

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Φασματοσκοπικές Μέθοδοι

6.1 Γενικά χαρακτηριστικά της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία θα μπορούσε να ορισθεί ως η μελέτη της ύλης μέσω της αλληλεπίδρασης της με την ηλεκτρομαγνητική (H/M) ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης μπορεί να αφορούν (α) τη σύσταση, (β) τη δομή και (γ) τη δυναμική των υλικών που μελετάμε. Η τελευταία περίπτωση (μελέτη της δυναμικής) επιμερίζεται συνήθως στις υποπεριπτώσεις κατά τις οποίες μελετώνται η συλλογική δυναμική συμπεριφορά (γ1) των ιόντων ή γενικότερα των πυρήνων του υλικού, και (γ2) των ηλεκτρονίων των ατόμων που αποτελούν τη συμπυκνωμένη ύλη.

Επειδή η H/M ακτινοβολία αποτελεί το βασικό εργαλείο των φασματοσκοπικών μεθόδων, είναι σημαντικό να θυμηθούμε ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά της. Είναι γνωστό ότι οι βασικοί νόμοι που διέπουν τα H/M πεδία εκφράζονται από τις εξισώσεις του Maxwell

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (6.1) \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (6.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (6.3) \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \varepsilon_0 \quad (6.4)$$

όπου $\vec{\mathbf{E}}$, $\vec{\mathbf{B}}$, \mathbf{J} και ρ , το ηλεκτρικό, το μαγνητικό πεδίο, η πυκνότητα ρεύματος και η πυκνότητα φορτίου αντίστοιχα. Τα ε_0 και μ_0 είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα και η μαγνητική διαπερατότητα του κενού αντίστοιχα. Στην περίπτωση απουσίας πηγών, διαφορίζοντας ως προς το χρόνο τις Εξ. (6.1) και (6.2), και απαλείφοντας, εν συνεχεία, είτε το $\vec{\mathbf{E}}$ είτε το $\vec{\mathbf{B}}$, μπορεί να δείξει κανείς ότι κάθε μία από τις τρεις καρτεσιανές συνιστώσες u του $\vec{\mathbf{E}}$ καθώς και του $\vec{\mathbf{B}}$ ικανοποιούν την κυματική εξίσωση

$$\nabla^2 u = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (6.5)$$

από όπου και φαίνεται ότι η ταχύτητα των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στο κενό είναι $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{-1/2} \approx 2,9979 \times 10^8$ m/s. Συνδυάζοντας επίσης τις εξισώσεις του Maxwell, αποδεικνύεται ότι τα H/M κύματα είναι εγκάρσια κύματα, τέτοια ώστε η μαγνητική και η ηλεκτρική συνιστώσα να αποτελούν ένα δεξιόστροφο τρισσορθογώνιο σύστημα με το μοναδιαίο διάνυσμα $\hat{\mathbf{k}}$ το παράλληλο στη διεύθυνση διάδοσης, σύμφωνα με τη σχέση

$$\hat{\mathbf{k}} = \frac{\vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{B}}}{|\mathbf{E}| |\mathbf{B}|}. \quad (6.6)$$

Ο κατάλληλος, επίσης, συνδυασμός των $\vec{\mathbf{E}}$ και $\vec{\mathbf{B}}$ οδηγεί στο άνυσμα Poynting

$$\vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{\mu_0} \vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{B}}, \quad (6.7)$$

το οποίο εκφράζει τη ροή ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου, λόγω της διάδοσης του Η/Μ κύματος. Σε κάθε σημείο του χώρου, όπου υπάρχει Η/Μ ακτινοβολία, η μέση (χρονικά) πυκνότητα ενέργειας δίνεται από τη σχέση

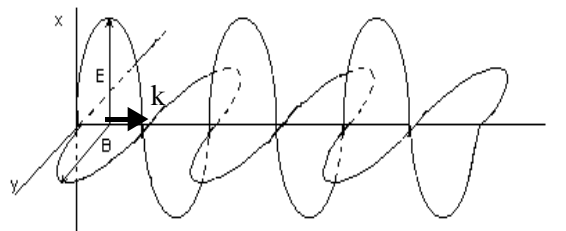
$$\langle \rho \rangle_t = \frac{1}{4} \varepsilon_0 E_0^2 = \frac{1}{4} \frac{B_0^2}{\mu_0} \quad (6.8)$$

και η ένταση του κύματος (επίσης ροή ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας και μονάδα χρόνου) υπολογίζεται ισοδύναμα από τη σχέση

$$I = (\text{πυκνότητα ενέργειας}) \times (\text{ταχύτητα κύματος}) = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 E_0^2 = \frac{1}{2} \frac{c}{\mu_0} B_0^2 \quad (6.9)$$

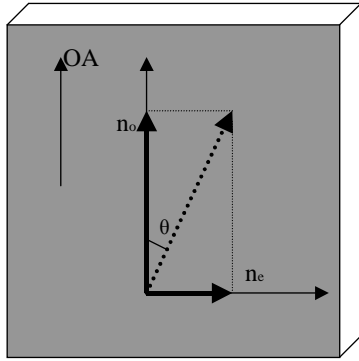
Ως εγκάρσιο, το Η/Μ κύμα χαρακτηρίζεται, εκτός από το μήκος κύματος (ή τη συχνότητά του) και από το άνυσμα πόλωσης το οποίο λαμβάνεται κατά σύμβαση παράλληλο προς το άνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου ($\hat{e} = \mathbf{E} / |\mathbf{E}|$). Η σύμβαση αυτή είναι δικαιολογημένη, με βάση το γεγονός ότι η αλληλεπίδραση της Η/Μ ακτινοβολίας με την ύλη γίνεται, στις συνηθέστερες των περιπτώσεων, πολύ εντονότερα μέσω της ηλεκτρικής παρά μέσω της μαγνητικής συνιστώσας του Η/Μ πεδίου. Συγκεκριμένα, ο λόγος Μαγνητικής προς Ηλεκτρική πυκνότητα ενέργειας, προκειμένου φορτίο Q που κινείται με ταχύτητα v να αλληλεπιδρά εξίσου ισχυρά με τα δύο πεδία, είναι $(v/c)^2$. Σε ένα Η/Μ κύμα αποδίδεται, ανάλογα με τη χρονική εξέλιξη του ανύσματος του πλάτους της ηλεκτρικής του συνιστώσας, ένα από τα παρακάτω χαρακτηριστικά πόλωσης:

(α) **Γραμμική πόλωση** έχουμε όταν το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου διατηρεί σταθερό μέτρο και διεύθυνση συναρτήσει του χρόνου (Σχ. 6.1).



Σχ. 6.1. Γραμμικά πολωμένο φως

Όταν γραμμικά πολωμένο Η/Μ κύμα έντασης I_0 προσπίπτει σε οπτικά στοιχεία που είναι γνωστά ως *πολωτές*, με το επίπεδο πόλωσης να σχηματίζει γωνία θ με το αντίστοιχο χαρακτηριστικό επίπεδο P των πολωτών, η μεν κάθετη στο P συνιστώσα του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου απορροφάται, ενώ η παράλληλη διέρχεται, με αποτέλεσμα η διερχόμενη ένταση να είναι $I(\theta) = I_0 \cos^2 \theta$ (νόμος του Malus). Οι πολωτές μπορεί να είναι κατασκευασμένοι από διπλοθλαστικά υλικά ή από τα γνωστά φύλλα *polaroid*. Τα διπλοθλαστικά ($\Delta\theta$) υλικά είναι κρυσταλλικά υλικά χαμηλής (μη κυβικής) συμμετρίας. Κόβονται συνήθως σε μορφή πλακιδίων τα οποία χαρακτηρίζονται από μία διεύθυνση γνωστή ως *οπτικό άξονα* (OA). Γραμμικά πολωμένο φως το οποίο εισέρχεται σε $\Delta\theta$ πλακίδιο, κάθετα στον οπτικό άξονα και πολωμένο σε γωνία θ ως προς αυτόν, αναλύεται σε δύο συνιστώσες (Σχ. 6.2).



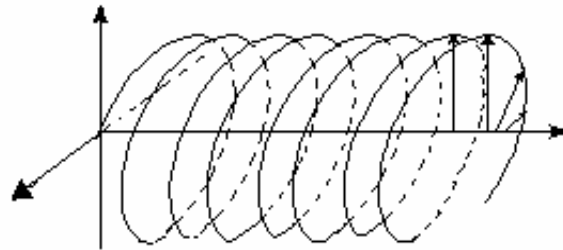
Σχ. 6.2. Διπλοθλαστικό πλακίδιο

Η παράλληλη στον OA συνιστώσα οδεύει με δείκτη διάθλασης n_o (o = ordinary) ενώ η κάθετη στον OA συνιστώσα οδεύει με δείκτη διάθλασης n_e (e = extra-ordinary) (και αντίστοιχες ταχύτητες). Αν το $\Delta\Theta$ πλακίδιο έχει πάχος d , οι δύο συνιστώσες συναντώνται στην έξοδο με διαφορά φάσης $\Delta\phi = 2\pi d(n_o - n_e)/\lambda$, όπου λ το μήκος κύματος του φωτός. Αν η διαφορά φάσης είναι π (ή $\pi/2$) τότε το $\Delta\Theta$ πλακίδιο είναι γνωστό ως $\lambda/2$ (ή $\lambda/4$) αντίστοιχα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, αν το προσπίπτον έχει γραμμική πόλωση προσανατολισμένη σε 45° ως προς τον OA, το

εξερχόμενο κύμα είναι πολωμένο γραμμικά με πόλωση κάθετη σε εκείνη του εισερχόμενου ($\lambda/2$), ή κυκλικά πολωμένο ($\lambda/4$) (βλ. παρακάτω).

(β) Κυκλική πόλωση έχουμε όταν το άνυσμα πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου διατηρεί το μέτρο του αλλά περιστρέφεται σε επίπεδο κάθετο στο κυματόνυσμα \hat{k} με γωνιακή συχνότητα $\omega = 2\pi\nu$,

(β) Ελλειπτική πόλωση έχουμε όταν το άνυσμα πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου περιστρέφεται, σε επίπεδο κάθετο στο κυματόνυσμα \hat{k} , διαγράφοντας έλλειψη με γωνιακή συχνότητα $\omega = 2\pi\nu$.

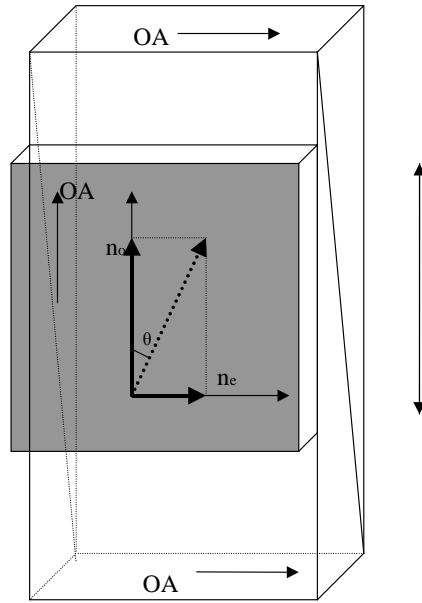


Σχ. 6.3. Ελλειπτικά πολωμένο φως.

Το ελλειπτικά πολωμένο Η/Μ κύμα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο συνιστώσες κάθετες μεταξύ τους, με διαφορετικά πλάτη και μη μηδενική διαφορά φάσης:

$$\mathbf{E}(z, t) = I E_1 e^{i(\omega t - kz)} + j E_2 e^{i(\omega t - kz + \Delta\phi)}$$

Η μελέτη του ελλειπτικά πολωμένου φωτός μπορεί να γίνει με τη βοήθεια ενός πολωτή και ενός οπτικού στοιχείου γνωστού ως *αντισταθμιστής*. Ο αντισταθμιστής αποτελείται από δύο επάλληλα $\Delta\Theta$ πλακίδια με οπτικούς άξονες κάθετους μεταξύ τους και κάθετους στη διεύθυνση διάδοσης. Το ένα από τα δύο πλακίδια έχει τη μορφή διπλής σφήνας, ώστε να είναι δυνατή η μεταβολή του πάχους του. Με κατάλληλη επιλογή πάχους για τον συνδυασμό των δύο σφηνοειδών πλακιδίων είναι δυνατόν να επιτευχθεί η αντιστάθμιση της διαφοράς φάσης μεταξύ των δύο συνιστωσών ενός ελλειπτικά πολωμένου Η/Μ κύματος, οπότε με έναν πολωτή μπορούμε να προσδιορίσουμε τον λόγο των πλατών των δύο συνιστωσών.



Σχ. 6.4. Αντισταθμιστής.

(δ) **Τυχαία πόλωση** έχουμε όταν το ηλεκτρικό πεδίο λαμβάνει, συναρτήσει του χρόνου, τυχαίο προσανατολισμό, σε επίπεδο κάθετο στο κυματόνυσμα $\hat{\mathbf{k}}$, διατηρώντας σταθερό το μέτρο του.

Στις φασματοσκοπικές εφαρμογές ενδιαφέρουν παρουσιάζουν οι τρεις πρώτες περιπτώσεις πόλωσης, είτε άμεσα (ελλειψομετρία) είτε έμμεσα, κατά τη χρήση κανόνων επιλογής (ατομική - μοριακή φασματοσκοπία, φασματοσκοπία υπερύθρου - Raman).

Σύμφωνα με όλα τα ανωτέρω, η έκφραση ενός επίπεδου μονοχρωματικού κύματος (κυκλικής συχνότητας $\omega = 2\pi\nu$), που διαδίδεται κατά μήκος του κυματόνυσματος $\hat{\mathbf{k}}$, γράφεται, ως προς την ηλεκτρική του συνιστώσα, με τις ισοδύναμες μορφές

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (6.10)$$

όπου το *κυματόνυσμα διάδοσης* \vec{k} , έχει μέτρο $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, με λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας το οποίο συνδέεται με την αντίστοιχη συχνότητα ν μέσω της σχέσης $c = \lambda\nu$.

Στη φασματοσκοπία, τα μήκη κύματος εκφράζονται σε διάφορες μονάδες έτσι ώστε, σε κάθε συγκεκριμένη περιοχή, να μη χρειάζονται μεγάλες δυνάμεις του 10. Στα *μικροκύματα*, για παράδειγμα, το λ εκφράζεται σε cm ή mm, ενώ στο *υπέρυθρο* (IR = Infra-red) εκφράζεται σε μικρόμετρα ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$). Στην περιοχή του ορατού (VIS = Visible) και του *υπεριώδους* (UV = Ultra-Violet), το μήκος κύματος εξακολουθεί να εκφράζεται συχνά σε Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10 \text{ nm}$), παρότι η σωστή μονάδα (στο SI) είναι, γι' αυτήν την περιοχή, το νανόμετρο ($1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$). Συνηθίζεται, επίσης, στη φασματοσκοπία, η συχνότητα της Η/Μ ακτινοβολίας να εκφράζεται σε *κυματαριθμούς*. Αυτή η *φασματοσκοπική συχνότητα*, $\bar{\nu}$, ορίζεται τυπικά ως το αντίστροφο του μήκους κύματος (εκφρασμένου σε cm): $\bar{\nu} = 1/\lambda [\text{cm}^{-1}]$, και εκφράζει τον αριθμό των κυμάτων της ακτινοβολίας που περιλαμβάνονται σε μήκος ενός εκατοστού. Η συμβατική συχνότητα ν και η φασματοσκοπική συχνότητα $\bar{\nu}$ συνδέονται μέσω της ταχύτητας του φωτός στο κενό: $\nu = c\bar{\nu}$, και μετρούνται βέβαια σε μονάδες Hz και cm^{-1} αντίστοιχα.

Οι ανωτέρω σχέσεις αποτελούν μία αφαίρεση και, στο βαθμό που τα \mathbf{J} και ρ δεν δηλώνουν κάποια συγκεκριμένα υλικά σώματα, αναφέρονται συνήθως ως εξισώσεις του Maxwell παρουσία φορτίων και ρευμάτων “στο κενό”. Η περίπτωση που ενδιαφέρει τις μεθόδους φασματοσκοπίας και σκέδασης αφορά τη συμπεριφορά της Η/Μ ακτινοβολίας παρουσία της ύλης και κατά την αλληλεπίδραση μαζί της. Σε αυτήν την περίπτωση, οι εξισώσεις εκφράζονται ως προς τα πεδία $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$ και $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$, όπου $\epsilon = \epsilon(\nu)$ και $\mu = \mu(\nu)$, η ηλεκτρική επιδεκτικότητα και η μαγνητική διαπερατότητα, αντίστοιχα, των υλικών. Τα μεγέθη αυτά είναι συναρτήσεις της συχνότητας της Η/Μ ακτινοβολίας και αποτελούν ένα μέτρο της απόκρισης των υλικών σε, εξωτερικώς επιβαλλόμενα, ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία αντίστοιχα. Η εξάρτηση των συναρτήσεων αυτών από τη συχνότητα είναι συνέπεια της ύπαρξης εσωτερικών διεγέρσεων των υλικών με χαρακτηριστικές ιδιοσυχνότητες.

Η κλασική εικόνα της Η/Μ ακτινοβολίας, που περιγράφεται πολύ συνοπτικά στις προηγούμενες παραγράφους, αντιστοιχεί σε μία συμπεριφορά με κυματικά χαρακτηριστικά. Ήδη όμως από το τέλος του 19ου αιώνα είχε διαπιστωθεί ότι η εικόνα αυτή δεν μπορούσε να συμβιβαστεί με ορισμένα πειραματικά αποτελέσματα όπως η φασματική κατανομή της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος και το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Από τις αρχές του 20ού αιώνα, με τις εργασίες του Max Planck και του Einstein, εισάγεται η ιδέα της κβάντωσης της ενέργειας του Η/Μ πεδίου. Η ιδέα αυτή γενικεύεται, με την Κβαντική Μηχανική, και στα ενεργειακά φάσματα των υλικών συστημάτων.

Όσον αφορά την Η/Μ ακτινοβολία, η κβάντωση δηλώνει ότι η ενέργεια του Η/Μ πεδίου δεν διαδίδεται με τη μορφή ενός συνεχούς κύματος, αλλά μάλλον με τη μορφή ενός κυματοπακέτου. Το κυματοπακέτο αυτό έχει και χαρακτηριστικά οιονείσωματιδίου (ψευδοσωματιδίου) το οποίο ονομάζεται *φωτόνιο*. Κάθε φωτόνιο είναι φορέας μιας ποσότητας ενέργειας E και, ως κυματο-ομάδα πεπερασμένη στο χρόνο (και στο χώρο) χαρακτηρίζεται και από μία μέση συχνότητα ν . Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται με τη σχέση

$$E = h\nu, \quad (6.11)$$

όπου h η σταθερά του Planck, της οποίας η τιμή σε διάφορες μονάδες είναι

$$\begin{aligned} h &= 6,6262 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s} \quad (\text{ή } \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \\ &= 4,1357 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}. \end{aligned}$$

Σχετικά με τα (σταθερά) υλικά συστήματα, η Κβαντομηχανική αποδεικνύει (σε συμφωνία με το πείραμα) ότι δεν μπορούν να καταλάβουν οποιαδήποτε ενέργεια. Οι ενεργειακές στάθμες των υλικών συστημάτων (ανεξάρτητα της ενεργειακής κλίμακας) είναι διάκριτες και χαρακτηρίζονται από κατάλληλους κβαντικούς αριθμούς. Όταν ένα υλικό σύστημα μεταπίπτει από μία κατάσταση με ενέργεια E_m σε μία άλλη με ενέργεια $E_n < E_m$, τότε εκπέμπει ένα φωτόνιο συχνότητας ν , τέτοιας ώστε να ικανοποιείται η σχέση $E_m - E_n = h\nu$. Το αντίθετο συμβαίνει όταν ένα φωτόνιο, κατάλληλης μέσης συχνότητας, απορροφούμενο από ένα σύστημα το διεγείρει από μία κατάσταση ενέργειας E_n σε μία άλλη με ενέργεια E_m . Μία ακόμη μονάδα ενέργειας η οποία χρησιμοποιείται αρκετά συχνά σε φασματοσκοπικές εφαρμογές είναι το *ηλεκτρονιοβόλτ* (eV). Ενέργεια ίση με 1 eV αντιστοιχεί με την κινητική ενέργεια που αποκτά ένα ηλεκτρόνιο που ξεκινά από την ηρεμία και επιταχύνεται από μία διαφορά δυναμικού ίση με 1 volt. Ο μετασχηματισμός από μm σε eV γίνεται μέσω της σχέσης $E\lambda = 1239,85 \text{ eV}\cdot\text{nm}$. Είναι επίσης χρήσιμο, μερικές φορές, να υπολογίζει κανείς το

θερμικό ισοδύναμο μιας ενέργειας, με τη μορφή της θερμοκρασίας που απαιτείται προκειμένου να επιτύχει κανείς την αντίστοιχη ενεργειακή διεγερση, μέσω της σχέσης $E = k_B T$, όπου

$$\begin{aligned}k_B &= 1,3807 \times 10^{-16} \text{ erg/K} \quad (\text{ή } \times 10^{-23} \text{ J/K}) \\ &= 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}\end{aligned}$$

είναι η σταθερά του Boltzmann.

Όπως μπορεί κανείς να συμπεράνει από τα ανωτέρω, οι διάφορες περιοχές του φάσματος της Η/Μ ακτινοβολίας μπορούν, μέσω της ενέργειας των αντιστοιχών φωτονίων, να συσχετισθούν με διεγέρσεις διαφορετικού ενεργειακού περιεχομένου. Στον Πίνακα 6.1 φαίνονται οι διάφορες ενεργειακές περιοχές σε μονάδες ενέργειας, συχνότητας, μήκους κύματος, καθώς και οι αντίστοιχες διεγέρσεις. Εκτός από τις φασματοσκοπικές μεθόδους που αναφέρονται στην τρίτη σειρά του Πίνακα 6.1, και συγκεκριμένα για τη μελέτη των περιστροφικών και των ταλαντωτικών διεγέρσεων των μορίων αλλά και των κρυστάλλων, χρησιμοποιείται ευρέως και η φασματοσκοπία Raman. Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος σκέδασης με την οποία διεγέρσεις της περιοχής του υπερύθρου μελετώνται με τεχνικές της φασματοσκοπίας ορατού. Ο διαχωρισμός των διαφόρων ενεργειακών περιοχών του Πίνακα 6.1 δεν είναι αυστηρός, αλλά τα όριά τους είναι προσδιορισμένα ως προς την τάξη μεγέθους.

Πίνακας 6.1.

Χαρακτηριστικές περιοχές του Η/Μ φάσματος (σε διαφορετικές μονάδες), και αντίστοιχες ενεργειακές διεγέρσεις στα υλικά.

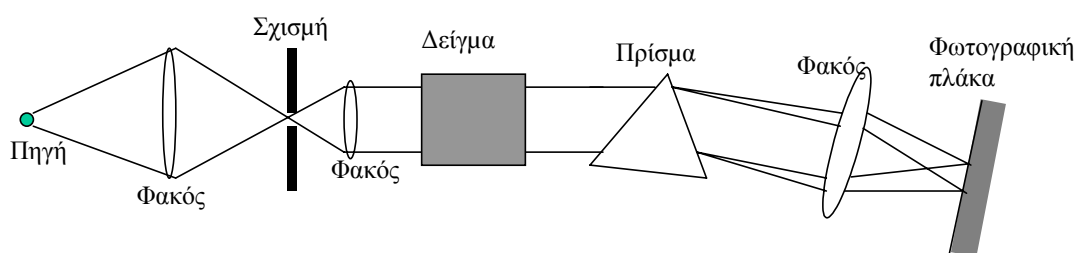
	Μεταβολή του προσανατολισμού του σπιν		Περιστροφή των μορίων	Ενδομοριακές ταλαντώσεις των ατόμων	Μεταβολή της ενεργειακής κατάστασης των ηλεκτρονίων των μορίων		Μεταβολή της ενεργειακής κατάστασης των πυρήνων
	Πυρηνικό σπιν	Ηλεκτρονικό σπιν			Εξωτερικά ηλεκτρόνια	Εσωτερικά ηλεκτρόνια	
	N M R	E S R			Μικροκύματα	Υπέρυθρο	
$1/\lambda$ (cm^{-1})	0,001	0,01	1	100	10^4	10^6	10^8
λ	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1 μm	10 nm	100 pm
ν (Hz)	3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	3×10^{18}
(J/mol)	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	10^9
E (eV)	$1,24 \times 10^{-8}$	$1,24 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-2}$	1,24	$1,24 \times 10^2$	$1,24 \times 10^4$

6.2 Φασματομέτρα

6.2.1 Γενική περιγραφή των φασματοσκοπικών διατάξεων

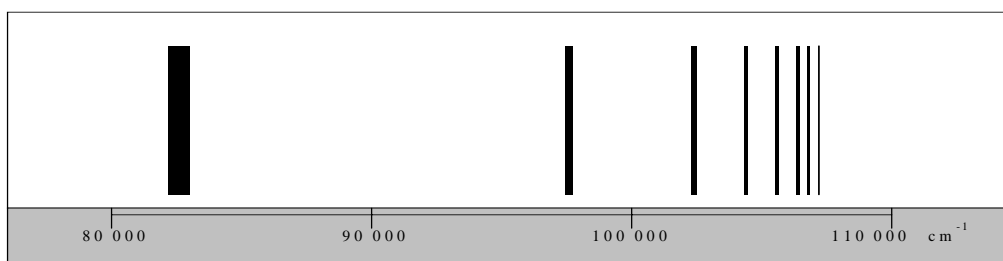
Φαινόμενα συμβολής από πολυχρωματικό φως, είχαν παρατηρηθεί ήδη από το πρώτο τέταρτο του 17ου αιώνα, ανεξάρτητα, από τους R. Boyle και R. Hooke. Την πρώτη παρατήρηση της ανάλυσης του λευκού φωτός σε επιμέρους χρωματικές συνιστώσες, κάθε μία από τις οποίες χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες ιδιότητες διάθλασης, έκανε στα 1666 ο I. Newton, χρησιμοποιώντας ως στοιχείο διασποράς ένα πρίσμα. Το πρίσμα απετέλεσε και το βασικό στοιχείο ανάλυσης στις πρώτες φασματοσκοπικές διατάξεις, όταν η φασματοσκοπία άρχισε να αναπτύσσεται όχι πλέον ως η μελέτη των χαρακτηριστικών του φωτός καθ' αυτού, αλλά ως η μελέτη της σχέσης του φωτός με τις πηγές που το εκπέμπουν ή και με τα υλικά με τα οποία αλληλεπιδρά.

Μία τυπική Φασματοσκοπική διάταξη λοιπόν αποτελείται από μία πηγή φωτός, κάποια οπτικά ελέγχου και εστίασης της φωτεινής δέσμης (συνδυασμός φακών και σχισμής), τον χώρο όπου τοποθετείται το προς μελέτη δείγμα, ένα στοιχείο ανάλυσης (πρίσμα) του (διαδιδόμενου, ανακλώμενου ή σκεδαζόμενου) από το δείγμα φωτός, κάποια οπτικά συλλογής του αναλυόμενου φωτός (φακός) και ένα σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής της κατανομής έντασης του φωτός (φωτογραφική πλάκα) στα διάφορα μήκη κύματος.



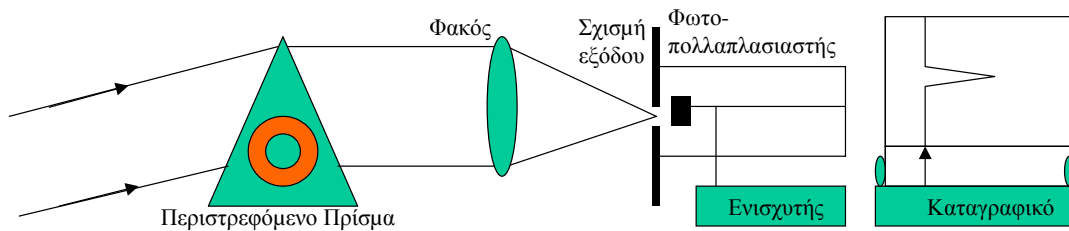
Σχήμα 6.1. Τυπική φασματοσκοπική διάταξη

Στην περίπτωση που ο χώρος του δείγματος είναι κενός, τότε στη φωτογραφική πλάκα καταγράφεται μία λίγο-πολύ συνεχής αμαύρωση η οποία αναπαριστά την κατανομή έντασης του φωτός της πηγής. Αν στον χώρο του δείγματος τοποθετηθεί ένα υλικό το οποίο έχει ένα ορισμένο διάγραμμα διάκριτων ενεργειακών καταστάσεων $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$, τότε στο φάσμα παρουσιάζονται οι γραμμές απορρόφησης του υλικού, που αντιστοιχούν στις συχνότητες $\nu_{ij} = (E_i - E_j)/h$.



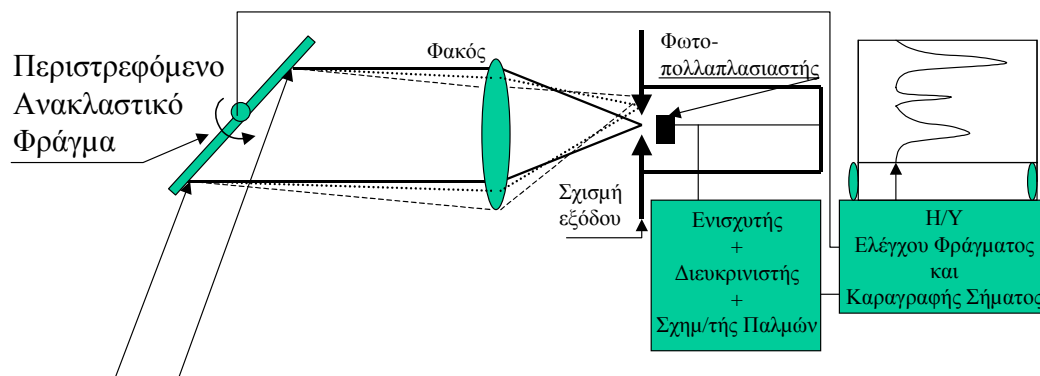
Σχήμα 6.2. Τυπική εμφάνιση φάσματος απορρόφησης ατομικού υδρογόνου, καταγραμμένου σε φωτογραφική πλάκα.

Σε μία ενδιάμεση γενιά φασματομέτρων, η φωτογραφική πλάκα αντικαθίσταται, ως μέσον ανίχνευσης και καταγραφής, από έναν ανιχνευτή και ένα καταγραφικό, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα περιστροφής του στοιχείου ανάλυσης. Σε αυτήν την περίπτωση, πριν τον ανιχνευτή υπάρχει μία δεύτερη σχισμή (συνήθως ίδιου πλάτους με τη σχισμή εισόδου). Το σύνολο των οπτικών που παρεμβάλλονται μεταξύ των δύο σχισμών απεικονίζουν το είδωλο της σχισμής εισόδου στη σχισμή εξόδου της διάταξης. Το πλάτος των δύο σχισμών επιλέγεται ως αποτέλεσμα συγκερασμού δύο απαιτήσεων, της υψηλής διακριτικής ικανότητας (μικρό πλάτος) και του ικανοποιητικού λόγου Σήμα/Θόρυβος (μεγάλο πλάτος).



Σχήμα 6.3. Σχηματικό διάγραμμα φασματοσκοπικής διάταξης με φωτοπολλαπλασιαστή και καταγραφικό, σε συνδυασμό με περιστρεφόμενο στοιχείο ανάλυσης (πρίσμα).

Για αποτελεσματικότερη ανάλυση του φωτός, χρησιμοποιείται στη θέση του πρίσματος φράγμα ανάκλασης, ενώ, στη σύγχρονη εκδοχή, το καταγραφικό αντικαθίσταται από έναν υπολογιστή ο οποίος συνδυάζει μία μονάδα ελέγχου της περιστροφής του φράγματος και μία μονάδα απαρίθμησης και καταγραφής των παλμών του φωτοπολλαπλασιαστή, οπότε το αντίστοιχο σχηματικό διάγραμμα είναι όπως φαίνεται στο Σχ. 6.4.



Σχήμα 6.4. Σχηματικό διάγραμμα φασματομέτρου με περιστρεφόμενο φράγμα ανάκλασης, ελεγχόμενο από υπολογιστή, ο οποίος καταγράφει ταυτόχρονα και την ανιχνευόμενη ένταση.

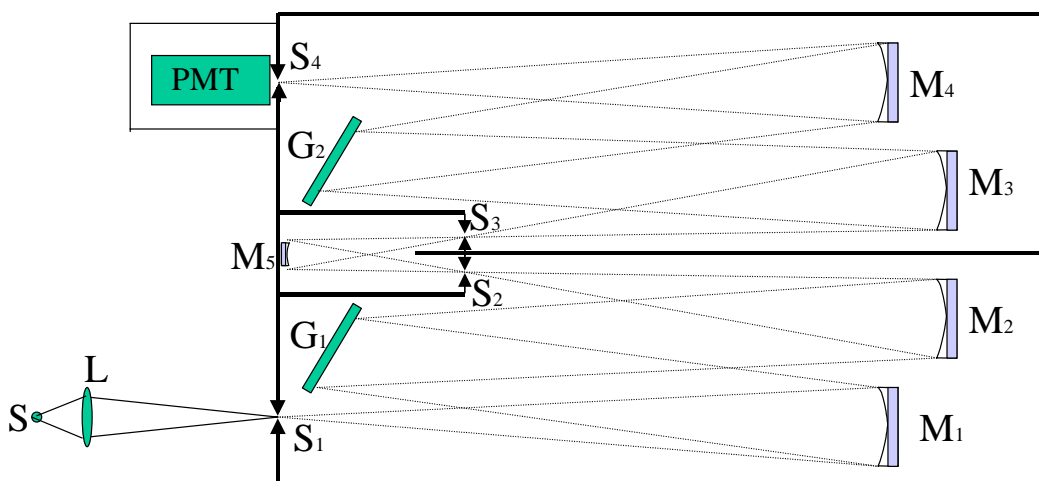
Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 εμφανίζεται στην αγορά μία νέα γενιά ανιχνευτών, που βασίζεται στην τεχνολογία των ημιαγωγών και των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Οι ανιχνευτές αυτοί λειτουργούν ως μία διάταξη πολλών “σημειακών” ανιχνευτών (με πυκνότητα της τάξης του 10^3 /ίντσα) η οποία λειτουργεί ως μία νέα φωτογραφική πλάκα τοποθετημένη ακριβώς πίσω από την ανοιχτή σχισμή εξόδου. Σ’ αυτήν την περίπτωση, η καταγραφή μίας ολόκληρης φασματικής περιοχής γίνεται ταυτόχρονα, και η περιστροφή των στοιχείων ανάλυσης γίνεται μόνο για την αλλαγή της φασματικής περιοχής.

Μία άλλη διάταξη με ευρεία χρήση στη φασματοσκοπία υπερύθρου είναι το φασματόμετρο υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμών Fourier, στο οποίο το στοιχείο ανάλυσης είναι ένα συμβολόμετρο Michelson.

Τα φασματόμετρα που χρησιμοποιούνται στις διάφορες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Στη συνέχεια θα περιγράψουμε ένα φασματόμετρο που χρησιμοποιείται για μετρήσεις στην περιοχή του ορατού φάσματος.

6.2.2 Το διπλό φασματόμετρο Czerny - Turner

Ένα διπλό φασματόμετρο Czerny – Turner είναι, όπως φανερώνει και το όνομά του, ένα συνδυασμός δύο φασματομέτρων εν σειρά, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται αφενός υψηλή διακριτική ισχύς και αφετέρου ικανοποιητική αποκοπή ακτινοβολίας υποβάθρου. Στο Σχ. 6.5 φαίνεται ένα τέτοιο διπλό φασματόμετρο.

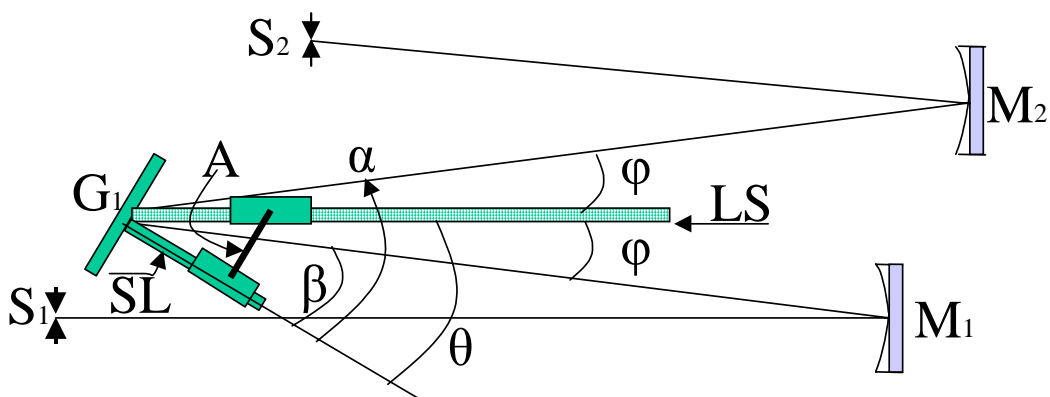


Σχήμα 6.5. Διπλό Φασματόμετρο τύπου Czerny-Turner

Το προς ανάλυση φως συλλέγεται από μία φωτεινή πηγή S (source) με τη βοήθεια φακού L (lens) και οδηγείται στο φασματόμετρο μέσω της πρώτης σχισμής ή σχισμής εισόδου S_1 (slit). Η εισερχόμενη δέσμη είναι συγκλίνουσα μέχρι τη σχισμή εισόδου, και γίνεται αποκλίνουσα αμέσως μετά την είσοδό της στο φασματόμετρο. Η αποκλίνουσα δέσμη προσπίπτει σε ένα κοίλο κάτοπτρο M_1 (mirror), το οποίο βρίσκεται σε απόσταση από τη σχισμή S_1 , ίση με την εστιακή του απόσταση, με αποτέλεσμα η αποκλίνουσα δέσμη να μεταβάλλεται σε μία παράλληλη δέσμη. Η παράλληλη αυτή δέσμη προσπίπτει στο πρώτο φράγμα G_1 (grating), αναλυόμενη, κατ’ αυτόν τον τρόπο, σε παράλληλες

δέσμες διαφορετικών μηκών κύματος. Ανάλογα με τον προσανατολισμό του φράγματος, μία από όλες αυτές τις χρωματικές συνιστώσες προσπίπτει στο επόμενο κοίλο κάτοπτρο M_2 . Το κάτοπτρο αυτό εστιάζει τη «μονοχρωματική» δέσμη στη σχισμή S_2 , η οποία θα αποτελούσε και τη σχισμή εξόδου στην περίπτωση ενός απλού φασματομέτρου Czerny-Turner. Στη συγκεκριμένη διάταξη διπλού φασματομέτρου, η σχισμή αυτή αποτελεί, μαζί με την επόμενη σχισμή S_3 , τις ενδιάμεσες σχισμές μέσω των οποίων γίνεται, με τη βοήθεια του ενδιάμεσου κατόπτρου M_3 , η ζεύξη των δύο φασματομέτρων Czerny-Turner. Στη συνέχεια, η ήδη μία φορά αναλυμένη δέσμη αναλύεται για άλλη μία φορά με μία αντίστοιχη διαδρομή και οδηγείται στον φωτοπολλαπλασιαστή PMT (Photo-Multiplier-Tube) μέσω της σχισμής εξόδου S_4 . Η επίπτωση του εύρους των σχισμών στο συνολικό φάσμα είναι διαφορετική, ανά δύο. Το εύρος των σχισμών εισόδου (S_1) και εξόδου (S_2) ορίζουν τη διακριτική ικανότητα του οργάνου, ενώ των αντιστοίχων ενδιάμεσων σχισμών (S_2, S_3) καθορίζουν τον βαθμό αποκοπής του παρασιτικού φωτός, το οποίο εμφανίζεται ως υποβάθρο σε ολόκληρο το φάσμα και το επιβαρύνει με τον αντίστοιχο θόρυβο υποβάθρου. Η επιλογή εύρους για τις σχισμές S_1 και S_4 είναι αποτέλεσμα συμβιβασμού ανάμεσα στις απαιτήσεις υψηλής διακριτικής ικανότητας (μικρό εύρος σχισμών) και ικανοποιητικής έντασης διερχόμενου φωτός (μεγάλο εύρος σχισμών). Για ένα φασματόμετρο όπως το εικονιζόμενο, το οποίο λειτουργεί με φράγματα 1800 γρ/mm, ένα εύρος σχισμών 100 μm για τις S_1 και S_4 ισοδυναμεί με μία φασματική ζώνη εύρους $1,25 \text{ cm}^{-1}$, στην περιοχή του πράσινου ($\approx 500 \text{ nm}$), ή $\approx 0,03 \text{ nm}$. Οι δύο ενδιάμεσες σχισμές πρέπει να έχουν εύρος αυξημένο κατά 20 % ως προς τις S_1 και S_4 .

Μία λεπτομερέστερη περιγραφή της γεωμετρίας περίθλασης και των χαρακτηριστικών κίνησης του ενός φράγματος φαίνονται στο Σχ. 6.6.



Σχήμα 6.6. Ο μηχανισμός κίνησης φραγμάτων ημιτονικής οδήγησης.

Ο κοχλίας οδήγησης (LS = lead screw) έχει σταθερό προσανατολισμό ως προς το φασματόμετρο, ενώ η ράβδος ολίσθησης (SL = slide) είναι σταθερά συνδεδεμένη κάθετα στο φράγμα. Επί των δύο αυτών οδηγών κινούνται τα δύο κυλινδρικά δακτυλίδια του σχήματος, τα οποία συνδέονται με τον βραχίονα σταθερού μήκους A. Ο βραχίονας A είναι αρθρωτά συνδεδεμένος με το κυλινδρικό δακτυλίδι του κοχλία οδήγησης και κάθετα συνδεδεμένος σταθερά με το κυλινδρικό δακτυλίδι της ράβδου ολίσθησης. Ο μηχανισμός αυτός αναφέρεται ως *μηχανισμός ημιτονικής οδήγησης* και

έχει το χαρακτηριστικό ότι το βήμα του κοχλία οδήγησης είναι γραμμικά συνδεδεμένο με τη συχνότητα ενισχυτικής συμβολής στην κατεύθυνση της σχισμής S_2 . Η συνθήκη m -στής τάξης ενισχυτικής περίθλασης δίνεται από τη σχέση:

$$m\lambda = D (\sin\alpha + \sin\beta) = 2D \sin\theta \cos\varphi, \quad (6.12)$$

όπου λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Η διακριτική ικανότητα ενός τέτοιου φράγματος δίδεται από τη σχέση

$$R \equiv \lambda/\Delta\lambda \equiv v/\Delta v = 2(W/\lambda) \sin\theta \cos\varphi = mN, \quad (6.13)$$

όπου, W το ενεργό πλάτος του φράγματος, και N ο συνολικός αριθμός των χαραγών του φράγματος, στην περιοχή του ενεργού πλάτους.