
p region n region

27

27

Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory fotonů (fotoemise)

– **Detektory s diodovým polem (diode-array detectors):**

- řádově stovky až tisíce křemíkových diod vedle sebe na mikročipu,
- snímání celého spektra jediný okamžik.

– **CTD detektory:**

- obdoba fotografického filmu – integrují signál po dopadu záření,
- pixel: 2 elektrody + izolant + polovodič typu n,
- při ozáření dopovaného Si se ukládá náboj a ten se pak „měří“.

Electrodes
SiO₂ insulator
n-doped silicon
Substrate
-5 V
-10 V
hv

Kladné náboje (vakance) vzniklé dopadem fotonu jsou sbírány v prostoru pod elektrodou se záporným potenciálem

28

28


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory pro infračervené záření

- Fotony IR záření nemají dostatečnou E pro vznik fotoelektrického jevu (nelze použít fotonásobič či fotodiody).
- **Fotovodivostní detektory (NIR a MIR):**
 - Tenká vrstva polovodivého materiálu (MCT – *mercury cadmium telluride*; nebo PbS či InSb) na nevodivé podložce v evakuované křemenné obálce.
 - Absorpcí záření dojde k excitaci e^- z valenčního pásu polovodiče do výše ležícího pásu a klesne odpor polovodiče.
- **Detektory tepelného záření (MIR a FIR):**
 - Starší přístroje:
 - termočlánky – proud vzniká, pokud jsou kovové materiály článku v prostředí o různé t,
 - bolometry – odpor vodivého elementu se mění s teplotou.
 - Současný „standard“ v FTIR – pyroelektrický detektor: krystal z pyroelektrického materiálu (DTGS – *deuterovaný triglycinsulfát*; nebo BaTiO₃) je zasazen mezi 2 elektrody a po ozáření produkuje napětí závislé na teplotě (nárůst teploty po absorpci záření je převeden na elektrický signál a zesílen).

29


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory pro infračervené záření

Transmission Spectroscopy



MCT detector



TGS detector

Choosing a detector

We offer a variety of detectors for collecting FT-IR data. Each type of detector is sensitive to a unique frequency range, allowing you to analyze a wide range of sample types.

Two types of detectors, TGS detectors and MCT detectors, are the most common. Both respond to frequencies from the middle of the infrared range.

The acronyms refer to the materials the detectors are made from. Thus, TGS (or DTGS) stands for (deuterated) triglycine sulfate and MCT refers to mercury cadmium telluride.



Bolometer's drawing
Absorber
Pillars' holes
Pinning
Leads

30

30

Univerzita Palackého v Olomouci

Absorpční spektrometry pro UV/Vis

- Kategorie podle použitého disperzního prvku:
 - nedisperzní spektrometry – filtr, interferometr (obvykle jednopaprskové),
 - disperzní spektrometry – monochromátor nebo polychromátor (jedno- i dvupaprskové),
 - multikanálové spektrometry – polychromátor a detektor s diodovým polem či CTD.

Schéma multikanálového spektrometru s diodovým polem

31

31

Univerzita Palackého v Olomouci

Uspořádání absorpčních spektrometrů

- Porovnání z hlediska: ceny, intenzity záření, stability záření

(a) jednopaprskový

(b) dvupaprskový

32

32