

Tartu Ülikool  
Füüsika Instituut

Valter Kiisk

# SPEKTROSKOPIA

Loengukonspekt kursusele LTFY.01.014

Viimati täiendatud: 12. september 2023. a.

# SISUKORD

## Spektroskoopia üldmõisteid

### 1 Sissejuhatus

1.1 Spektroskoopia olemus . . . . .	4	4.4 Luminestsentsi kvantsaagis, kustumisaeg ja temperatuur . . . . .	37
1.2 Spektroskoopia rakendused . . . . .	5	4.5 Luminestsentsi mõõtmine . . . . .	38

### 2 Elektromagnetkiirgus

2.1 Elektromagnetkiirguse klassikaline teoria . . . . .	8	5 Spektrijoonte kuju ja laius . . . . .	40
2.2 Kiirguse kvantteooria . . . . .	14	5.1 Spektrijoone karakteristikud . . . . .	40
2.3 Spektraalmuutujad . . . . .	18	5.2 Põhilised mudelprofiilid . . . . .	42
2.4 Elektromagnetlainete skaala . . . . .	18	5.3 Spektrijoonte laienemise mehhanismid . . . . .	42
2.5 Kiirguse spekter ja selle mõõtmine . . . . .	20	5.4 Spektri mittehomogeenne laienemine tahkises ja selle rakendused . . . . .	46

### 3 Kiirguse neeldumine ja hajumine

## Spektraalkarakteristika ja aine ehitus

3.1 Valguse levimise mehhanism optiliselt homogeenses keskkonnas . . . . .	23
3.2 Neeldumiskoeffsient. Bouguer'-Lamberti seadus. . . . .	24
3.3 Neeldumisristlõige. Beeri seadus. . . . .	25
3.4 Läbilaskvustegur ja optiline tihedus . . . . .	26
3.5 Neeldumisspektroskoopia kui kvantitatiivse keemilise analüüsmeetod	28
3.6 Valguse hajumine . . . . .	28
3.7 Neeldumise mõõtmine . . . . .	30

### 6 Atomispektroskoopia

6.1 Ühe-elektronilised (vesinikusarnased) aatomid . . . . .	49
6.2 Mitme-elektronilised aatomid . . . . .	54
6.3 Spektrijoonte intensiivsused . . . . .	58
6.4 Atomispektroskoopia eksperimentaalsest teostuses . . . . .	63

### 7 Molekulispektroskoopia

7.1 Molekuli elektronseisundid . . . . .	64
7.2 Infrapunaspektroskoopia . . . . .	65
7.3 Kombinatsioonhajumine . . . . .	69
7.4 Raman- ja infrapunaspektroskoopiate võrdlus . . . . .	74
7.5 Vibroonsiirded: UV-Vis neeldumine ja fluoresents . . . . .	75

### 4 Luminestsents

8.1 Sissejuhatus . . . . .	76
8.2 Kristalli tsooniteooria . . . . .	77
8.3 Elektrijuhtivus vs tsoonistruktuur . . . . .	78

### 30

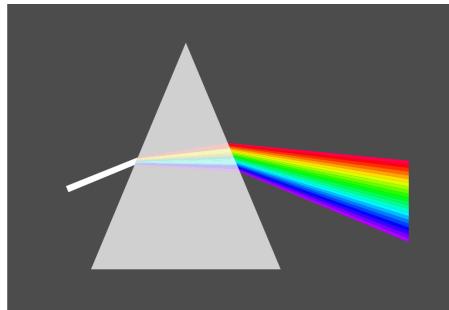
### 8 Kristalliliste ainete optilised omadused

4.1 Luminestsents ja soojustikiirgus . . . . .	30
4.2 Luminestsensi kineetika . . . . .	32
4.3 Fotoluminestsents ja selle spektraalkarakteristikad . . . . .	35

8.4 Kvaasiosakesed . . . . .	79	<b>12 Kiirguse vastuvõtjad</b>	<b>108</b>
8.5 Eksitonid . . . . .	80	12.1 Fotodetektorite olemus ja liigitus . . . . .	108
8.6 Pooljuhtide ja dielektrikute neeldumisspektrite üldised iseärasused. Fundamentaalneeldumisserv. . . . .	80	12.2 Spektroskoopiliste detektorite tööpõhimõtted . . . . .	109
8.7 Tsoonistruktuur ja selle avaldumine neeldumisspektris . . . . .	81	12.3 Detektorite põhilised karakteristikud . . . . .	110
8.8 Fundamentaalneeldumisserva kuju . . . . .	82	12.4 Müra . . . . .	110
<b>Spektroskoopia aparatuur</b>	<b>84</b>	12.5 Vaakumfotoelement ja fotoelektronikordisti . . . . .	111
<b>9 Kiirgusallikad</b>	<b>84</b>	12.6 Fotodiood ja laviinfotodioid . . . . .	113
9.1 Kiirgusallike liigitus ja spektroskoopiline otstarve . . . . .	84	12.7 CCD sensor . . . . .	114
9.2 Höögkehad . . . . .	85		
9.3 Gaaslahenduslambid . . . . .	87		
9.4 Valgusdioodid . . . . .	89		
9.5 Sünkrotron . . . . .	91		
<b>10 Laserid</b>	<b>93</b>	<b>Kirjandus ja viited</b>	<b>116</b>
10.1 Stimuleeritud kiirgus, pöördhõive ja valguse võimendamine . . . . .	93		
10.2 Laseri tööpõhimõte . . . . .	93	<b>Lisad</b>	<b>118</b>
10.3 Laserkiirguse omadused . . . . .	94	<b>A Kaootilise kiirguse kirjeldamine</b>	<b>118</b>
10.4 Laserite tüübhid . . . . .	95	<b>B Poissoni jaotus</b>	<b>119</b>
10.5 Impulsslaserid . . . . .	97	<b>C Kvantmehaanika alused</b>	<b>120</b>
<b>11 Spektraalriistad</b>	<b>98</b>	C1 Sissejuhatus . . . . .	120
11.1 Spektraalseadmete otstarve, tööpõhimõte ja liigitus . . . . .	98	C2 Lainemehaanika põhimõisted ja -printsiibid . . . . .	120
11.2 Spektraalriista põhikarakteristikud . . . . .	101	C3 Osake potentsiaaliaugus . . . . .	123
11.3 Difraktsioonvõre spektraalseadmes . . . . .	102		
11.4 Fourier' spektromeeter . . . . .	105	<b>D Termoluminestsents</b>	<b>124</b>
		<b>E Spektrijoone profiili arvutamine</b>	<b>125</b>
		E1 Neeldumine . . . . .	125
		E2 Kiirgus . . . . .	126
		E3 Põrkelaienemine . . . . .	126

E4 Doppleri laienemine . . . . .	127
F Neeldumisristlõige ja ostsillaatorijoud	127
G Kaheaatomilise ühikrakuga lineaarse ahela võnkumised	128
H Plancki kiirgusseaduse tulelus	129
I Einsteini koefitsientide teooria	131
J Laser kui optiline generaator	132
K Difraktsioonvõre dispersioon ja lahutusvõime	133

# SPEKTROSKOPIA ÜLDMÖISTEID



Joonis 1.1. Loomuliku (valge) valguse dispergeerumine erivärvilisteks komponentideks prisma läbimisel.

## 1 SISSEJUHATUS

### 1.1 Spektroskoopia olemus

Spektroskoopia hõlmab üldiselt selliseid füüsikaharusid, mis käsitlevad kiirguse vastastikmõju ainega.<sup>1</sup> Kiirguse all peame silmas laineid või osakesi, mis levivad keskkonnas. Antud kursuses on selleks elektromagnetiline kiirgus, veelgi täpsemalt optiline kiirgus, millest omakorda olulise osa moodustab valgus, st selline elektromagnetkiirgus, mis on tajutav inimsilmaga. Kiirguse ja aine vastastikmõju põhivormid on kiirguse neeldumine aines, emissioon ainest ja hajumine ainel. Viimase erilised avaldumisvormid on ka valguse peegeldumine ja murdumine. Optika on teadusharu, mis uurib eelkõige valgust ennast (valguse olemust, tekkimist, levimist ja kadumist). Seevastu spektroskoopia uurib kiirguse vahendusel ainet. Täpsemalt, spektroskoopia analüüsib kiirgust, mis on olnud interaktsioonis ainega ja mille spekter kannab infot aine kohta. Nimelt mistahes kiirguse puhul esineb teatav spektraalne vabadusaste, milleks valitakse, sõltuvalt olukorras ja vajadusest, kas laineplikkus, lainete vörkesagedus või osakeste energia. Seda saab kõige lihtsamini demonstreerida valguse korral — valge valguskiire suunamisel läbi prisma võib veenduda, et see koosneb erineva värvusega komponentidest (joon. 1.1). Viimased eristuvadki üksitest lainepikkuse poolest.

Lisaks spektraalkoordinaadile on kiirguse universaalseks mõõdetavaks omaduseks intensiivsus. Seega spektroskoopilise nähtuse spektraalkarakteristikaks ehk spekt-

riks nimetatakse ainega interaktsioonis olnud kiirguse tugevust mõõdetuna süsteemaatiliselt erinevatel laineplikkustel (täpne definitsioon sõltub konkreetsest spektroskoopia meetodist).<sup>2</sup> Spektroskoopia teoreetiline probleem on spektris leiduvate iseärasuste seostamine aine ehitusega.

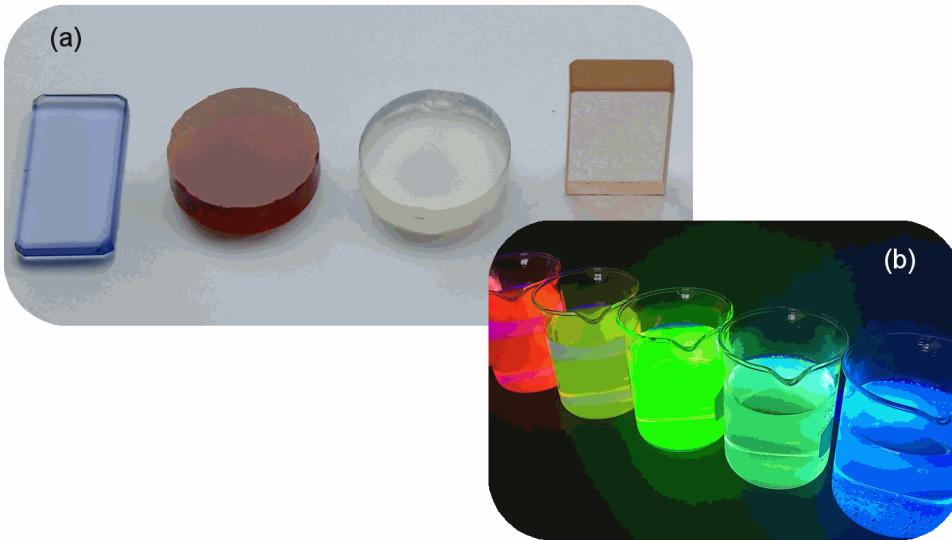
Kõige huvipakkuvamatad (informatiivsed) on sellised nähtused, mis on spektraalselt selektiivsed. Intensiivsed, sageli palja silmaga tajutavad spektraalnähtused on neeldumine ja luminestsents (joon. 1.2). On olemas huvitavaid ja kasulikke spektroskoopilisi nähtusi (nt Raman-hajumine), mida on peaaegu võimatu silmaga või primitiivsete katsevahenditega tuvastada. Leidub ka selliseid spektroskoopilise olemusega nähtuseid, mis on küll üsna intensiivsed, aga võrdlemisi ebahuvitavad ehk väheselektiivsed (soojuskiirgus, Rayleigh hajumine, Mie hajumine jms).

Optika ja spektroskoopiaga piirnev kolmas valdkond on fotoonika, mis keskendub optika tehnoloogilistele rakendustele (sh elektroonikalülitud optiliste analoogide väljatöötamisele). See hõlmab optiliste signaalide tekkitamist, edastamist, võimendamist, töötlemist, detekteerimist, jne. Nii spektroskoopiat kui ka fotoonikat võib vaadelda optikast lähtuvate kitsamate teadusharudena. Samas spektroskoopia ja fotoonika teatud osas kattuvad, näiteks mõlemal juhul vajatakse eksperimentis mitmesuguseid kiirgusalalikaid ja detektoreid, kuigi viimaste otstarve ja karakteristikud võivad oluliselt erineda.

Optiline kiirgus vastastikmõjustub tugeasti mitmesuguste elektroonsete ja vibroonsete seisunditega aines. Lihtsate atomaarsete või molekulaarsete süsteemide (hõre

<sup>1</sup>Sõna *spektroskoopia* on tuletatud Id. k. sõnast *spectrum* (kujutuspilt) ja kr. k. sõnast *skopeō* (vaatlen), sest algelt tegeles spektroskoopia nähtava valguse spektrikujutise uurimisega.

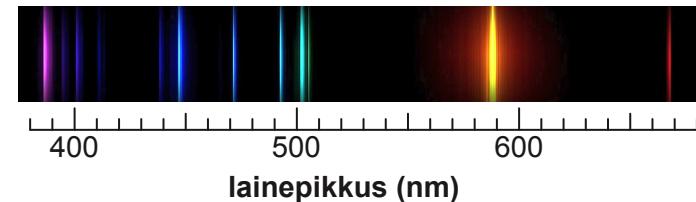
<sup>2</sup>Mõiste "spekter" üldine teaduslik tähendus on avaram: "spekter" tähendab teatavat objekti iseloomustava suuruse vääruste kogumit ja nende vääruste jaotumist mingi tunnuse järgi (antud juhul lainepikkuse järgi).



Joonis 1.2. Mõned lihtsad spektroskoopilised nähtused. (a) Valguse selektiivne neeldumine annab objektidele iseloomuliku värvuse läbivas valguses. (b) Paljud ained hakkavad ultraviolettkiirguse all iseloomuliku värvusega helenduma (luminestsents).

gaas) kiirgus- või neeldumisspektrid sisaldavad hulga eraldiseisvate (ehk diskreetsete) lainepikkustega komponente. Selliseid spektreid nimetatakse **joonspektriteks**, kuna piluspektroskoobis paistab selline spekter koosnevat üksikutest heledatest või tumedatest triipudest (joon. 1.3). Seevastu kondenseeritud keskkondi (tahkised, vedelikud, plasma) iseloomustab reeglina pidev spekter, sest sellised süsteemid koosnevad suurest arvust tugevasti interakteeruvatest osakestest ja nende spektraalkarakteristika iseloomustab vastastikmõjustuvate aatomite ansamblit tervikuna. Sellest hoolimata võib ka kondenseeritud keskkondade korral leiduda spektroskoopilisi efekte (nt Raman-hajumine kristallidel), mis avalduvad spektris võrdlemisi teravate resonantsidena.

Joonspektrid edastavad kõige konkreetsemat informatsiooni uurimisobjekti kohta, sest sellistest spektritest saab kohe välja lugeda terve rea kvantitatiivseid karakteristikuid — spektrijoonte lainepikkused, tugevused ja laiused. Seejuures spektrijoonte lainepikkused on seotud aineosakeste (elektronide, aatomite) energеetilise oleku muutusega. Seega saame spektroskoopiale veel ühe omapärase definitsiooni:



Joonis 1.3. Heeliumi kiirgusspekter nähtuna spektroskoobis.

spektraalmõõtmisega sondeeritakse aine energеetilist struktuuri, kusjuures siirded energiaseisundite vahel avalduvad spektris resonantsidena.

## 1.2 Spektroskoopia rakendused

Tinglikult võib eristada vähemalt nelja spektroskoopia rakendusvaldkonda:

1. **Analüütilise spektroskoopia** ülesanne on aine keemilise koostise kvalitatiivne või kvantitatiivne määramine. See on aktuaalne keemias, materjaliteaduses, bioloogias, meditsiinis.
2. **Füüsikas** on eesmärgiks uudse teabe hankimine aine ehituse kohta.
3. **Astrofüüsikas** on eesmärgiks uudse teabe hankimine Universumi kohta.
4. **Sensoorikas** püütakse proovikeha (sensorelemendi) spektri (väikeste) muutuste kaudu jälgida ümbruskeskkonna füüsikalist või keemilist seisundit.

Iga **spektroskoopiline meetod** keskendub ainult kindlat tüüpi interaktsioonile aine ja kiirguse vahel, mis leiab aset aine teatud struktuuritasandil ja avaldub karakteersel viisil kiirguse spektris (võrdlemisi piiratud spektraaldiapasonis). Viimane registreeritakse kasutades iga meetodi jaoks spetsiifilist spektraalaparatuuri.

Optiliste ja spektroskoopiliste meetodite teatud eripärad avardavad oluliselt nende rakenduslikku värtust:

- o Põhimõtteliselt kõik optilised mõõtmised teostatakse **distsantsilt** ehk **mittekontaktselt**, sest info uurimisobjektilt toob kohale valgussignaal. Distsantsilt info hankimise vajadus võib tuleneda sellest, et uurimisobjekt on liiga väike või liiga kaugel

kontaktmõõtmiste teostamiseks, või sellest, et uurimisobjektile ei saa või ei ole soovitatav läheneda (lõhkeainete detekteerimine vms). Läbipaistva, mittehajutava proovi korral saab "vaadata" ka objekti sisse.

- Optilised mõõtmised saab teostada **ruumiliselt lokaalselt**, nii et signaali detekteeritakse vaid kindlast ruumipunktist (mikroskoobi vahendusel) või kindlast ruumisuunast (teleskoobi vahendusel). See võimaldab ühtlasi kaardistada detekteeritava aine ruumilist jaotust. Mikroskoopiliste mõõtmiste korral tähendab suur ruumiline lahutus ka seda, et on võimalik analüüsida väga väikeseid ainekoguseid. Näiteks hariliku optilise mikroskoobi ruumiline lahutus on kiirguse lainepekkuse (ehk umbes  $1 \mu\text{m}$ ) suurusjärgus.
- Mitmed informatiivsed spektroskoopiameetodid (nt Raman-hajumine ja luminestsents) on **mittedestruktiivsed**, st katseobjekt ei hävine ega kahjustu mõõtmiste käigus (sh ei vaja tingimata spetsiaalset ettevalmistust, nt sobivatesse mõõtudesse lõikamist vms). See võib hädatarvilik olla kunstiteoste jm väärthuslike ajalooliste objektide analüüsil ning samuti elusorganismide uurimisel.
- Mitmete spektroskoopiameetodite korral võib saavutada suure tundlikkuse ja selektiivsuse tänu sellele, et spektrijooned on hästi kitsad ja nende lainepekkusi (või vähemalt nihkeid) on võimalik registreerida äärmiselt suure täpsusega (üldots-tarbeliste spektraalriistadega saab lainepekkust registreerida kuni 5 tüvenumbri täpsusega, interferomeetriliste vahenditega koguni 10 tüvenumbri täpsusega).

Optiliste mõõtmiste teostamine distantsilt, lokaalselt ja uurimisobjekti kahjustamata tähendab sageli *in situ* mõõtmiste võimalust, st mõõtmised teostatakse otse loodusliku või tehnoloogilise katse- või uurimisobjekti asukohas reaalajas häirimata vaadeldava protsessi kulgu. Bioloogias ja meditsiinis võimaldavad need eelised kasutada optilisi mõõtmisi elusobjekti uurimisel (*in vivo*).

### 1.2.1 Analüütiline spektroskoopia

Aatomid, molekulid, kristallid ja sageli isegi paljud keerukamat struktuurid kiirgavad, neelavad või hajutavad valgust iseloomulikel lainepekkustel. Kui õnnestub leida sobiv spektroskoopiline meetod, mida saab antud proovi peal rakendada, nii et igal huvipakkaval komponendil proovi koosseisus on teistest selgelt eristuv spektraalne

"sörmejälg", saab sel viisil tuvastada selle komponendi olemasolu proovis. Kirjeldatud juhul on tegemist **kvalitatiivse** analüüsimeetodiga. Kui õnnestub määrata ka spektrijoonte tugevused ja selle põhjal arvutada vastava aine kogus, on tegemist juba **kvantitatiivse** meetodiga. On meetodeid, mis ei sobi üldiseks kvalitatiivseks analüüsiks (näiteks spektrijooned on väga laiad ja väheselektiivsed), kuid on just väga sobivad kvantitatiivseks analüüsiks, ja vastupidi. Tabelis 1 on loetletud mõned analüütilise spektroskoopia meetodid.

Analüütilise spektroskoopia meetodeid realiseeritakse harilikult rutiinseks tööks viimistletud seadmetel, sest analüüsimist vajavate proovide hulk võib olla suur. Aine (kvalitatiivse) koostise määramisel põhimõtteliselt uuritava proovi spektrit võrreldakse kõigi teadaolevate (puhaste ainete) spektritega, mis võivad eksisteerida näiteks digitaalse andmebaasina. Kui tuvastatavad spektrijooned on piisavalt konkreetsed ja kindlate lainepekkustega, võib analüüs teostada töepoolest arvuti, muudel juhtudel võib spektri interpreteerimine vajada erialast oskusteavet ja kogemust.

Tabel 1. Analüütilise spektroskoopia meetodid. Nimetatud on ka röntgen- ja radio-spektroskoopia meetodid, kuigi need ei kuulu optilise spektroskoopia valda.

Meetod	Mille suhtes on selektiivne
Aatomispektroskoopia (neeldumises või kiirguses)	Vabade aatomite valentselektronide energiasisundid
UV-nähtav neeldumine ja luminestsents	Molekulide ja kristalli lisanditsentrite elektronvõnkeseisundid
Infrapuna-neeldumine ja Raman-hajumine	Molekulide, funktsionaalsete rühmade ja kristallide võnkeseisundid
Röntgen-spektroskoopia	Aatomi sisemiste elektronide energiatasemed
Raadio-spektroskoopia (TMR ja ESR)	Aatomituumade või elektronide spinnsisundid

## 1.2.2 Füüsika

Fundamentaal- ja materjalifüüsika seisukohalt on spektroskoopia põhiülesandeks uudse teabe hankimine aine ehituse kohta. Teiste sõnadega, tuleb välja selgitada spektraalkarakteristika seos aine ehitusega. Erinevalt analüütilisest spektroskoopiast füüsikalisel mõõtmisel saadud spekter on sageli niivörd originaalne, et selle päritolu mõistmine nõub juba teoria edasiarendamist. Selline tulemus saavutatakse juhul, kui uuritakse täiesti uudset materjali, rakendatakse erakordseid mõõtmistinngimusi (temperatuur, rõhk, väljad), aine puhtus ja signaali regisitreerimise tundlikkus on viidud uuele tasemele, vms.

Traditsiooniline näide spektroskoopiast kui aine fundamentaalehituse uurimise meetodist on aatomispektroskoopia, mis on olnud aluseks aatomi ehituse mudelite püstitamisel ja ühtlasi ka kvantmehaanika aluste rajamisel. Kõige lihtsama, vesinikuatomi spektri analüüsimisel selgus, et selle kõikide spektrijoonte lainepeikkus ( $\lambda$ ) või sagedus ( $\nu$ ) on võimalik kirjeldada lihtsa empiirilise valemiga

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{ehk} \quad \nu = c R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

kus  $m, n$  on positiivsed täisarvud,  $c$  on valguse kiirus ja  $R_H$  on konstant. Täisarvuliste parameetrite esinemine füüsikalise süsteemi kirjelduses on klassikalise füüsika kontekstis üsna arusaamatu. Selle seletamine oli oluliseks töukeks kvantmehaanika arengule. Toodud lihtne valem sisaldab tegelikult terve hulga kvantteoreetilisi arusaamu: (1) aatomid kiirgavad ja neelavad valgust kvantidena; (2) valguskandi energia on vördeiline valguse sagedusega; (3) aatomi sisemine energia võib omada vaid teatud diskreetseid väärtsuseid (vesinikuatomi korral  $E = R_H/n^2$ ); (4) valguskandi kiirgamisel või neelamisel siirdub aatom ühest kindla energiaga seisundist teise. Täpsemad (suurema spektraallahutusega) mõõtmised võimaldasid avastada veelgi sügavamaid detaile aatomi ehituses ning mikromaaailma kvantolemuses.

Analoogiliselt molekulispektrid kannavad informatsiooni molekuli ehituse kohta. Molekulide spektraalkarakteristika on märksa rikkam kuna lisaks elektroonsetele energiatasemetele peab see kajastama ka molekulide vönkumist ja pöörlemist, mille energiad sõltuvad molekuli tuumakonfiguratsioonist, keemiliste sidemete jäikusest ning aatomite massidest. Iseloomulikud ilmingud on ka kristallide, klaaside jm kondenseeritud keskkondade spektraalkarakteristikas. Kaasaegne materjalifüüsika li-

sab spektroskoopiliselt huvipakkuvate ainete nimkirja veel mitmesugused nanomaterjalid, nagu pooljuht-nanostruktuurid (kvantpunktid ja -niigid), süsinkupõhisid nanostruktuurid (fullereenid, nanotorud, grafeen), plasmonaktiivsed struktuurid (nt kulla või hõbeda nanoosakesed), jms.

## 1.2.3 Astrofüüsika

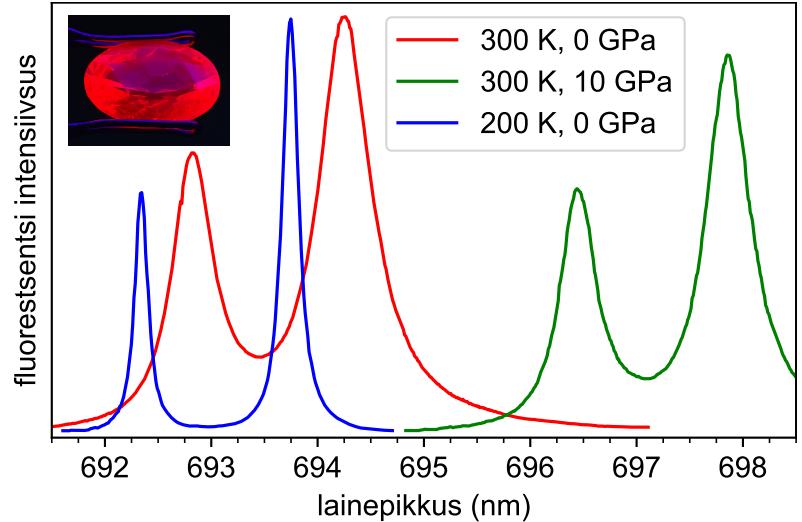
Astrofüüsikas on spektroskoopia (nii optiline kui ka raadio- ja röntgenspektroskoopia) põhiline meetod info hankimiseks taevakehade kohta. Kõige ilmsemad näited on taevakeha temperatuuri ja keemilise koostise määramine spektri kaudu.<sup>3</sup> Doppleri efekti vahendusel kajastab spekter isegi taevakeha liikumist.

## 1.2.4 Sensoorika

Aine optilised omadused (sh spektraalkarakteristika) võivad osutuda tundlikuks temperatuuri, rõhu, elektri- ja magnetvälja tugevuse või isegi ümbruskeskkonna keemilise koostise suhtes. Selles mõttes saab spektroskoopilisi mõõtmisi kasutada distantsilt aine või seda ümbritseva meediumi seisundi sondeerimiseks. Näiteks elektronide paigutumine aatomi erinevatele energiatasemetele ja järelikult ka vastavate spektrijoonte intensiivsuste suhe sõltub aine temperaturist, samas rõhk ja elektriväli võivad esile kutsuda spktrijoonte nihkumise või lõhenemise. Mõned nimetatud efektidest tulevad selgelt esile vaid juhul kui spektraalkarakteristikas leiduvad piisavalt kitsad spektrijooned, mille muutuseid on võimalik suure täpsusega regisitreerida (joon. 1.4).

Mõningatel juhtudel on võimalik spektralmõõtmiste tundlikkus tõsta sellise tase meni, kus õnnestub jälgida üheltainsalt molekulilt pärinevat optilist signaali. Selline molekul kätib siis nagu nanomeeter-mõõdus sensorelement, mis optilise signaali vahendusel edastab teavet enda lähiümbruses toimuva kohta.

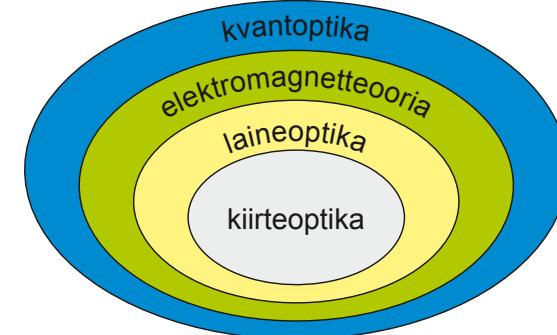
<sup>3</sup> Siinkohal väärib märkimist, et selliste keemiliste elementide nagu heeliumi, tseesiumi ja rubidiumi olemasolu järeldati esmakordsest 19. sajandil Päikese spektrit uurides.



Joonis 1.4. Rubiini kristalli ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) fluoresentsensi spektrit võib kalibreerida nii temperatuuri kui ka (suurte) rõhkude mõõtmiseks.

## 2 ELEKTROMAGNETKIIRGUS

Optika ajaloolise arengu käigus on püstitatud terve rida üha täpsemaid mudeliteid valguse olemuse ja optiliste nähtuste kirjeldamiseks. Valguse kõige ilmsemaid omadusi (sirgjooneline levimine, peegeldumine, murdumine) saab üllatavalt hästi kirjeldada **kiirteoptika** ehk **geomeetrilise optika** lihtsate seadustega. Samas ei anna kiirteoptika sisuliselt mitte mingit selgitust valguse olemuse ning valguse ja aine vastastikmõju mehhanismide kohta. Keerukuselt järgmine käsitlelus, **laineoptika**, annab mõista, et valgus on laineprotsess ja võimaldab selgitada ka difraktsiooni- ja interferentsinähtusi (st valguse paindumine geomeetrilise varju piirkonda ja valgusväljade võime üksteist tugevdada või kustutada) ning polarisatsiooni olemasolu (ristlainetus). Valguse **elektromagnetteooria** konkretiseerib laineoptika seisukohti käsitletes valgust elektromagnetilise välja lainetusena. See võimaldab kirjeldada küllalt suure täpsusega keerukamaid optilisi nähtusi nagu dispersioon, kaksikmurdvus, mittelineaarased efektid jms. Need kolm lähenemist moodustavad **klassikalise optika**. Lõpuks, **kvantoptika** seletab ka valguse korpuskulaarseid aspekte (nt fotoefekt). Iga järgnev teooria hõlmab endas piirjuhuna ka eelneva (joon. 2.1). Näiteks laineoptika põh-



Joonis 2.1. Valguse olemust käitlevad teooriad.

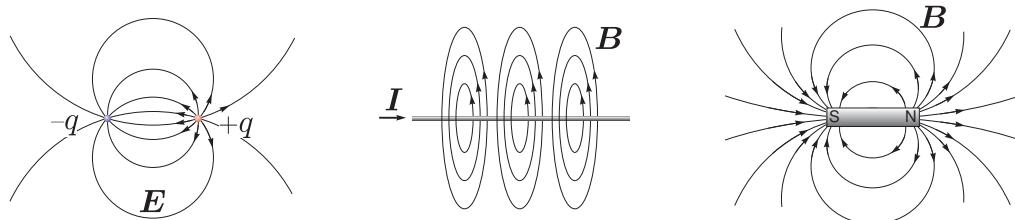
jendab otseselt ära geomeetrilise optika seadused (mille seletamiseks kiirteoptika raames tuli postuleerida Fermat' printsipi: valguskiir liigub piki trajektoori, mille läbimiseks kulub kõige vähem aega). Me alustame kohe elektromagnetteooriast, mis annab valguse kõige põhjalikuma kirjelduse klassikalise optika raames.

### 2.1 Elektromagnetkiirguse klassikaline teoria

#### 2.1.1 Elektromagnetlainete olemus

Juba koolifüüsikast on teada, et mõningatel elementaarosakestel (nt elektronid ja prootonid) esineb teatav omadus, mida nimetatakse **elektrilaenguks**. See avaldub nn **elektromagnetilise vastastikmõju** olemasolus selliste osakeste vahel. See interaktsioon mõjub justkui üle osakesi eraldava "tühjuse" (ja lisaks levib märgatava viivisega pikade vahemaade taha). Sellise vastasmõju kirjeldamiseks tuuakse sisse **välja** mõiste, mis vahendab interaktsiooni osakeste vahel. Üksteise suhtes liikumatute laetud osakeste vahel mõjub **elektrostaatiline jõud** ja öeldakse, et laetud osake tekitab ümbrissevas ruumis **elektrivälja**, mis avaldab toimet teistele sellesse välja asetatud laetud osakestele (joon. 2.2). Elektrivälja tugevus  $E$  kui füüsikaline suurus näitab jõudu, millega välja mõjutab ühikulise suurusega proovilaengut antud ruumipunktis ( $E$  on niisiis vektor, mida iseloomustab suurus ja suund). Üksteise suhtes liikuva te laetud osakeste vahel mõjuvad lisaks elektrilistele jõududele veel magnetilised jõud, mida kirjeldatakse **magnetvälja** mõiste sissetoomise teel. Makroskoopiliselt

avaldub magnetiline interaktsioon nt elektrivooluga juhtide vahel (elektrimootor), samuti tekitavad magnetvälja püsimagnetid. Magnetvälja iseloomustab kvantitatiivselt **magnetiline induksioon  $B$** , mis näitab ühikulise pikkusega ja ühikulist voolutugevust kandvale juhtmele mõjuvat jõudu magnetväljas.

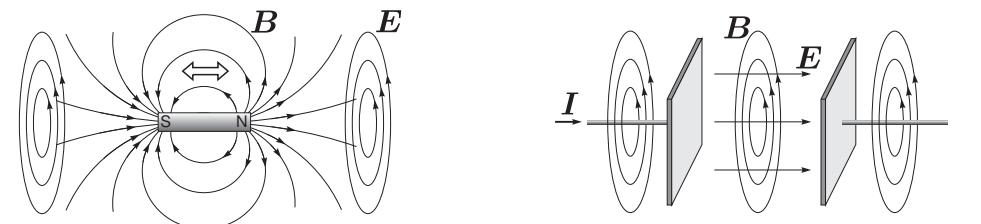


Joonis 2.2. Vasakult paremale: elektrivälja jõujooned kahe punktlaengu ümbruses, magnetvälja jõujooned vooluga juhtme ümbruses, magnetvälja jõujooned püsimagneti ümbruses.

Staatilisel juhul on elektri- ja magnetvälvi üksteisega seostamata, seega elektrostaatikat ja magnetostaatikat saab käsitleda eraldi distsipliinidena. Dünaamilisel juhul on aga  $E$  ja  $B$  üksteisega tihedalt seotud — elektrivälja ajaline muutumine kutsub esile magnetvälja tekkimise ja muutuv magnetvälvi indutseerib omakorda elektrivälja (joon. 2.3). Samuti  $E$  ja  $B$  sõltuvad sellest, millises taustsüsteemis neid vaadeldamöötä. Seega võib neid käsitleda kui ühe ja sama füüsikalise objekti, **elektromagnetvälja**, erinevaid avaldumisvorme (komponente). Ei ole ka üllatav, et mingis ruumipunktis tekitatud elektromagnetiline häiritus on suuteline lainetena levima ülejääenud ruumi. Selline välvi kujutab endast teatavat mateeriavormi, st ta kannab energiat ja impulsi.

Klassikalise elektrodünaamika alusseadused on sõnastatavad nn **Maxwelli võrrandite** näol. Need võrrandid seostavad ruumis eksisteeriva elektri- ja magnetvälja laengute ja voolude ruumilise paigutusega. Samuti kirjeldavad Maxwelli võrrandid seda, kuidas elektri- ja magnetvälvi transformeeruvad üksteiseks. Kui laengute ja voolude paigutus ruumis (ja selle muutumine ajas) on etteantud, siis Maxwelli võrrandite lahendamise teel saab põhimõtteliselt välja arvutada elektri- ja magnetvälja tugevuse suvalises ruumipunktis suvalisel ajahetkel, st  $E(r, t)$  ja  $B(r, t)$ . Ülevaade Maxwelli võrrandeist on toodud lisamaterjalis [9].

On teada, et igasugused lineaarsed laineprotsessid (nagu heli levimine aines, häiri-



Joonis 2.3. Näide elektromagnetilisest induksioonist: püsimagneti teljesihilisel võngutamisel tekib pooluste juures elektriväli. Kondensaatori laadimisel tekib muutuv elektriväli kondensaatori plaatide vahel aga magnetvälja.

tuse levimine pinguletõmmatud nööris jms) on kirjeldatavad järgmise **lainevõrrandiga** (ühemõõtmelisel juhul):

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = 0, \quad (2.1)$$

kus  $\xi(z, t)$  on häirituse suurus ruumipunktis koordinaadiga  $z$  ajahetkel  $t$  ning  $c$  on laine levimise kiirus. Saab näidata, et ka Maxwelli võrranditest järelduvad vaba ruumi jaoks eelnevaga sarnased lainevõrrandid:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 B}{\partial t^2} = 0.$$

Siin  $\epsilon_0, \mu_0$  on konstandid, mis on tingitud SI mõõtühikute süsteemi kasutamisest:  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ .  $\epsilon_0$  määratakse eksperimentist. Seeaga Maxwelli võrrandid ennustavad elektromagnetiliste lainete olemasolu, kusjuures võrdlus üldise lainevõrrandiga 2.1 näitab, et need lained peavad levima vabas ruumis kiirusega

$$c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \approx 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

mis on universaalkonstant. See kiirus ühtib täpselt eksperimentaalselt mõõdetud valguse levimise kiirusega vaakumis, vihjates et ka valgus on elektromagnetiline lainetus (mis on tajutav silmaga).

Erinevalt helilainetest ei vaja elektromagnetlained materiaalse keskkonna olemasolu ja levivad ka vaakumis (aines on nende levimise mehhanism ja ka kiirus mõnevõrra teistsugused).

## 2.1.2 Harmooniline tasalaine

Elektromagnetlaine ei saa olla muutumatu ja paigalseisev (lainevõrrandi ainus stationaarne lahend on  $\mathbf{E} \equiv 0$ ,  $\mathbf{B} \equiv 0$ ). Mistahes lineaarses keskkonnas on lihtsaim elektromagnetlaine **harmooniline tasalaine**:

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 \cos(kz \pm \omega t), \quad \mathbf{B}(z, t) = \mathbf{B}_0 \cos(kz \pm \omega t). \quad (2.2)$$

Sellisel kujul laine levib  $z$ -telje sihis ja laine frondiks on  $z$ -teljega ristuv tasapind (määratud tingimusega  $kz \pm \omega t = \text{Const}$ ), seepärast nimetatakse sellist lainet **tasalaineks**. Lainefrondi liikumisvõrrand on niisiis  $z = \mp \frac{\omega}{k} t + \text{Const}$ , seega laine liigub edasi kiirusega  $v = \omega/k$ , sõltuvalt märgi valikust kas  $z$ -telje negatiivses või positiivses suunas (edaspidi konkreetse huvides eeldame, et laine levib  $z$ -telje positiivses suunas). Vaakumis muidugi  $v = c$ .

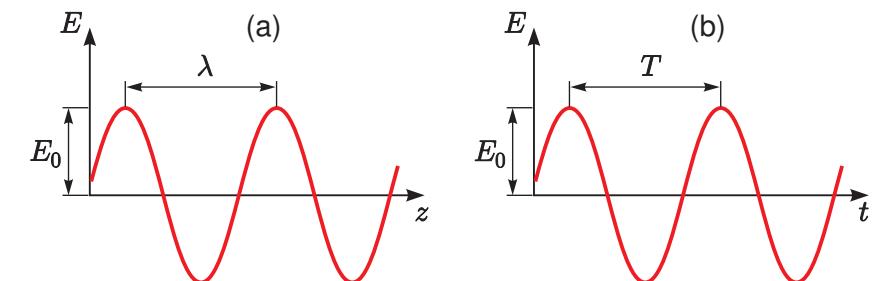
Hoolimata sellest, et tegemist on matemaatiliselt kõige lihtsama mõeldava lainekujuga, on sellisel kirjeldusel suur praktiline väärthus. Nimelt iga piisavalt monokromaatne ja suunatud kiirgus on vähemalt ligikaudu kirjeldatav tasalainena. Isegi mõni keerulised lainekuju (nt keralaine) võib lokaalselt sarnaneda tasalainele. Veelgi enam, vajadusel saab ka täiesti meelevälset lainekuju kirjeldada suure hulga harmooniliste tasalainete superpositsioonina (sellega tegeleb **Fourier' analüüs**).

Niisiis väljatugevus ostsilleerib siinuseliselt nii ajas kui ka ruumis (joon. 2.4). Sellest tulenevalt me saame defineerida kaks komplekti karakteristikuid, mis kõik iseloomustavad sellisele lainele vastava kiirguse "värvust": ühed viitavad perioodilisusele ruumikoordinaadi suhtes, teised aja suhtes. Konstandid  $k$  ja  $\omega$  ilmselt mõlemad väljendavad faasinurga muutumise kiirst (üks täisvõnge vastab faasinhiklele  $2\pi$  radiaani). Konstant  $k$  (**laineavr**) väljendab ruumilist sagedust ja konstant  $\omega$  (**ring-sagedus**) ajalist sagedust. Ruumilise korduvuse perioodi  $\lambda$  nimetatakse **lainepeikkuseks**, ajalist perioodi  $T$  aga **võnkeperioodiks**. Arvestades et üks täisvõnge vastab faasimuutusele  $2\pi$  radiaani, võime harmoonilise tasalaine esitada ka alternatiivsel kujul nimetatud perioodide kaudu:

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 \cos\left(2\pi \frac{z}{\lambda} - 2\pi \frac{t}{T}\right), \quad \mathbf{B}(z, t) = \mathbf{B}_0 \cos\left(2\pi \frac{z}{\lambda} - 2\pi \frac{t}{T}\right).$$

Silt on ilmne, et  $k = 2\pi/\lambda$  ja  $\omega = 2\pi/T$ . Ajavahemiku  $T$  jooksul teostab väljatugevus ühe täisvõnke, seega ajaühikus leiab aset  $1/T$  võnget. Suurust  $v = 1/T$  nimetatakse **võnkesageduseks**. Analoogiliselt võib defineerida ruumilise sageduse  $\bar{v} = 1/\lambda$ ,

mis näitab seda, mitu täislainet mahub pikkusühiku sisse. Seda suurust nimetatakse **spektroskoopiliseks laineavraviks**. Ilmselt  $\omega = 2\pi\nu$  ja  $k = 2\pi\bar{v}$ .  $\omega$  ja  $k$  on mõneti fundamentaalsed suurused ja võimaldavad harmoonilise võnkumise avaldisi (nt 2.2) kõige kompaktsemal kirja panna.



Joonis 2.4. Siinusaline. (a) Elektrivälja ruumiline käik  $E(z)$  fikseeritud ajahetkel. (b) Elektrivälja ajaline käik  $E(t)$  fikseeritud ruumpunktis.

Vektorit  $\mathbf{k}$ , mille moodul võrdub  $k$ -ga ja mille suund ühtib laine leviku suunaga, nimetatakse **lainevektoriks**. Lainevektori abil võime väljendada meelevaldses suunas levivat tasalainet kompaktsel kujul:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad (2.3)$$

kus  $\mathbf{k}\mathbf{r}$  tähistab vektorite  $\mathbf{k}$  ja  $\mathbf{r}$  skalaarkorrutist. Tõepoolest, samafaasipindadeks on sel juhul tasandid, mis on määratud tingimusega  $\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t = \text{Const}$  ehk lahtikirjutatuna

$$k_x x + k_y y + k_z z - \omega t = \text{Const.}$$

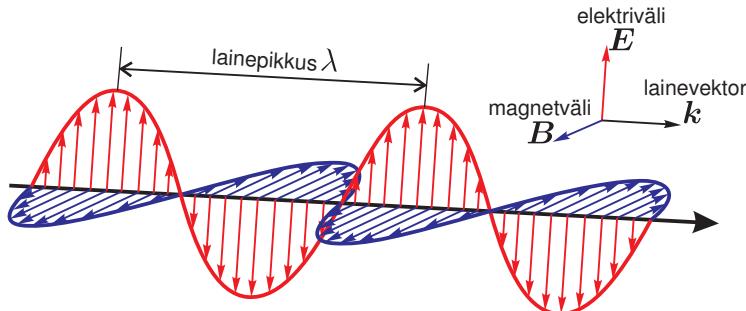
Analüütilisest geomeetriast on teada, et viimane võrrand määrab tasapinna, mis on risti vektoriga  $\mathbf{k}$ . Või teisipidi, skalaarkorrutis  $\mathbf{k}\mathbf{r}$  projitseerib vektori  $\mathbf{r}$  vektori  $\mathbf{k}$  sihile.

Kõik loetletud suurused on seotud laine levimise kiirusega  $c$ :

$$c = \frac{\lambda}{T} = \nu\lambda = \frac{\omega}{k}$$

Tõepoolest, kahe laineharja vaheline distants  $\lambda$  kaetakse parajasti ühe võnkeperioodi jooksul. Teisipidi, sekundis läbitakse  $\nu$  korda teepikkus  $\lambda$  ehk kokku  $\nu\lambda$ .

Lisaks lainevõrranditele peab igasugune elektromagnetlaine rahuldama ka algseid Maxwelli võrrandeid (millest lainevõrrandid on tületatud). Osutub (vt [9]), et Maxwelli võrrandid seavad täiendavad kitsendused vektorite  $E$ ,  $B$  ja  $k$  vahelikorrale: vektorid  $E$ ,  $B$  ja  $k$  peavad olema omavahel risti (ristlainetus) ning  $E$  ja  $B$  võnguvad samas faasis ning nende moodulid on seotud valemiga  $B = E/c$ . Niisiis laine pilt näeb kokkuvõttes välja selline nagu kujutatud joonisel 2.5.



Joonis 2.5. Elektri- ja magnetvälja võnkumine tasalaines.

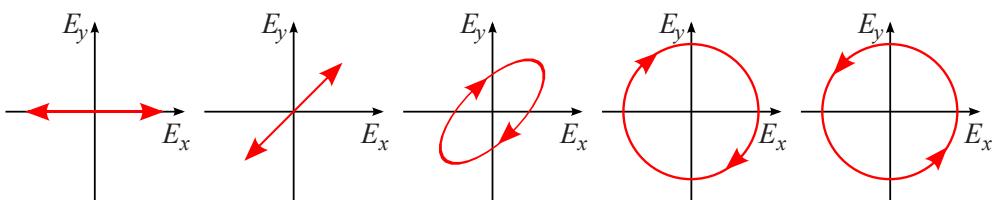
### 2.1.3 Polarisatsioon

Kindla sagedusega ja kindlas suunas levivat ( $\omega$ ,  $k$  fikseeritud) ristlainet iseloomustab lisaks vönkeamplituudile ka vönkumise siht (nt elektrivektori vönketasand), mis määrab laine **polarisatsiooni**. Seni vaadeldud juhul oli tegu **lineaarselt polariseeritud** lainega, st elektrivälja vektor vönkus kogu aeg samas tasapinnas. Üldisemat juhut võime kirjeldada vaadeldes kahe tasalaine superpositsiooni, kus elektrivektori vönketasandid on üksteisega risti (teiste sõnadega, polarisatsioonil on kaks vabadusastet). Vaatleme lihtsuse mõttes  $z$ -telje suunas levivat lainet:

$$E(\mathbf{r}, t) = E_{0x} \cos(kz - \omega t) + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \phi), \quad (2.4)$$

kus  $E_{0x} \perp E_{0y}$ . Amplituudide suhte  $E_{0x}/E_{0y}$  ja faasinihke  $\phi$  valikuga on võimalik reaalseerida rida erinevaid polarisatsiooniseisundeid (joon. 2.6). Kui faasinihe  $\phi = 0$ , on tegemist **lineaarselt polariseeritud** lainega, mille vönketasand asetseb mõnesuguse nurga all koordinaattelgedega (nurk määratud suhtega  $E_{0x}/E_{0y}$ ); kui  $\phi = \pm\pi/2$  ja

$|E_{0x}| = |E_{0y}| = E_0$ , on tegu **ringpolariseeritud** lainega (elektrivektor konstantse mooduliga  $E_0$  pöörleb sagedusega  $\omega$ ). Üldisel juhul võib näidata, et pöörleva elektrivektori lõpp-punkt kirjeldab ellipsi; sellist lainet nimetatakse **elliptiliselt polariseerituks**.



Joonis 2.6. Harmoonilise tasalaine polarisatsiooniseisundid. Graafikud väljendavad elektrivektori otspunktliikumise trajektoori tasandis, mis on risti laine levimise suunaga.

Lisaks valemitega 2.4 kirjeldatud lainetele on võimalik ka **polariseerimata e. loomulik kiirgus**, kus elektrivektori suund ja suurus muutub kaotulisel. Osutub, et koos polariseerimata kiirgusega eksisteerib kokku seitse erinevat polarisatsiooniseisundi: polariseerimata kiirgus, eespool vaadeldud kolm liiki polariseeritud kiirgust ning polariseerimata ja polariseeritud kiirguse kombinatsioonid.

Optilisi elemente, mille ülesandeks on polariseerimata kiirgusest mingisuguse polariseeritusega kiirguse tegemine, nimetatakse **polarisaatoriteks**. Need võivad tugineda mitmesugustele füüsikalistele mehanismidele, nagu dikroism (erinevate polarisatsioonikomponentide erinev needumine aines), hajumine, peegeldumine (Brewsteri nurga lähedal) või kaksikmurdvus. Polarisaatorit, mille ülesandeks on kiirguse polarisatsiooni analüüsamine, nimetatakse **analüsaatoriks**. Lisaks nimetatud seadmetele kasutatakse polariseeritud kiirgusega manipuleerimiseks **laineplaate**. Need on kaksikmurdvusel põhinevad optilised elemendid, mis tekitavad  $x$ - ja  $y$ -komponendile mõnesuguse täiendava faasivahe  $\Delta\phi$  (valem 2.4). Näiteks veerandlaineplaadi ( $\Delta\phi = \pi/2$ ) saab muuta lineaarselt polariseeritud valguse ringpolariseerituks (ja vastupidi). Eksisteerib protseduur, mis võimaldab analüsaatori ja veerandlaineplaadi abil täielikult kindlaks teha monokromaatse kiirguse suvalise polarisatsiooniseisundi [7].

Lihthe eksperimentaalne karakteristik kiirguse polarisatsiooni kirjeldamiseks on po-

larisatsiooniaste

$$p = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$$

kus  $I_{\max}$ ,  $I_{\min}$  tähistavad analüsaatorit läbinud kiurguse maksimaalset ja minimaalset intensiivsust, mis saavutatakse analüsaatori polarisatsioonitasandi pööramisel. Lineaarselt polariseeritud kiurguse jaoks  $p = 1$ , loomuliku ja ringpolariseeritud kiurguse jaoks  $p = 0$  jne. Sageli peetakse polarisatsiooniastme all silmas hoopis suhet

$$p = \frac{I_{\text{polar}}}{I_{\text{polar}} + I_{\text{loomulik}}}$$

kus  $I_{\text{polar}}$  on polariseeritud ja  $I_{\text{loomulik}}$  on polariseerimata osa intensiivsus valgusvoos.

Täielikult polariseeritud kiulgust iseloomustavad ilmselt amplituudid  $E_{0x}$  ja  $E_{0y}$  ning faasinihe  $\phi$ . Osaliselt polariseeritud kiurguse korral lisandub veel polarisatsiooniaste. Nende baasil saab konstrueerida polarisatsioonisundit kirjeldavad vektorid, nii et polarisaatori läbimist, laineplaadi läbimist, peegeldust pinnalt, vms operatsiooni kirjeldab maatriks, mis vastavalt teisendab polarisatsioonivektorit. Näiteks täielikult polariseeritud kiurguse (valem 2.4) seisundit väljendab ammendavalt Jones'i vektor

$$\begin{bmatrix} A \\ Be^{i\phi} \end{bmatrix}, \quad \text{kus } A = \frac{E_{0x}}{\sqrt{|E_{0x}|^2 + |E_{0y}|^2}}, \quad B = \frac{E_{0y}}{\sqrt{|E_{0x}|^2 + |E_{0y}|^2}}.$$

Nüüd näiteks risti kiurguse teele asetadud lineaarse polarisaatori möju väljendab maatriks

$$\begin{bmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{bmatrix},$$

kus  $\theta$  on polarisatsioonitasandi nurk  $x$ -telei suhtes.

## 2.1.4 Kiirustihedus. Valguse röhk ja pöördmoment.

Elektromagnetvälvi kannab **energiat**. Energia edasikandumist ruumis karakteriseerib **kiirustihedus**, st energia, mis kandub ajaühikus läbi laine levimise suunaga risti asetatud ühikpinna. Elektrodünaamikas näidatakse, et kiirustihedus on antud Poyntingi

vektoriga (vt [9]):

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B},$$

kus  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  tähistab vektorkorruptist. Tasalaine puhul  $\mathbf{E} \times \mathbf{B} \uparrow \mathbf{k}$ , seega siis  $\mathbf{k}$  näitabki energiа levimise suunda. Kuna  $B = E/c$  ja  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ , siis  $\mathbf{S}$  moodul avaldub

$$S = \frac{1}{\mu_0} EB = \frac{1}{c\mu_0} E^2 = \frac{1}{c\mu_0} E_0^2 \cos^2 \phi = c\epsilon_0 E_0^2 \cos^2 \phi,$$

kus  $\phi = kz - \omega t$ . See on kiirustiheduse **hetkväärtus**. Kuna ükski detektor ei suuda järgida valguse sagedusel ( $\sim 10^{15}$  Hz) toimuvaid kiirustiheduse fluktuatsioone (detektori reaktsiooniaeg jääb parimal juhul 1 ns piiresse), siis praktikas pakub huvi **keskmise** kiirustihedus, mille me tähistame  $I$ . Arvestades, et üle perioodi keskmisestatult  $\langle \cos^2 \phi \rangle = 1/2$ , saame

$$I = \langle S \rangle = \frac{1}{2} c\epsilon_0 E_0^2 \quad (2.5)$$

Seda võib tõlgendada nii, et laine **energiatihedus** ( $\text{J m}^{-3}$ ) on keskmiselt  $\epsilon_0 E_0^2 / 2$  ja see kulgeb ruumis edasi kiirusega  $c$ :

$$\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \times \frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{\text{J}}{\text{s m}^2} = \frac{\text{W}}{\text{m}^2}.$$

Enamike vörkumiste (lainete) korral, sarnaselt valemale 2.5, on vörkumise energia (laine energiatihedus) võrdeline amplituudi ruuduga. Selle põhjust võib aimata analoogia põhjal kineetilise energia ( $mv^2/2$ ) või deformeeritud vedru potentsiaalse energiа avaldistega ( $kx^2/2$ ). Samas, meelevaldse vörkumise/laine korral võime energiа arendada ritta amplituudi järgi:  $E = a_1 A + a_2 A^2 + a_3 A^3 + \dots$ . Kuivõrd energiа ei saa sõltuda vörkefaasist, siis kõik paarituarvulised liikmed peavad olema nullid:  $E = a_2 A^2 + a_4 A^4 + \dots$ . Seega piisavalt väikese amplituudiga vörkumiste korral paratamatult  $E \propto A^2$ .

Olgu märgitud, et välja energiа on võrdsest jaotunud elektri- ja magnetkomponendi vahel, kuid nagu edaspidi selgub, elektrivälja roll on põhilise kiurguse ja aine vahelises vastasmõjus.

Lisaks energiale kannab elektromagnetlaine ka **liikumishulka** e. **impulssi**. Elektrodünaamikas näidatakse, et valgusvoo energiа  $E$  ja impulsi  $p$  vahel on seos  $E = cp$ .

Siit järeltub, et täielikult neelavale pinnale risti langev valgusvoog avaldab rõhumisjõudu  $F = dp/dt = P/c$  (täielikult peegeldava pinna puhul vastavalt  $2P/c$ ), kus  $P$  on kiurguse võimsus.<sup>4</sup> Sellist valguse rõhku on võimalik ka eksperimentaalselt jälgida. Tugevasti fokuseeritud laserkiirtega on võimalik näiteks liigutada mikro- ja nanoosakesi ("optilised pintsetid").

Ringpolariseeritud valgus omab ka **pöördimpulssi**.<sup>5</sup> Valgusvoo energia  $E$ , impulsimoment  $L$  ja ringsagedus  $\omega$  on omavahel seoses  $E = L\omega$ . Analoogiliselt eelnevaga pole raske läbi näha, et sellise valguslaine langemisel täielikult neelavale pinnale avaldatakse viimasele pöördemomenti suurusega  $M = dL/dt = P/\omega$ . Sarnast toimet avaldab valgus ka kaksikmurdvale keskkonnale, mis muudab valguse polarisatsioonisundit (ja seega impulsimomenti). Seega efekt võib omada perspektiivi molekulide jm mikroskoopiliste osakeste orienteerimisel.

**ÜLESANNE 1.** Laserkiir võimsusega 100 mW on fokuseeritud täpiks diameetriga 0,1 mm. Leidke elektri- ja magnetvälja amplituudväärtsused selles täpis. Kiirustiheduse kiire ristlõike ulatuses võib lugeda ühtlaseks. *Vastus:*  $E_0 \approx 98 \text{ kV/m}$ ,  $B_0 \approx 0,33 \text{ mT}$ .

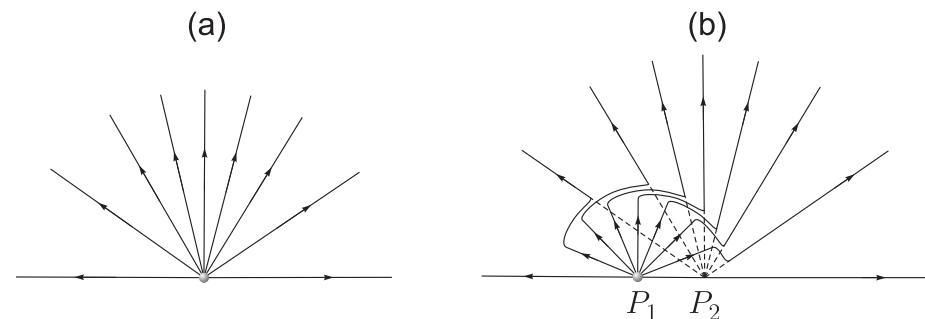
**ÜLESANNE 2.** Kui suurt jõudu ja pöördemomenti suudab avaldada 1 W ringpolariseeritud valguskiir (500 nm) langedes absoluutsest mustale pinnale? *Vastus:*  $F \approx 3,3 \text{ nN}$ ,  $M \approx 2,7 \times 10^{-16} \text{ N m}$ .

## 2.1.5 Elektromagnetlainete tekitamine

Klassikalise elektromagnetteooria kohaselt on igasuguse elektromagnetkiirguse allikaiks *kiirendusega liikuvad* elektrilaengud. Kui laeng liigub ühtlaselt ja sirgjooneliselt, siis selle väljä järgib laengut muutumatul kujul nagu jäik keha, kusjuures elektrivälja jõujooned on radiaalsed (joon. 2.7a). Poyntingi vektor on küll igas ruumipunktis nullist erinev, kuid selle radiaalsihiline komponent on null; energiavoog

<sup>4</sup>Selle seose saab kergesti meeletehta jätta arvestades et dimensioonide mõttes võimsus = jõud  $\times$  kiirus.

<sup>5</sup>Tuletame meelete, et **pöördimpulss ehk impulsimoment** iseloomustab pöörleva keha liikumishulka. Punktmass  $m$ , mis tiirleb kiirusega  $v$  pöörlemisteljest kaugusele  $r$ , annab pöördimpulssi panuse  $mr \times v$ . Impulss ja pöördimpulss ei saa meelevaldselt tekkida ega kaduda, vaid on isoleeritud süsteemis jäavad suurused, seega valguse neeldumine aines peab avalduma ainele avaldatava rõhuna ja pöördemomendina.

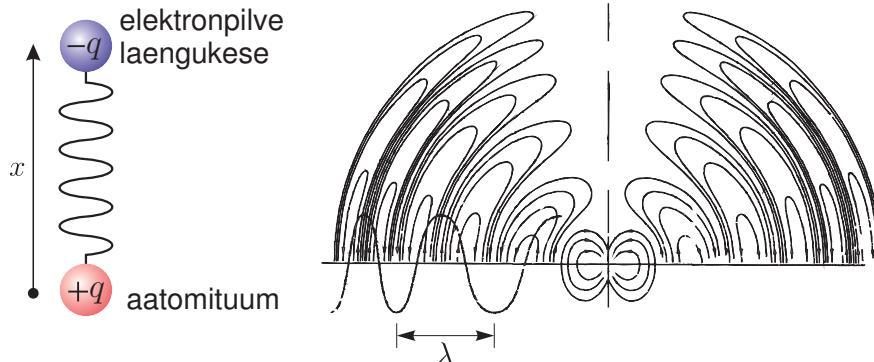


Joonis 2.7. Elektromagnetilise kiirguse tekkimine laetud osakese järsul pidurdamisel.

on suunatud selliselt et välja energia liigub laenguga kaasa. Oletagem nüüd, et ühtlase kiirusega liikuvat laengut pidurdatakse järsult kuni seismajäämiseni punktis  $P_1$  (joon. 2.7b). Ajavahemiku  $\Delta t$  vältel jõuab signaal laengu seismajäämisest levida kuni kauguseni  $c\Delta t$ , kus  $c$  on valguse kiirus. Väljaspool seda ulatust jäääb välja jõujoonte pilt selliseks nagu oleks laeng jätkanud liikumist ühtlase kiirusega ja jõudnud punkti  $P_2$ . Sfääri pinnal raadiusega  $c\Delta t$  tekib järelikult jõujoonte köverdumine, nii et  $E$  omab raadiusvektoriga ristishilist komponenti. Seega Poyntingi vektor omab jõujoonte köverdumiskohas radiaalsihilist komponenti. Niisiis laengu hetkelisel kiirendamisel/pidurdamisel moodustub järsk elektromagnetvälja häiritus, mis kannab energiat laengust eemale. Ei ole raske ette kujutada, et laengu (või laengute süsteemi) sujuval periodilisel liikumisel (harmonilisel võnkumisel, tsirkuleerimisel vms) tekivad samasugused sujuvad periodilised muutused ka elektromagnetväljas, st süsteem hakkab kiirgama samasuguse sagedusega elektromagnetilisi laineid.

Kõige kergem on elektromagnetlainete tekitamist demonstreerida raadiolainete diapasonis kasutades mitmesuguseid **antenne**, kus leiavad aset elektrivõnkumised. Osutub, et optilises diapasonis on sobilikeks "antennideks" aatomid ja molekulid ise.<sup>6</sup> Seda võib ette kujutada nõnda nagu joonisel 2.8. Massiivne positiivne laeng (aatomituum) on fikseeritud koordinaatide alguspunktis, kerge negatiivne laeng (elektron, või täpsemalt osa aatomi elektronpilvest) aga ostsilleerib nt piki  $x$ -telje. Võib kujutleda, nagu oleksid osakesed elastse "vedruga" seotud. Kui dissipatsioon

<sup>6</sup>Olgu märgitud, et lisaks sidestuvad optiliste sagedustega ka näiteks laenguvõnkumised metallses nanostruktuurides.



Joonis 2.8. Aatomi kui võnkuva elektrilise dipooli kiirgus.

on väike, siis omapead jäetud süsteem võngub harmooniliselt:

$$x(t) = x_0 \cos(\omega_0 t),$$

kus  $\omega_0$  on antud süsteemile iseloomulik **omavõnkesagedus**. Atomaarsete süsteemide korral on see sagedus suurusjärgus  $10^{14} \dots 10^{15}$  Hz, mis on parajasti optilises diapasoonis. Elektrodünaamikas iseloomustatakse sellist neutraalset laengusüsteemi **dipoolmomendiga**  $p = ex$  (seda mõistet saab laiendada ka süsteemile, mis sisaldab palju erinevaid punktlaenguid). Näiteks kiirguse koguvõimsus (summeerituna üle kõigi ruumisuundade) avaldub järgmiselt:

$$P = \frac{\omega_0^4 p_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}, \quad (2.6)$$

kus  $p_0$  on ostsilleeriva dipoolmomendi amplituudväärus.

## 2.2 Kiirguse kvantteooria

### 2.2.1 Footoni mõiste

Juba varsti peale klassikalise elektromagnetteooria valmimist märgati, et teatud elektromagnetkiirgusega seotud nähtused (nagu soojuskiirguse spekter või fotoefekt) ei ole seletatavad selle teoria raames. Nende nähtuste analüüsimalisel jouti

järeldusele, et energiavahetus kiirguse ja aine (elektronide) vahel ei ole klassikaliseks pidev, vaid toimub kindla suurusega energiportsionite kaupa. Eriti fotoefekti nähtus vihjas, et kiirgus ise eksisteerib kvantidena. Selliseid kiirguskvante nimetatakse **footoniteks**. Osakestefüüsika mõistes võib footonit vaadelda kui fundamentaalosakest, kuid tema loomus on märksa kummalisem kui tavalistel mateeriaosakestel (nt elektronil). Esiteks on footonid massitud ja liiguvad seetõttu alati maksimaalse ehk absoluutse kiirusega, st valguse kiirusega. Teiseks on nad bosonid ehk **väljaosakesed** (vastandina elektronile, mis on aineosake ehk fermion), seetõttu nad ei interakteeru üksteisega ja võivad ruumis levida väga tiheda paketina. See on ka põhjuseks, miks paljudel juhtudel elektromagnetvälja granulaarne loomus ei avaldu.

Fotoefekti jms katsete põhjal võib oletada, et energiavahetus monokromaatse kiirusega (sagedusega  $\nu$ ) ja aine vahel toimub energiportsionite

$$\epsilon = h\nu, \quad h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \quad (2.7)$$

kaupa, kus võrdetegurit  $h$  nimetatakse **Plancki konstandiks** (ringsagedusskaala jaoks defineeritakse  $\hbar = h/2\pi$ ). See on üks fundamentaalkonstantidest ja ilmutab ennast kõikides kvantteoreetilistes valemites. Valemiga 2.7 arvutatava energiakvandi tähendus on järgmine. Nimelt kvantoptikas vaadeldakse elektromagnetvälja igat kindla sagedusega moodi kui kvantotsillaatorit. On hästi teada, et sagedusega  $\nu$  võnkuva kvantmehaanilise otsillaatori energia võib omandada vaid järgmisi diskreetseid väärtsuseid (vt lisa C):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, \dots$$

Seega on ilmne, et energiavahetus sellise kiirgusvälja ja aine vahel saab toimuda ainult energiakvantide  $h\nu$  kaupa. Suurust  $\epsilon = h\nu$  nimetame **footoni energiaks** ja see on veel üks täiendav spektraalmuutuja, mida võib kasutada lainepikkuse, sageduse või lainearvu asemel.

Plancki valemi 2.7 näol on tegemist universaalse kvantteoreetilise seadusega, mis seostab igasuguse harmoonilise võnkeliikumisega elementaarse võnkekandi suuruse. See seos kehtib ühtviisi nii valguslainete korral kui ka näiteks aatomite võnkumise jaoks molekulis ja kristallis. Põhimõtteliselt kehtib see ka makroskoopiliste liikumiste korral, ent sel juhul on võnkesagedused väikesed ja objektide massid

suured, nii et *suhteliselt* on vönkekvant  $h\nu$  täiesti tühine ja kvantefektid ei ilmuta ennast.

Nagu eespool mainitud, on valguse impulsi ja energia vahel seos  $E = cp$ . See seos jäab kehtima ka ühe footoni jaoks. See on igati kooskõlas erirelatiivsusteooriaga, mille järgi osakese energia  $\epsilon$ , impulss  $p$  ja mass  $m$  on seotud valemiga  $\epsilon^2 = m^2c^4 + p^2c^2$ , millest footoni jaoks (mass  $m = 0$ ) järeltub  $\epsilon = cp$ . Niisiis footoni impulsi suuruseks tuleb

$$p = \frac{\epsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k, \quad (2.8)$$

ehk arvestades, et  $\mathbf{p} \uparrow\downarrow \mathbf{k}$ ,

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (2.9)$$

Analoogiliselt Plancki valemile on ka see valem võrdlemisi universaalne ja rakendatav nii elektromagnetilistele kui ka muudele lainele.

Üks ilmekamaid nähtusi footoni impulsi demonstreerimiseks on kiirguse lainepikkuse suurenemine röntgen- või  $\gamma$ -kiirguse hajumisel elektronidelt (Comptoni efekt).<sup>7</sup> Omistades footonile valemiga 2.9 antud impulsi, on seda nähtust võimalik üsna lihtsalt kirjeldada kui footonite mitteelastset hajumist elektronidel. Samamoodi avaldub footoni impuls näiteks hetkel, kui aatom kiirgab välja valguskandi: aatom tajub sel hetkel tagasilööki nagu püss tulistamise hetkel.

## 2.2.2 Valguse laineliste ja korpuskulaarsete omaduste vahekord

Mis määrab selle, kas teatavas situatsioonis avalduvad elektromagnetvälja lainelised või korpuskulaarsed omadused? Sellele küsimusele vastamiseks on kasulik võrrelda omavahel kiirgusi, mis vastavad elektromagnetlainete spektri kummalegi piirile. Teatavasti raadiolained on väga hästi kirjeldavad klassikalise elektromagnetteooria raames samas kui gamma-kiirgust käsitletakse peaaegu alati kvantidega. Ilmsed tähelepanekud on siin järgmised:

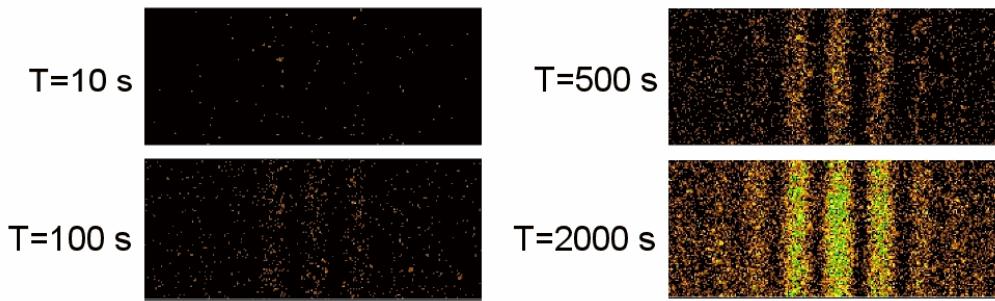
<sup>7</sup> Selle nähtuse jälgimiseks peab footoni energia olema märksa suurem kui (valents)elektroni seoseenergia aatomis, muidu interakteerub valgus aatomi kui tervikuga. Seepärast ongi efekt jälgitav vaid röntgen- või  $\gamma$ -kiirguse korral.

- Sama võimsuse juures on pikalainelise kiirguse kvante hulga rohkem (arvestades kui palju suurusjärke varieerub footoni energia üle elektromagnetlainete kogu diapasooni).
- Suure energiaga footonid avaldavad aines neeldudes suuremat efekti, seetõttu on neid ka lihtsam individuaalselt detekteerida.
- Kiirguse lainelised ilmingud (interferents, difraktsioon) muutuvad lainepikkuse vähenedes järjest raskemini vaadeldavaks. Teiste sõnadega, lainepikkuse lähenemisel nullile taandub laineoptika geomeetriliseks optikaks.

Optilises diapasoonis on  $h\nu$  üsna väike, mistõttu normaalse tugevusega valgusväljas on footonite arv niivõrd suur, et sellise valguskimbu omadused on praktiliselt eristamatud klassikalise pideva valguslaine omadustest ja valguse granulaarne olemus ei pruugi avalduda. Kvantomadused hakkavad ilmnema suhteliselt nõrkade valgusvoogude juures; küllalt tundlik valguse detektor ei anna siis enam pidevat signaali vaid diskreetseid impulsse, mis vastavad üksikute footonite neeldumissele detektoris. Heaks näiteks on valguse difraktsioon- või interferentspildi jälgimine, kui valguse intensiivsust on kahandatud sedavõrd, et seadet läbib igal ajahetkel ainult üks footon korraga. Loendades ekraanile langevaid footoneid positsioonitundliku detektoriga (nt fotoplaadiga või tänapäeval pigem tundliku CCD sensoriga), saadakse footonite statistiline jaotus, mis piisavalt pikaajalise ekspositsiooni korral koondub klassikaliseks intensiivsuse jaotuseks (joon. 2.9). Seega võib väita, et klassikaline elektromagnetlane (täpsemalt, kiiritustiheduse jaotus) kirjeldab footoni detekteerimise töenäosust erinevates ruumipunktides. Monokromaatse kiirguse kiirustiheusele  $I_e$  ( $\text{W/cm}^2$ ) vastab footonite voo tihedus  $I_n = I_e / h\nu$  (footonit sekundis  $\text{cm}^{-2}$  kohta).

Joonisel 2.9 kujutatud katsetulemus näitab ühtlasi ka seda, et lainelimingud (interferents) on seostatavad footoniga individuaalselt (footon interfererib iseendaga) mitte ei ole paljude footonite kollektiivse käitumise tulemus. Mingit kollektiivset efekti ei saagi ilmneda, sest on hästi teada, et vähemalt vaakumis valguskiired üksteist ei möjusta. Kvantmehaanika seisukohalt võib klassikalist elektromagnetlainet (Maxwelli võrrandite lahendit) vaadelda kui footoni lainefunksiooni (kvantmehaanika mõistete kohta vt lisa C).

Footonil kui elementaarosakesel on olemas ka omaimpulsimoment ehk spinn. Kui impulsimomendi ühikuks võtta Plancki konstant  $\hbar$ , siis footoni spinni suuruseks on 1.



Joonis 2.9. Positsioonitundliku footondetektoriga registreeritud ülinõrga valguse interferentsipilt sõltuvana signaali akumuleerimise ajast.

Ringpolariseeritud valguse puhul spinni projektsioon liikumissuunale on  $\pm 1$  sõltuvalt sellest kummaks suunas elektrivektor pöörleb. Ülejää nud polarisatsiooniga footoneid tuleb lugeda viibivana superpositioonilises olekus.

Tabelis 2 on kokkuvõtvalt esitatud vastavused elektromagnetkiirguse laine- ja kvantaspektide vahel.

**ÜLESANNE 3.** Monokromaatse kiirguse (lainepikkus 500 nm) kiiritustihedus on  $0,03 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Risti selle kiirguse teele asetatakse footondetektor, mille valgustundliku ala diameeter on 1 mm ja kvantsaagis 20% (st footoni neeldumine kutsub 20%-lise töenäosusega esile detekteeritava tugevusega vooluimpulsi). Mitu impulsi väljastab detektor keskmiselt igas sekundis? *Vastus:*  $1,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

**ÜLESANNE 4.** Üks intensiivsemaid jooni vesiniku gaaslahenduses on lainepikkusel 656 nm. Kui suure kiiruse omandab algseisest vesiniku aatom pärast sellise footoni emissiooni? *Vastus:* 0,6 m/s.

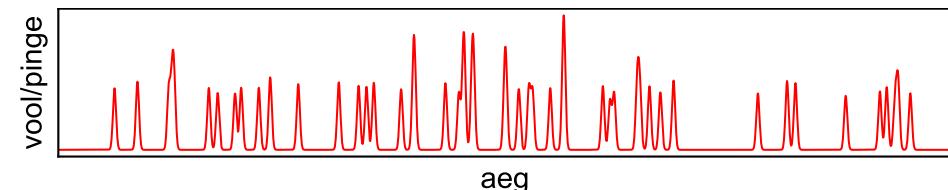
### 2.2.3 Footonite detekteerimine ja haavelmüra

Küllalt suure energiaga footoneid optilises diapasoonis on võimalik individuaalselt registreerida, kui valguse intensiivsus on hästi väike ning detektor on piisavalt kiire ja tundlik (joon. 2.10). Oletagem, et tegemist on *statsionaarse ja koherentse* kiirgusega, mida klassikaliseks saaks tõlgendada ideaalse siinulainena. Sellist kiirgust saab optilises diapasoonis põhimõtteliselt tekitada spetsiaalsete, stabiliseeritud võimsu-

Tabel 2. Vastavused elektromagnetkiirguse laine- ja kvantaspektide vahel.

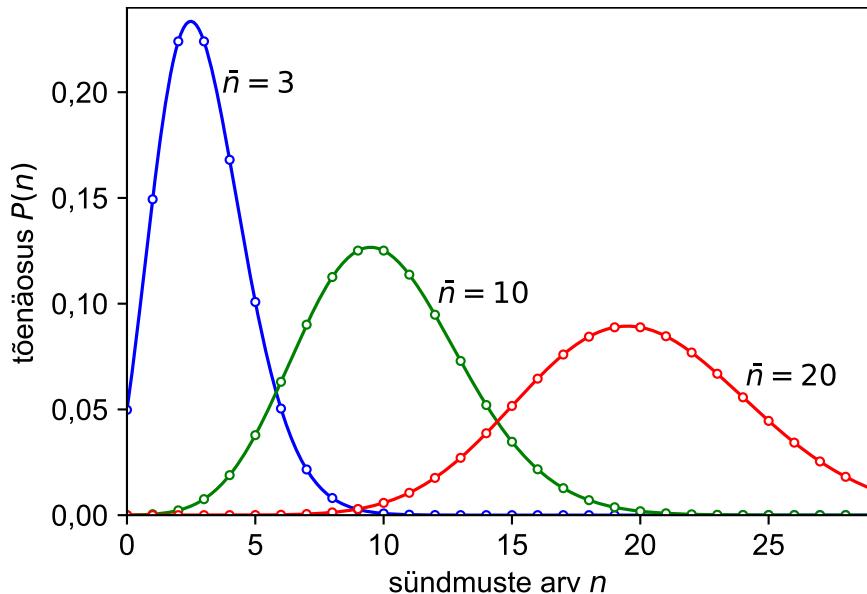
laine	osake
lainevektor $\mathbf{k}$	footoni impulss $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$
sagedus $\omega$	footoni energia $\epsilon = \hbar \omega$
intensiivsus	footoni leidmise töenäosus antud ruumipunktis
interferents	footoni laine funktsioonide superpositioon
difraktsioon	määramatuse relatsioon ( $\Delta x \Delta p_x \gtrsim \hbar$ )
polarisatsioon	footoni spinn

sega ühemoodiliste laserite abil (võrdluseks olgu märgitud, et radiolainete näol on sellise kiirguse tekitamine triviaalne). Ometi näitab footonloendur intensiivsuse fluktuatsioone ka sellises kiirguses, st igas järgnevas kindla pikkusega ajaintervallis registreeritav footonite arv ei ole konstant vaid varieerub teatud piirides (nagu on ilmne jooniselt 2.10).



Joonis 2.10. Ülinõrka statsionaarset kiirgusvoogu mõõtva tundliku fotodetektori signaal.

Footonite registreerimine sellises kiirguses kujutab endast **Poissoni protsessi**. Tegemist on üsna levinud tüüpi juhusliku protsessiga, mida rakendatakse nii füüsikas kui ka paljudes muudes valdkondades. Sellisele statistikale allub näiteks ajaühikus teatud pinnale langevate vihmapiiskade arv, radioaktiivse aine lähedusse asetatud Geigeri loenduri näit, gaasimolekuli poolt sooritatavate põrgete arv ajaühikus (vt lisa E), klientide arv teenindusasutuses (vt ülesanne 5), looduskatastroofide esinemine jms. Ilmselt kögil nimetatud juhtudel (1) protsess on statsionaarne, (2) sündmused on sõltumatud ja (3) kahe või enama sündmuse samaaegne esinemine



Joonis 2.11. Poissoni jaotuse kuju mõningate  $\bar{n}$  väärustele jäeks.

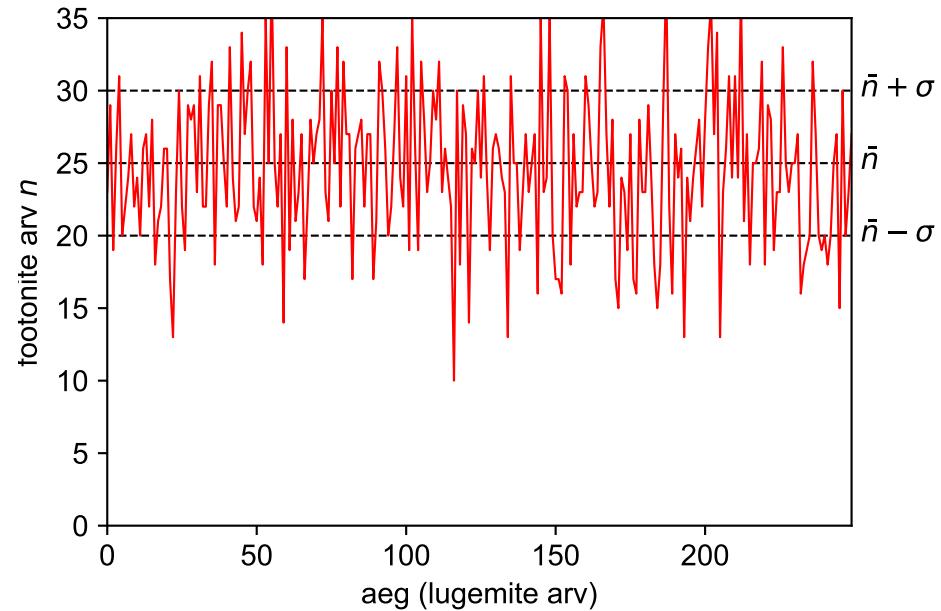
on kaduvväikese töenäosusega. Saab näidata (vt lisa B), et sellistel tingimustel töenäosus, et teatud kindla pikkusega ajavahemiku välitel regstreeritakse  $n$  sündmust (footonit), on antud **Poissoni jaotusega**:

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}, \quad (2.10)$$

kus  $\bar{n}$  on keskmise sündmuste arv selles ajavahemikus.  $\bar{n}$  on selle jaotuse ainus parameeter. Selle jaotuse kuju (joon. 2.11) on lähedane normaaljaotusele, mis on tsentreeritud kohal  $n = \bar{n}$ .

Niisiis kirjeldatud statsionaarse kiirguse intensiivsuse regstreerimine footonloenduse režiimis võib anda tulemiks põhimõtteliselt mistahes vääruse nullist lõpmatukseni, kuigi suurima töenäosusega on lugem  $\bar{n}$  ümbruses. Fluktuatsioonide ulatust (ehk siis jaotusfunktsiooni laiust) iseloomustab ruutkeskmise hälve keskväärtuse suhtes:

$$\sigma = \sqrt{\langle (n - \bar{n})^2 \rangle} = \sqrt{\sum_{n=0}^{\infty} (n - \bar{n})^2 P(n)}.$$



Joonis 2.12. Ülinõrga statsionaarse kiirguse intensiivsust regstreeriva footonloenduri näit sõltuvana ajast.

Vastav rehkendus Poissoni jaotuse korral annab  $\sigma = \sqrt{\bar{n}}$ . Seega signaal-müra suhe  $\bar{n}/\sigma = \sqrt{\bar{n}}$  ehk siis paraneb võrdeliselt ruutjuurega signaali tugevusest (ehk signaali kogumise või keskmistamise ajast  $\Delta t$ , sest  $\bar{n} = \mu \Delta t$ , kus  $\mu$  on footonite keskmise arv sekundis). Kui näiteks  $\mu = 100 \text{ s}^{-1}$  ja  $\Delta t = 1 \text{ s}$ , siis  $\bar{n} = 100$  ja müra suhteline amplituud on 10%; kui aga  $\mu = 10^6 \text{ s}^{-1}$  (lihtsa fotoelektronkorddisti lineaarsuse piir), on müra suhteline amplituud kõigest 0,1%. Sellist liiki müra nimetatakse **haavelmüräks**. Joonisel 2.12 on modelleeritud haavelmüraga signaali möötmise tulemus. Üks näide haavelmürä mõjust mõõdetud signaalile on toodud ka jaotises 4.2 (joon. 4.5).

Klassikaliste kiirgusalikate teises äärmuses on termilised kiirgusalikad, mis tekivad **kaootilist kiirgust**, mis on suure hulga sõltumatute kiirgusaktide resultant. Kaootilises kiirguses on koherents tuvastatav vaid (üsna lühikese) **koherentsiaja** välitel, pikemas ajasmastaabis toimub aga kiirgusvõimsuse fluktueerumine. Kui õnnestuks sellise kiirguse intensiivsust regstreerida kiiremini kui on selle koherentsikestus, peaks tulemus olema determineeritud Boltzmanni jaotusega nagu kohane termilise tasakaalu korral. Enamasti on aga signaali akumuleerimise (keskmistamise) aeg

hulga pikem kiirguse koherentsiajast, mispuhul footonloenduse statistika on ikkagi kirjeldatav Poissoni jaotusega.

Saab realiseerida ka mitteklassikalisi kiirgusallikaid, mis töepooltest kiirgavad footoneid enam-vähem ühtlase intervalli tagant (st jaotus  $P(n)$  on kitsam kui valemiga 2.10 kirjeldatud Poissoni jaotus). Selline on näiteks üksikmolekulil põhinev kvantkiirgur, mida ergastatakse lühikese laserimpulsiga. Sest kui ergastatud molekul on footoni kiiranud, ei saa ta koheselt kiirata järgmist footonit vaid peab ootama järjekordset laserimpulssi, et uesti ergastuda.

**ÜLESANNE 5.** Juuksurisalangi külastab keskmiselt 5 klienti tunnis. Kui suur on töenäosus, et järgneva poole tunni jooksul ei saabu ühtegi klienti?

## 2.3 Spektraalmuutujad

Footoni mõiste sissetoomisega oleme võtnud kasutusele veel ühe spektraalmuutuja, footoni energia  $\epsilon$ . Monokromaatse kiirguse "värvust" võime niisiis identifitseerida ükskõik millisega suurustest  $\lambda$ ,  $\nu$ ,  $\bar{\nu}$  ja  $\epsilon$ . Optilise diapasooni ultravioletses osas mõõdetakse laineplikkust enamasti **nanomeetrites** ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ), infrapunases piirkonnas on sobilikum **mikromeeter** ( $1\text{ }\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$ , tuntud ka nimetuse "mikron" all). Nähtavas diapasoonis kasutatakse mõlemat. Levinud ühik on ka **ongström** ( $1\text{ \AA} = 0,1\text{ nm}$ ). Laineavu on mugav mõõta pöördsentimeetrites ( $\text{cm}^{-1}$ ), footoni energiat on aga tavaks väljendada elektronvoltides ( $1\text{ eV} \approx 1,6 \times 10^{-19}\text{ J}$ ).<sup>8</sup> Praktiliseks teisendamiseks kõige levinumate ühikute vahel on kasulik meeles pidada seosed

$$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1} = \frac{10^7}{\lambda/\text{nm}}, \quad \epsilon/\text{eV} \approx \frac{1240}{\lambda/\text{nm}}.$$

See, millist nendest neljast suurusest on kõige otstarbekam kasutada, sõltub kontekstist. Näiteks valguse difraktsionist rääkides on loomulik kasutada laineplikkust, kuna just viimase võrdlus pilu laiusega või difraktsioonvõre triipude sammuga määrab difrageerumise määra. Samas gamma-kiirguse laineomadused reeglina ei ilmne, gamma-kiirguse osalusel toimuvate protsesside puhul on oluline hoopis gamma-kvandi energia. Käsitledes valguse võimalikku interaktsiooni võnkuva molekuliga,

<sup>8</sup>On olemas ka aatomikvantteooriast pärinev loomulik energiaühik hartree =  $m_e e^4 / (4h^2 \epsilon_0^2) \approx 27,2\text{ eV}$  (jaotis 6.1.1), kuid eksperimentaalfüüsikas kasutatakse seda harva.

on printsipiaalne jällegi valguse sagedus (võrrelduna molekuli omavõnkesagedusega).

Optilises diapasoonis on primaarseks mõõdetavaks spektraalmuutujaks traditsiooniliselt laineplikkus, mida vajadusel saab mõõta väga suure täpsusega. Märgime, et laineplikkus sõltub keskkonnast, seepärast peetakse laineplikkusest rääkides enamasti silmas laineplikkust vaakumis (või õhus). Sageduse ja energia otsene mõõtmine on keeruline. Laineplikkuse probleem on aga selles, et ta ei ole proporsionaalne energiaga. Sellest puudusest on vaba laineplikkuse pöördväärtus ehk laineav, mis on võrdeline nii sageduse kui ka footoni energiaga, kuid erinevalt sagedusest või energiast ei nõua valguse kiiruse ega Plancki konstanti täpse väärtsuse teadmist. Sisuliselt laineav on sama mis sagedus ja vahel ka ühikut  $\text{cm}^{-1}$  ennast nimetatakse laineavuks. Näiteks kiirguse  $15000\text{ cm}^{-1}$  kohta öeldakse, et selle sagedus laineavudes on 15000.

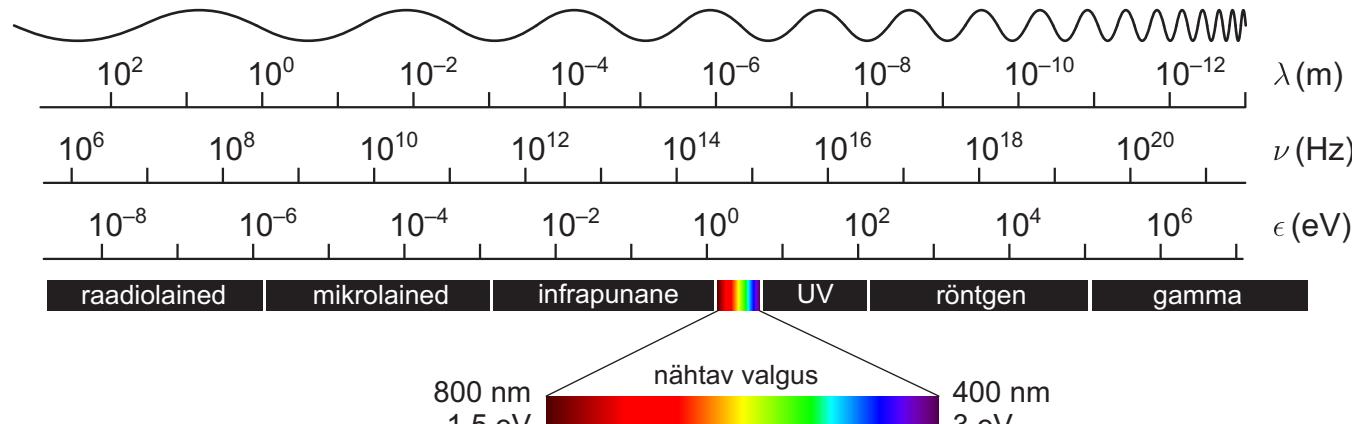
Teoreetilisteks arvutusteks on sageli  $\bar{\nu}$  ja  $\nu$  asemel mugavam kasutada analoogseid nurgaühikutes mõõdetavaid suuruseid  $k$  ja  $\omega$ , mille kaudu harmoonilisi võnkumisi kirjeldavad avaldised on esitatavad kompaktsemalt, näiteks

$$E = E_0 \cos(2\pi\bar{\nu}x - 2\pi\nu t) \quad \text{vs} \quad E = E_0 \cos(kx - \omega t).$$

## 2.4 Elektromagnetlainete skaala

Elektronide energiad aatomi sisemistes elektronkihtides on keV piirkonnas, valentselektronidel aga eV piirkonnas. Spektrite peenstruktuuri tingivad energiasemete lõhenemised on  $10^{-3}\text{ eV}$  ( $10\text{ cm}^{-1}$ ) suurusjärgus, üligeenstruktuur aga  $10^{-6}\text{ eV}$  (300 MHz) suurusjärgus. Molekulide võnkeergastuste energiad on tüüpiliselt  $10^{-1}\text{ eV}$ , pöörlemisergastustel  $10^{-3}\text{ eV}$  suurusjärgus. Niisiis kiirguse ja aine interaktsioonis aset leidvate füüsikaliste protsesside iseloom sõltub oluliselt kiirguse spektraaldiapasoonist. Põhimõtteliselt varieerub elektromagnetilise kiirguse laineplikkus nullist lõpmatuseni.<sup>9</sup> Kogu elektromagnetlainete skaala on tinglikult jaotatud väiksemateks piirkondadeks (joon. 2.13). See jaotus tuleneb vastavalt iseloomulikele füüsikalistele protsessidele, milles elektromagnetkiirgus osaleb. Põhimõttelist erinevust erinevaga nimetusega elektromagnetkiirguste vahel ei ole.

<sup>9</sup>Rangelt võttes seab alumise piiri nn Plancki pikkus ( $\sim 10^{-35}\text{ m}$ ), ülemise piiri aga nähtava universumi ulatus ( $\sim 10^{26}\text{ m}$ ).

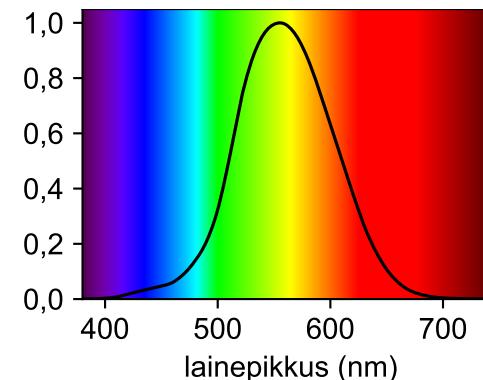


Joonis 2.13. Elektromagnetlainete skaala.

Raadiolained hõlmavad selliseid laine pikkusi, mida on võimalik kergesti tekitada ja detekteerida mitmesuguste antennide abil. Mikrolained on sellised elektromagnetlainet, mis levivad metallist lainejuhtides. Raadio- ja mikrolainete kasutamisele tugineb kaks spektroskoopiavaldkonda: tuumamagnetresonants (NMR) ja elektronspinnresonants (EPR). Nendes katsetes jälgitakse üleminnekuid erinevate aatomituuma või elektri spinnseisundite vahel. Seejuures kiirguse sagedus on fikseeritud, resonantsi otsitakse aga välise magnetvälja muutmise teel, kuna magnetvälja rakendamine nihutab spinnseisundite energiaid.

Aatomid molekulides ja kristallides võnguvad sagedusega  $10^{13}\dots 10^{14}$  Hz. Need sagedused kuuluvad infrapunasesse piirkonda. Kogu infrapunane diapasoon liigendatakse spektroskoopia seisukohalt kolmeksi. Kauges infrapunases piirkonnas ( $10\dots 400\text{ cm}^{-1}$  ehk  $30\dots 1000\text{ }\mu\text{m}$ ) interakteerub kiirgus molekulide pöörlemisega. Keskmise infrapunane ala ( $400\dots 4000\text{ cm}^{-1}$  ehk  $2,5\dots 30\text{ }\mu\text{m}$ ) on karakterne võnkumistele. Nähtava piirkonnani ulatuvas lähi-infrapunases diapasoonis ( $4000\dots 14000\text{ cm}^{-1}$  ehk  $0,8\dots 2,5\text{ }\mu\text{m}$ ) võivad avalduda võnkumiste ülemtoonid. Võnke- ja pöörlemisergastustega seondub kaks spektroskoopiavaldkonda: infrapunaneeldumine ning kombinatsioonhajumine (ehk Raman-hajumine). Tegemist on ükssteist täiendavate meetoditega, sest resonantsid, mis ilmutavad ennast Raman-spektrites, ei pruugi avalduda neeldumises ja vastupidi.

Nähtav diapasoon hõlmab ligikaudu vahemiku  $400\dots 700\text{ nm}$ , mis on määratud



Joonis 2.14. Inimsilma suhteline tundlikkus erineva laine pikkusega optilisele kiirgusele.

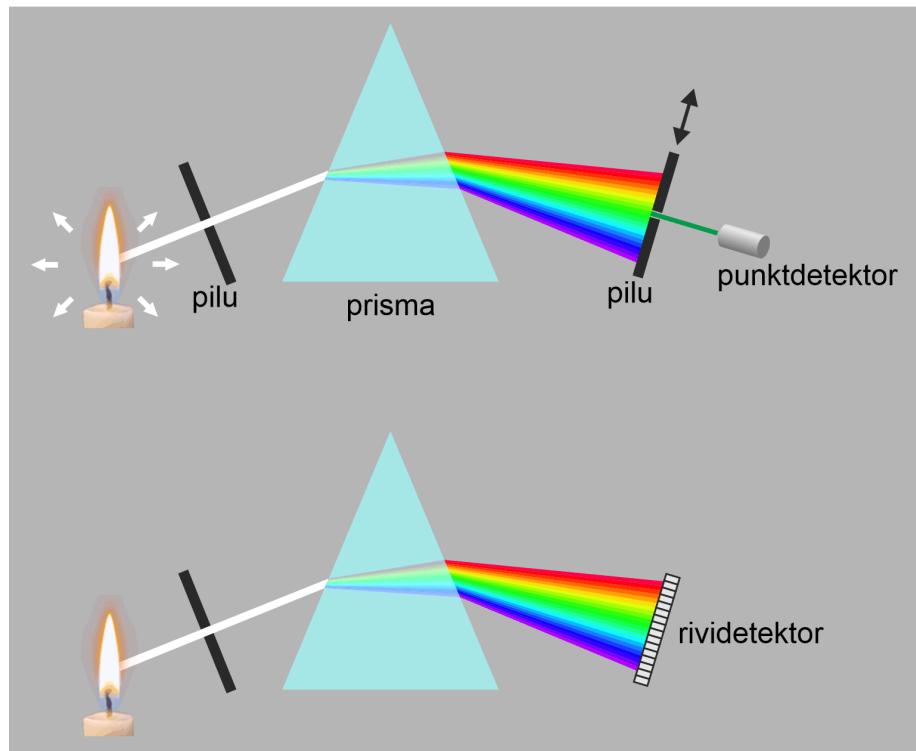
silma tundlikkusega elektromagnetilisele kiirgusele (joon. 2.14). Sellele järgneb ultravioletne piirkond, mis ulatub  $10\text{ nm}$ -ni. Piirkonda  $10\dots 180\text{ nm}$  nimetatakse ka vaakumultravioletiks, sest  $180\text{ nm}$ -st lühematel laine pikkustel hakkab õhu hapnik tugevasti neelama ja katsete teostamiseks selles spektraalpiirkonnas tuleb katse seade asetada vaakumisse. Nii ultravioletses kui ka nähtavas piirkonnas on kiirguse ja aine põhiliseks interaktsioonimehhanismiks üleminnekud aatomi välistes elektronkihtides. Ultravioletkiirgust ja sellest veel suurema energiaga kiirgusi nimetatakse ioniseerivaks kiirguseks, kuna sellise kiirguse kvandi energia on piisav aatomite ioniseerimiseks.

Ultraviolettkiirgusele järgneb **röntgendiapasoon** energiatel  $10^2 \dots 10^5$  eV. Kiirgus on oma nime saanud teadlase W. Röntgeni järgi, kes 1895 a. selle avastas. Röntgenkiirguse allikaks on üleminekud aatomi sisemistes elektronikihtides. Röntgenkiirgi laine pikkusega  $>0,1$  nm nimetatakse **pehmeks** tingituna asjaolust, et see kiirgus neeldub tugevasti õhus (nagu ka vaakumultraviolet). Pehme röntgeni laine pikkused  $10^{-9} \dots 10^{-10}$  m on vörreldavad aatomitevaheliste kaugustega kristallides, seega kristalli läbides selline röntgenkiirgus difrageerub. Tekkiv difraktsioonipilt on karakterne iga kristallstruktuuri jaoks olles aluseks **röntgenstruktuuranalüüsile**. Röntgenkiiri laine pikkusega  $<0,1$  nm nimetatakse aga **kalgiks** tingituna nende suurest läbitungimisvõimest. Kalgi röntgeni ja sellele järgneva gamma-kiirguse (mis on tingitud tuumareaktsoonidest) laine pikkused on väiksemad kui aatomite mõõtmed mistöttu selline kiirgus käitub pigemini osakeste kui lainetena ja suudab kergesti ainet läbida.

Käesolevas kursuses käsitletakse **optilise spektroskoopia** aluseid. **Optilise kiirguse** all peetakse silmas sellist elektromagnetkiirgust, mis on manipuleeritav **optiliste süsteemidega**: peegel, lääts, prisma, difraktsioonvõre jne. Optiline diapasoon hõlmab ultravioletse, nähtava ja infrapunase piirkonna (orienteeruvalt 10 nm...1 mm). Mõnikord defineeritakse optilise diapasoonina vahemik 200 nm...2,5 μm, mis on nähtavat diapasooni katva üldotstarbelise spektraalaparatuuri (nt spektrofotomeetri) valdav tööpiirkond.

## 2.5 Kiirguse spekter ja selle mõõtmine

**Kiirguse spekter ehk spektraalkoostis** iseloomustab kiirguse võimsuse jaotust laine pikkuse, sageduse või mõne muu muu spektraalmuutuja järgi. Kvalitatiivse ettekujutuse kiirguse spektraalkoosseisust võib anda näiteks viisil, mis oli toodud joonisel 1.3. See on sobilik peamiselt joonspektrite korral.<sup>10</sup> Esmapilgul näib, et spektri täpseks kvantitatiivseks kirjeldamiseks tuleb lihtsalt esitada kiirguse võimsuse väärtsused kõigil laine pikkustel. Kuid seda pole võimalik teha, sest laine pikkus muutub pidevalt ja omab seega lõpmata palju vääruseid, samas kui kiirguse koguvõimsus on lõplik, mis tähendab, et konkreetset laine pikkust omava kiirguse võimsus on null. (Analoo-



Joonis 2.15. Kiirguse spektraalkoostise mõõtmise põhimõte.

giliselt ei oma mõtet näiteks küsimus, kui palju on maailmas inimesi, kelle pikkus on täpselt 180 cm.) Küll aga saab rääkida kiirguse võimsusest mingis laine pikkuste vahemikus. Kiirguse võimsus **spektraalmuutuja ühikulise vahemiku kohta** ehk **võimsuse spektraaltihedus** ongi sobilik karakteristik kiirguse tugevuse iseloomustamiseks konkreetsel laine pikkusel. Näiteks ereda valge valgusdioodi summaarne kiirgusvõimsus on umbes 1 W ja valdav osa kiirgusest asub nähtavas diapasoonis (vahemikus 450...650 nm), seega kiirguse võimsuse spektraalne tihedus tuleb keskmiselt  $1 \text{ W}/200 \text{ nm} = 5 \text{ mW/nm}$ .

Vaatleme sisulist mõõtmisprotseduuri, mis tuleb kiirguse spektri registreerimiseks läbi viia. Enamus spektraaliisti kasutab mõnesugust optilist elementi, mis võimaldab erineva laine pikkusega komponendid üksteisest ruumiliselt eraldada. Lihtsamal juhul võib selleks olla prisma (prisma materjalil murdumisnäitaja sõltub laine pikkusest).

<sup>10</sup>Vanemas kirjanduses võib sageli leida joonisele 1.3 sarnanevaid halltoonis pilte, mis saadi fotoplaati detektorina kasutades.

Sel viisil saadud ruumiliselt dispergeeritud spektri registreerimiseks võib näiteks kitsa pilu abil välja eraldada küllalt monokromaatse osa kiirgusest ja mõõta pilu taha paigutatud fotodetektoriga saadud valguskiire intensiivsust (joon. 2.15). Seejärel tuleb pilu nihutada järgmisesse positsiooni ja korrata mõõtmist. (Ekvivalentelt võib muidugi kogu spektri registreerida ka ühekorraga, kasutades rividetektorit, nagu näidatud joonisel.) Seejuures pilu ei saa olla siiski lõpmata kitsas, sest siis oleks pilu läbinud valguse intensiivsus null. Tehes aga pilu lõpliku laiusega, langeb detektorile kiirgus teatud väikeses kuid lõplikus lainepekkuse vahemikus  $\lambda \dots \lambda + \Delta\lambda$ . Seega sellise mõõtmise otseseks tulemiks on mitte sile spekter, vaid histogramm, kus tulpa-sid on lõplik arv ja tõepoolest intensiivsuse teljele saab kanda võimsuse (joon. 2.16). Arvutades aga detektoriga mõõdetud võimsuse  $\Delta I$  ja lainepekkuse vahemiku  $\Delta\lambda$  suhte, saame hinnangu kiirguse võimsuse spektraalsele tihedusele lainepekkusel  $\lambda$ . Nimetatud suhe esimeses lähenduses ei sõltu pilu laiusest, sest nii  $\Delta\lambda$  kui ka  $\Delta I$  kasvavad proporsioonis pilu laiusega. Matemaatiliselt rangelt väljendudes tuleks võimsuse spektraalne tihedus lainepekkusel  $\lambda$  defineerida järgmiselt:

$$\Phi(\lambda) = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{\Delta I}{\Delta\lambda}$$

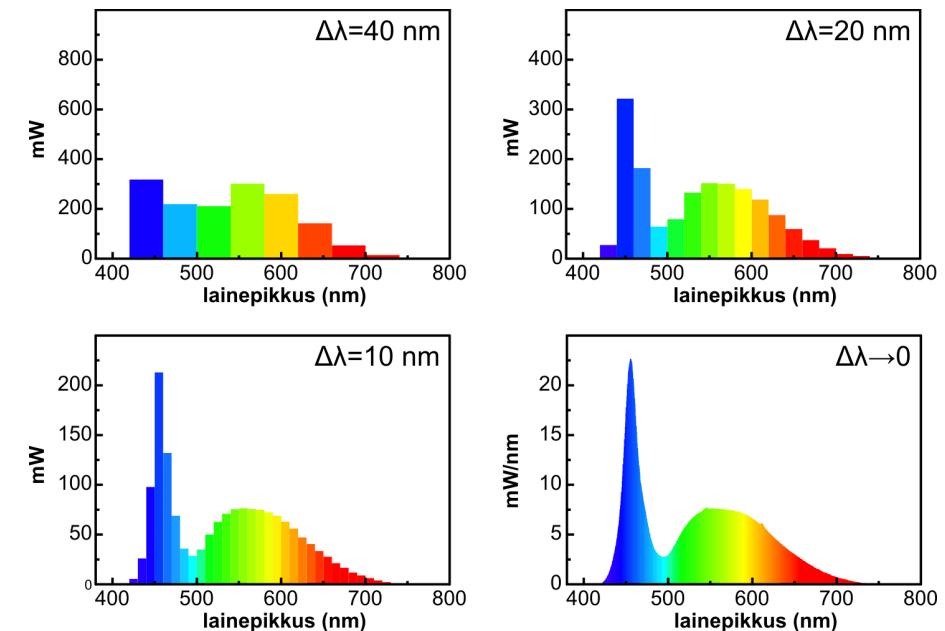
Vajadusel võime kiirguse võimsuse lisaks normeerida veel ka ühikulisele pindala-le või ühikulisele ruuminurgale. See annab vastavalt **spektraalse kiirustiheduse** või **spektraalse kiirustugevuse**. Igal juhul selle suuruse integreerimine üle kõikide koordinaatide (sh spektraalkoordinaadi) annab kiirguse koguvõimsuse.

Kiirguse intensiivsuse mõõduna võib kasutada võimsuse (vattides) asemel ka footonite arvu sekundis. Kumba variandi praktiliselt eelistada, sõltub mingil määral detektorist (termilise detektori korral on loomulikum valik võimsus, tundliku fotoelektrilise detektori korral footonite arv). Esimesel juhul tähistame spektrit  $\Phi_e(\lambda)$ , teisel juhul  $\Phi_n(\lambda)$ . Teades Plancki valemit 2.7, on nende vahel konverteerimine triviaalne:

$$\Phi_e(\lambda) = \Phi_n(\lambda) h\nu = \Phi_n(\lambda) \frac{hc}{\lambda}.$$

Joonisel 2.17 on näitena toodud mõningate tuntud valgusalalikate spektrid.

Asjaolu, et kiirguse spekter ei kirjelda mitte kiirguse võimsust konkreetsel lainepekkusel, vaid võimsuse spektraalset tihedust, muutub oluliseks siis, kui on tarvis teostada

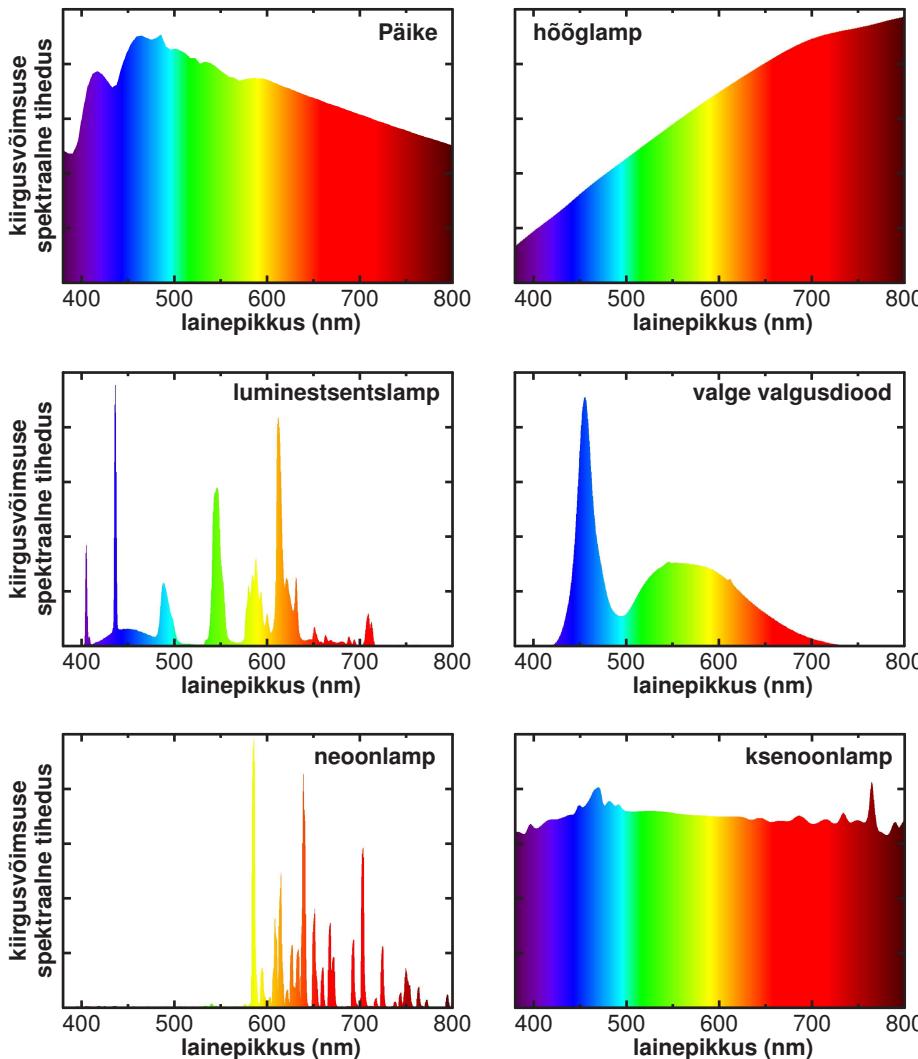


Joonis 2.16. Valge valgusdiode spektri mõõtmise tulemus sõltuvalt spektraalakna laiusest. Viimasel graafikul on spektraallahutus juba nii suur, et spekter muutub praktiliselt pidevaks ning võimsuse asemel tuleb kasutusele võtta võimsuse spektraaltihedust.

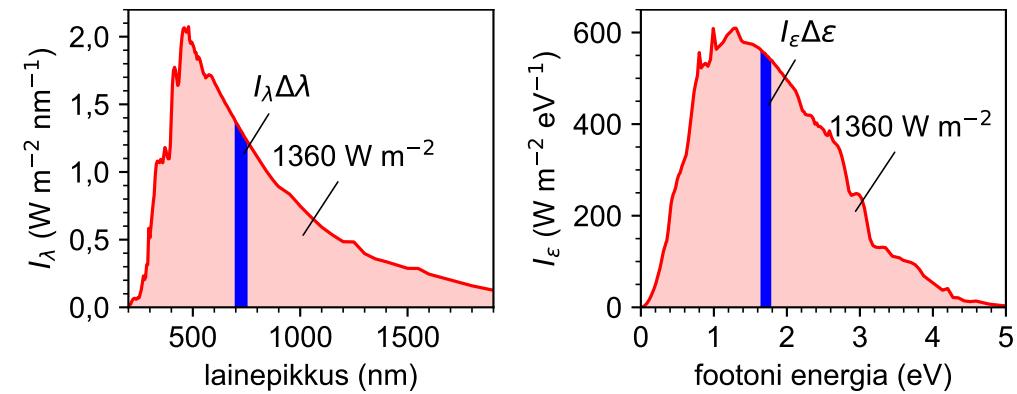
**spektraalmuutuja vahetus**, kusjuures uus spektraalmuutuja ja algne spektraalmuutuja ei ole omavahel proporsionaalsed (nt lainepekkuselt sageusele või vastupidi). Olgu meil näiteks antud kiirguse spekter (spektraalne kiirustihedus) lainepekkuse skaalas, mille me tähistame  $I_\lambda(\lambda)$ . Niisiis  $I_\lambda(\lambda)\Delta\lambda$  on kiirustihedus väikeses lainepekkuse vahemikus  $\lambda \dots \lambda + \Delta\lambda$ . Sama spektri saamiseks energiaskaalas,  $I_\epsilon(\epsilon)$ , paneme tähele, et kiirgusvõimsused vastavates spektraalvahemikes peavad olema võrdsed:  $I_\epsilon(\epsilon)\Delta\epsilon = I_\lambda(\lambda)\Delta\lambda$ , kus vahemikud  $\Delta\epsilon$  ja  $\Delta\lambda$  on üksteisega vastavuses (joon. 2.18). Seega

$$I_\epsilon(\epsilon) = I_\lambda(\lambda) \frac{\Delta\lambda}{\Delta\epsilon}.$$

Piirjuhul  $\Delta\lambda \rightarrow 0$  pole suhe  $\Delta\lambda/\Delta\epsilon$  midagi muud kui  $\lambda$  tuletis  $\epsilon$  järgi. Kuna  $\lambda = c/v = ch/\epsilon$ , siis  $d\lambda/d\epsilon = -ch/\epsilon^2$ . Miinusmärk näitab siin vaid seda, et  $\lambda$  kasvades



Joonis 2.17. Mõningate tuntud valgusallikate kiirguste spektrid. Vertikaalteljel on suhtelised ühikud (selle töttu on numbriline skaala üldse ära jäetud), sest absoluutsete väärustute näitamiseks tuleks määratleda, millisel kaugusel valgusallikast on kiirust registreeritud, milline on valgusallika koguvõimsus jms (vrdl. joon. 9.5).



Joonis 2.18. Päikesekiirguse spektraalne kiirustihedus erinevates spektraalmuutujates.

$\epsilon$  väheneb, mis pole siinjuures oluline.<sup>11</sup> Seega kokkuvõttes

$$I_\epsilon(\epsilon) = I_\lambda(ch/\epsilon) \frac{ch}{\epsilon^2}.$$

Nagu näha, tuleb lisaks abstsiss-telje väärustuse muutmisele ( $\lambda$  asemel  $ch/\lambda$ ) spektri ordinaat-telje väärused läbi jagada  $\epsilon^2$ -ga, mille tulemusena modifitseerub nii spektri kuju kui ka selle maksimumi asukoht. Kitsaste spektrijoonte puhul on see muutus tühine, seevastu laiade kiirgusbade korral (nagu joonisel 2.17 või 2.18 kujutatud hõöglambi, valgusdioodi, Päikese või ksenoonlambi spekter) on efekt märgatav. Siiski, ka joonspektri korral muutub vähemalt spektrijoonte tugevuste vahekord.

Spektreid, mis sisaldavad kiirgus- või neeldumisjooni diskreetsetel laine pikkustel (st spektrijoonte laius  $\Delta\lambda \ll \lambda$ ), nimetatakse **joonspektriteks**. Joonspektri näiteks on üksikute aatomite kiirgus- ja neeldumisjooned, mis on tingitud diskreetsete energiatasemetel olemasolust aatomis. **Pidevspekrite** puhul leiavad intensiivsuse mär-

<sup>11</sup> Praegusel lihtsal juhul võib läbi ajada ka üldse ilma diferentsiaalarvutuseteta:

$$\lambda + \Delta\lambda = \frac{ch}{\epsilon - \Delta\epsilon} = \frac{ch(\epsilon + \Delta\epsilon)}{\epsilon^2 - \Delta\epsilon^2} \approx \frac{ch(\epsilon + \Delta\epsilon)}{\epsilon^2} = \frac{ch}{\epsilon} + \frac{ch\Delta\epsilon}{\epsilon^2} = \lambda + \frac{ch\Delta\epsilon}{\epsilon^2},$$

millest

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\epsilon} = \frac{ch}{\epsilon^2}.$$

gatavad muutused aset alles sagedusvahemikus, mis on võrreldav  $\lambda$ -ga. Sellised spektrid esinevad kondensaine puhul (tahkised ja vedelikud, ka gaasid kõrge rõhu all). Tüüpiline näide on hõõguva keha soojuskiirguse spekter. Praktilisi näiteid nimetatud spektritüüpidest võib leida ka joonisel 2.17.

**ÜLESANNE 6.** Absoluutsest musta keha soojuskiirguse spekter (spektraalne kiirgavus) temperatuuril  $T$  avaldub sagedusskaalas järgmiselt:

$$M_{e,\nu}(\nu) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (2.11)$$

Siin intensiivsust väljendatakse võimsusega pinnaühiku kohta. Teisendage see kiirgusspekter lainepikkuste skaalasse ja väljendage intensiivsus footonite arvu kaudu.

Vastus:

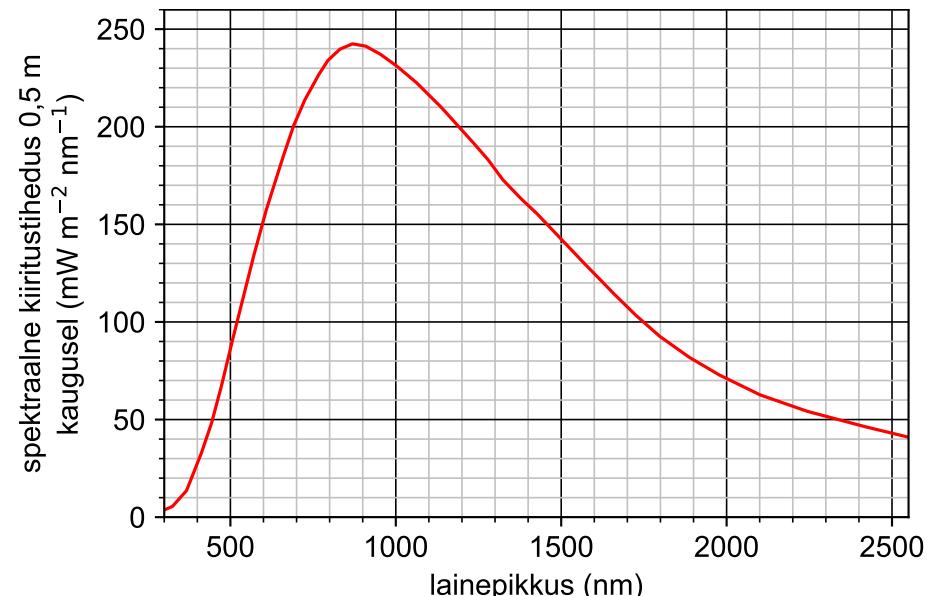
$$M_{n,\lambda}(\lambda) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}.$$

**ÜLESANNE 7.** Joonisel 2.19 on toodud 1000 W hõõglambi spektraalne kiirustihedus mõõdetuna 0,5 m kaugusel hõõgniidist. Veenduge, et arvväärtused graafiku vertikaalteljel on kooskõlas lambi koguvõimsusega, eeldades et lambi kiirgus on enam-vähem isotroopne.

### 3 KIIRGUSE NEELDUMINE JA HAJUMINE

#### 3.1 Valguse levimise mehhanism optiliselt homogeenses keskkonnas

Paljud materjalid on optiliselt hästi läbipaistvad: valgus levib neis sirgjooneliselt ja ilma märgatava sumbumiseta, nagu vaakumis. Võrreldes vaakumiga on valguse leviku mehhanism ja levimise kiirus aines siiski erinevad. Kuigi mikroskoopiliselt järgib valgus endiselt fundamentaalseid optikaseaduseid (st Maxwell'i võrrandeid), toimub samas ka pidev energiavahetus valguslaine ja aineosakeste vahel. Laineprotsessist haaratud ruumipiirkonnas aine laetud koostisosakesed (põhiliselt elektronid, mis on aatomituumadest märksa kergemad) hakkavad ostsilleerima elektromagnetlaine toimel. Võnkuvad laetud osakesed kiirgavad sekundaarseid elektromagnetlaineid.



Joonis 2.19. 1000-vatise hõõglambi spektraalne kiirustihedus (vt ül. 7).

Viimased on koherentsed primaarlaineega, sest elektronide võnkumine toimub samas rütmis primaarlaineega (sundvõnkumine). Primaarlaine ja lainefrondi kõikidest punktidest pärinevate sekundaarlainete superpositsioon (interferents) annab resultantlane (**Huygensi-Fresneli printsip**). Täpne analüüs näiteb, et optiliselt homogeenes keskkonnas (st keskkonnas, mille heterogeensus avaldub alles lainepikkusest palju väiksemas mastaabis) sekundaarlained kustutavad üksteist praktiliselt täielikult kõigis suundades, välja arvatud primaarlaine suunal. Järelikult resultantlane levib samas suunas kui primaarlaine.

Samas on sekundaarlaine primaarlaine suhtes teatava faasinihkega. Selle tõttu resultantlane faasikiirus tuleb erinev valguse kiirusest vaakumis:  $v = c/n$ , kus  $n$  on keskkonna **murdumisnäitaja**. Vastavalt väheneb ka lainepikkus (sest sagedus jäab samaks). Nagu on teada mehaanikast (sundvõnkumiste teoriast), keha võngub küll sundiva jõu sagedusega, ent võnkeamplituud ja faasinihe sundiva jõu suhtes sõltuvad sagedusest. Sellest tingituna ka valguse levimise kiirus hakkab sõltuma valguse sagedusest ehk ilmneb **murdumisnäitaja dispersioon**.

Märgime, et valguse hajumine (kõrvalekaldumine sirgjoonelisest levimisest) on ala-

ti seotud aine heterogeensusega. Optiliselt homogeense aine korral on hajumine küll väga väike, kuid täielikult elimineerida ei õnnestu seda kunagi, sest hiljemalt atomaarsel tasandil ilmneb ikkagi aine granulaarne struktuur. See seab näiteks teoreetilise piiri valguse levikule optilistes kaablites (klaaskius ehk fiibris). Optiliselt homogeenseks võib pidada kõiki vedelikke ja tahkiseid (aatomite vahekaugus on mõne Å suurusjärgus). Gaasides võivad aatomite vahekaugused olla küll märksa suuremad (standardtingimustel mõnikümmend Å) ent samas on hajutavate osakeste (aatomite) paigutus ka horedam. Gaaside korral on hoopis olulisemateks hajutamisentsrititeks aine tiheduse termilised fluktuatsioonid.

Niisiis valguse läbiminekul ainest kulub osa valguse energiast elektronide vm aine koostisosiste võnkumapanemiseks. Ergastatud osakeste energia voidakse ära kulumata mitmesugusel viisil: osa energiast ühineb primaarlainega sekundaarlainete näol, osa energiat hajub muudes suundades keskkonna mittehomogeensuste töötu, osa energiast kiiratakse välja teistsuguse sagedusega elektromagnetlainetena (luminestsentsina) ja osa energiat muundub aine siseenergiaks (soojuseks). Järgnevalt vaatleme, milliste füüsikaliste suurustega saab valguse sumbumist kirjeldada.

## 3.2 Neeldumiskoeffsient. Bouguer'-Lamberti seadus.

Vaatleme suunatud monokromaatse kiirguse levimist homogeenses keskkonnas. Kuna ükski materjal ei ole ideaalselt läbipaistev, siis selle kiirguse intensiivsus järkjärgult kahaneb läbitud teepikkusega. Vastava üldise seaduspära saab leida väga kergesti, ilma et oleks tarvis teada kiirguse neeldumise füüsikalist mehanismi. Olgu  $d$  sellise ainekihi paksus, mida läbides selle konkreetse lainepekkusega kiirgus nõrgeneb mingi kindel arv kordi, nt 2 korda. Kui nüüd lisada teine sama paksusega ainekiht, siis kiirgus nõrgeneb veel täiendavalt 2 korda, ehk kokku juba 4 korda. Selliselt jätkates saame, et  $n$  sellise kihi järjestikusel läbimisel nõrgeneb kiirgus  $2^n$  korda ja järgijäändud kiirguse intensiivsus on  $I = I_0/2^n = I_0 \cdot 2^{-n}$ , kus  $I_0$  on algintensiivsus. Teiselt poolt, kogu läbitud teepikkus aines on ilmselt  $x = nd$ , millest  $n = x/d$ , seega  $I = I_0 \cdot 2^{-x/d}$ . Kuigi tegur 2 (või ka 10) tundub praktilises mõttes mugav, on matemaatiliseks fundamentaalkonstandiks siiski arv  $e = 2,7182\dots$  (naturaallogaritmide alus). Seega suuruse  $d$  asemel toome sisse hoopis kihi paksuse  $\delta$ , mida läbides kiirgus nõrgeneb  $e$  korda. Veelgi sagedamini iseloomustatakse aine neelamisvõimet

pikkuse  $\delta$  pöördväärtsusega  $\alpha = 1/\delta$ , mida nimetatakse **neeldumisteguriks**. Kokkuvõttes oleme välja jõudnud kiirguse neeldumist kirjeldava **Bouguer'-Lamberti seaduse**ni:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.1)$$

Estatud arvutus tugines siiski eeldusele, et aine koste valguse läbitungimisele on lineaarne, st algintensiivsuse muutmine muudab proporsionaalselt ka läbitunginud valguse intensiivsust. Tavapärase valgustugevuste korral on see eeldus alati täidetud, kuid väga suure intensiivsuse puhul (fokuseeritud laserkiires vms) võib neeldumine küllastuda ja valem 3.1 kaotab kehtivuse.

Valemi 3.1 traditsiooniline tuletuskäik on veidi erinev ülaltoodust. Vaatleme öhukese ainekihi  $\Delta x$  läbimist, mis neelab pealelangevast kiirgusvoost  $I$  ainult hästi väikese osa  $\Delta I$ . Äsjamainitud lineaarse koste eeldusel ilmselt  $\Delta I \propto I$ . Ei ole ka raske läbi näha, et intensiivsuse suhteline muutus on omakorda võrdeline  $\Delta x$ -ga:  $\Delta I/I = -\alpha \Delta x$ , kus  $\alpha$  on vördetegur ja minusmärk viitab sellele, et kiirgus nõrgeneb ainet läbides ( $\Delta I < 0$ ). Leitud seosest järeltub  $I(x)$  määramiseks diferentsiaalvõrrand  $dI/dx = -\alpha I$ , mille lahendiks ongi seadus 3.1.

Diferentsiaalvõrrand kujul

$$\frac{dy}{dx} = ay$$

esineb väga sageli lineaarsete füüsikaprotsesside analüüsimal. Meenutame, et **diferentsiaalvõrrandi lahendamine** tähendab sellise funktsiooni  $y = y(x)$  leidmist, mis rahuldab seda võrandit ja algtingimust  $y(0) = y_0$ . Praegu on tegemist üsna lihtsa eralduvate muutujatega võrandiga, mille saab kergesti integreerida:

$$\frac{dy}{y} = a dx \Rightarrow \ln y = ax + C \Rightarrow y(x) = e^{ax+C}.$$

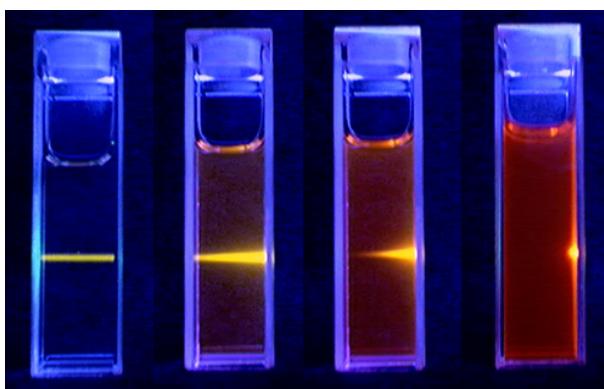
Viimane on üldlahend, kus  $C$  on meelevalne konstant. Viimase saab fikseerida algtingimusega  $y(0) = y_0$ , mis annab  $C = \ln y_0$ . Seega  $y(x) = y_0 e^{ax}$ . Ülesande saab lahendada ka määratud integraali abil:

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{y} = a \int_0^x dx \Rightarrow \ln y \Big|_{y_0}^y = ax \Big|_0^x \Rightarrow y(x) = y_0 e^{ax}.$$

Neeldumistegur sõltub üldiselt kiirguse lainepekkusest. Seda sõltuvust  $\alpha(\lambda)$  nimetatakse **neeldumisspektriiks**. Kristallilised ained võivad olla mitteisotroopsed, st  $\alpha$  sõltub ka kiirguse levimissuunast ja polarisatsioonist. Karakteerset ainekihi paksust  $\delta = 1/\alpha$  võib tõlgendada ka kui keskmist teepikkust, mille footon jõub aines läbida enne neeldumist. Pooljuhi või dielektriku neeldumistegur kristalli omaneeldeumise alas võib küündida suurusjärku  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ , samas kvaliteetse optilise kiu neeldumistegur parima läbipaistvuse alas on alla  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Vastavad karakteersed pikkusmõodud ( $\delta$ ) on 10 nm ja 10 km, st üliõhuke pooljuhikiht võib kiirguse peaaegu

täielikult neelata samas kui optilises kius säilib märkimisväärne osa kiurgusest ka peale kümnete kilomeetrite läbimist.

Bouguer'-Lamberti seadust saab lihtsasti demonstreerida ühtlases kontsentratsioonis fluoresceeruvaid osakesi sisaldava keskkonna näitel (joon. 3.1). Kui suunata sellisele keskkonnale intensiivne luminestsentsi ergastav valgusvihk (nt laserkiir), saab jälgida fluoresceeruvate osakeste helendumist laserkiire teel. Osakesed helenduvad konkreetses ruumipunktis seda tugevamini mida intensiivsem on laserkiir selles ruumipunktis, markeerides sealabi laserkiire intensiivsuse vähenemist neeldumise töttu aines.



Joonis 3.1. Värvaine lahuses fluoresentsi ergastava laserkiire teel (värvi kontsentratsioon kasvab vasakult paremale). Ergastava laseri kiir langeb küvitle paremalt.

Murdumisnäitaja ja neeldumistegur on aine põhilised optilised karakteristikud, mis määradavat lineaarse optika piires kiurguse leviku aines. Nagu selgub lineaarsete süsteemide teoorias, on spektraalsõltuvused  $n(\lambda)$  ja  $\alpha(\lambda)$  omavahel seotud läbi teatava integraalteisenduse (**Kramers-Kronigi seosed**), nii et kui üks neist on teada (mõõdetud) avaras spektraaldiapasonis, on võimalik välja arvutada ka teine. Vastav analüüs väljub siiski meie kursuse raamest.

Märgime, et neeldumist iseloomustavad karakteristikud  $\alpha$  ja  $\delta$  ning seadus 3.1 kehitavad peale optilise kiurguse ka muude (sh mitte-elektroni- ja magnetiliste) kiurguste korral, kuigi teistes valdkondades suuruste  $\alpha$  ja  $\delta$  nimed, tähised ja definitsionid võivad erineda. Näiteks radioaktiivse kiurguse korral tuuakse sisse teepikkus aines, mille läbimisel kiurguse intensiivsus väheneb kaks korda. Kui näiteks teatud gamma-kiirgus vajab selleks 1 cm paksust plii kihti, siis sama tulemuse annaks 4 cm paksune graniitkivism, 6 cm paksune betoon või 9 cm paksune pressitud pinnas. Kui optilise kiurguse korral kirjeldatakse peamiselt neeldumise sõltuvust lainepekkusest, siis osakestekiurguse korral on loomulikum vaadelda sõltuvust osakese energiast.

### 3.3 Neeldumisristlõige. Beeri seadus.

Neeldumiskoefficientsid kirjeldab fenomenoloogiliselt valguse neeldumist homogeenses ainelises keskkonnas, ent ei ole senise käsitluse raames kuidagi seostatud aine ehitusega mikrotasandil. Vaatleme nüüd veidi spetsiifilisemat, aga sageliesinevat juhtu, kus neeldumine on tingitud ruumis hõredalt jaotunud ühetaolistest osakestest, millede omavaheline interaktsioon on nõrk. Sel juhul kõik osakesed panustavad neeldumisse individuaalselt. Selline mudel kõlbab näiteks gaasilise keskkonna, lisanditega legeeritud tahkiste või väikese kontsentratsiooniga lahuste neeldumise analüüsimeks (esimesel juhul on osakesteks gaasiaatomid, teisel juhul lisandiaatomid ja kolmandal juhul lahustunud aine molekulid). Sõltuvalt osakese loomusest ja suurusest osake võib pealelangevat valgust neelata osaliselt või täielikult oma ristlõike ulatuses või haarata valguslainest energiat koguni suuremalt pinnalt kui on osakese tegelik ristlõige. Seetõttu üksiku osakese neelamisvõimet on tavaks kirjeldada pindaladimensiooni omava efektiivse karakteristikuga, mida nimetatakse **neeldumisristlõikes** ja tähistatakse  $\sigma$ . Niisiis osake neeldumisristlõikega  $\sigma$  neelab pealelangevast kiurgusest energiat sama tempoga nagu absoluutsest must, kiurguse levimissuunaga risti asetatud ketas pindalaga  $\sigma$ . Aatomite, molekulide jms valguse lainepikkusest hulga väiksemate objektide korral  $\sigma$  ei ole üldiselt võrreldav osakese füüsilise suurusega (st elektronpilve karakteriseeriva ulatusega, mis on aatomite korral  $10^{-16} \text{ cm}^2$  suurusjärgus), vaid võib olla sellest nii oluliselt suurem kui ka väiksem, sõltuvalt sellest kui efektiivselt osake sidestub valguslainega (vt lisa F). Samal põhjusel ei teki atomaarsete objektide puhul ka valguse ekranerimise ehk varjamise efekti nii nagu suurte objektide korral, st kui kaks aatomit või molekuli on joondatud piki valguse levimise sihti, siis nad ikkagi võrdsesti panustavad valguse neeldumisse.

Neeldumise ristlõige mõistagi sõltub oluliselt valguse lainepikkusest ehk sagedusest. Näiteks aatomite korral on  $\sigma$  oluliselt erinev nullist vaid kitsaste spektraalseste resonantside ümbruses, mis vastavad tingimusele  $\hbar\omega = E_2 - E_1$ . Sel juhul antakse harilikult neeldumisristlõike maksimaalne väärthus resonantsi kohal.

Märgime, et **ristlõige** on üsna avara rakendusega mõiste nii optiliste kui ka mitte-optiliste protsesside efektiivsuse iseloomustamisel. Näiteks optikas saab osakest iseloomustada terve hulga erinevate ristlõigetega vastavalt valguse neeldumise, hajumise, stimuleeritud kiirgamise jne kirjeldamiseks. Seevastu tuuma- ja elementaarosakeste füüsikas saab omistada ristlõike väärthus igale kindlat tüüpi muundumisprotsessile (nt kindla energiaga neutroni haaramine teatud tüüpi aatomituumaga poolt vms).

Juba elementaarse loogika ja dimensioonanalüüs põhjal on selge, et neeldumisristlõiget  $\sigma$  omavatest osakestest koosneva meediumi neeldumistegur on võrdne korutisega  $N\sigma$ , kus  $N$  on osakestest arv ruumalaühikus. Täpsem analüüs on järgmine. Kui kiirustihedus osakese asukohas on  $I$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ), siis osake neelab kiurgusenergiat võimsusega  $\sigma I$  ( $\text{W}$ ). Ühikruumalas neelduva kiurguse võimsus on niisiis  $N\sigma I$ . Vaatleme risti kiurguse levimise sihiga öhukest ainekihti paksusega  $\Delta x$  ja ristlõike pindalaga  $S$  (joon. 3.2). Sellesse ainekihti siseneb kiurgus intensiivsusega  $I$  ja väljub intensiivsusega  $I + \Delta I$  ( $\Delta I < 0$ ). Ilmselt kiurgusenergia, mis vaadeldavas ruumalas "kaotsi läheb", on võrdne kiurgusenergiaga, mis selles ruumalas neeldub:

$$IS - (I + \Delta I)S = (S\Delta x)N\sigma I.$$

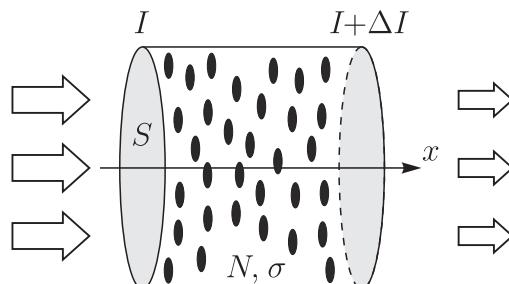
(Parema poole üleskirjutamisel on võetud keskmiseks intensiivsuseks kihis  $I$ , sest  $|\Delta I| \ll I$ .) Kui läheme nüüd piirile  $\Delta x \rightarrow 0$  ja arvestame tuletise definitsiooni, saame

$$\frac{dI}{dx} = -\sigma NI.$$

Üldine neeldumisseadus 3.1 on aga diferentsiaalkujul  $dI/dx = -\alpha I$ . Nende avaldiste võrdlus näitab, et

$$\alpha = \sigma N \quad (3.2)$$

Seost 3.2 nimetatakse **Beeri seaduseks**. Neeldumiskoeffsient on niisiis võrdeline neelavate osakestega kontsentraatsiooniga.



Joonis 3.2. Kiurguse neeldumise analüüs Beeri seaduse tuletamiseks.

Kui prepareerida proov, kus osakestega kontsentraatsioon  $N$  on täpselt teada, ja mõõta selle proovi neeldumistegur, saab Beeri seaduse põhjal kergesti määrata osakese neeldumisristlõike, mis on üksiku osakese jaoks märksa konkreetsem karakteristik,

võrreldes aine üldise neeldumisteguriga. Näiteks aatomit neeldumisristlõike saab juba otseselt seostada aatomit ehitusega, st elektronide laine funktsioonidega (vt ptk 6).

Üldistatult ütleb Beeri seadus lihtsalt seda, et keskkonna neeldumiskoeffsient  $\alpha$  on võrdeline neelava aine kontsentraatsiooniga (misiganes ühikutes on viimane väljendatud). See on samuti võrdlemisi universaalne seadus, nii nagu ka kiurguse intensiivsuse eksponentiaalne sumbumine keskkonnas.

### 3.4 Läbilaskvustegur ja optiline tihedus

Neeldumiskoeffsient on aine enese karakteristik (nagu murdumisnäitajagi), mis ei sõltu ainestüki suurusest ega kujust. Neeldumiskoeffsienti tuleb määrata rohkem või vähem kaudsete võtetega, sest praktiliselt kunagi ei realiseeru situatsioon, kus katseobjekti läbipaistvus oleks üheselt määratud vaid uuritava substansi neeldumisteguri kaudu, nii nagu Bouguer'-Lamberti seadus seda ette näeb.

Olgu meil monokromaatne paralleelse valguskiirte kimp laine pikkusega  $\lambda$  ja intensiivsusega  $I_0$ . Asetame risti selle kiire teele tasaparalleelse pindadega objekti (kristall, kile või vedelik küvetis). Sellise geomeetria korral kindlustame vähemalt selle, et ei teki valguse hajumist ega valguse murdumisest tingitud suunamuutust. Objekti läbinud kiurguse intensiivsus  $I$  on üldiselt väiksem kui  $I_0$ , sest osa kiurguse energiat neeldub materjalis ja märgatava ka võib anda ka peegeldumine objekti otspindadel. Suhet

$$T = \frac{I}{I_0}$$

nimetatakse selle objekti **läbilaskvusteguriks** laine pikkusel  $\lambda$ .  $T$  on üldiselt sõltuv  $\lambda$ -st ja seda sõltuvust  $T(\lambda)$  kutsutakse objekti **läbilaskvusspektriks**. Analoogilisel teel defineeritakse **peegeldustegur**  $R$ , kus seekord  $I$  tähistab objektilt **peegeldunud** valguse intensiivsust. Läbilaskvus- ja peegeldustegur ongi primaarsed eksperimentaalselt mõõdetavad suurused. Need on dimensioonitud suurused, mille võimalikud väärtsused jäavad ilmselt vahemikku  $0 \dots 1$  ehk  $0 \dots 100\%$  (kui just tegu ei ole võimendava ehk laserkeskkonnaga).

Seega töstatub küsimus, kuidas on  $T$  ja  $R$  seotud aine optiliste ja geomeetriliste

karakteristikutega, milleks on neeldumiskoeffsient  $\alpha$ , murdumisnäitaja  $n$  ja objekti paksus  $d$ . Tugevasti neelavate või suure paksusega katsekehade korral annab ilmselt põhipanuse neeldumine, vastavalt Bouguer-Lamberti seadusele 3.1,

$$T = \frac{I}{I_0} \sim e^{-\alpha d}.$$

Sellele lisanduvad peegelduskaod. Nagu optikas näidatakse, on läbipaistva materjali üksiku pinna peegeldus- ja läbivustegurid risti langevale kiirgusele antud valemitega:

$$\rho = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2, \quad \tau = 1 - \rho = \frac{4n}{(n+1)^2}.$$

Need tulenevad üldisematest Fresneli valemitest.

Näiteks tavalse klaasi murdumisnäitaja on  $n = 1,5$ , seega igal klaas/öhk piirpinnal läheb peegelduse töttu kaduma 4% valgust. Teemandi korral aga  $n = 2,42$  ja  $\rho \approx 17\%$ .

Arvestades, et objektil on kaks pinda, võime kokkuvõttes kirjutada

$$T = \rho^2 e^{-\alpha d}. \quad (3.3)$$

See valem kehtib võrdlemisi paksude objektide korral. Õhukese kilede läbilaskvusspektris võivad tekkida ostsillatsioonid tingituna kile pindadelt peegeldunud valguslainete interfereerumisest (lihtsaimad näited on seebimull ja ölikile veepinnal).

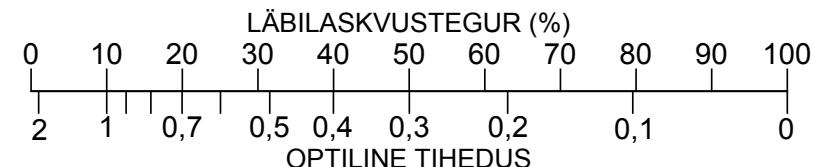
Sageli kasutatakse  $T$  asemel **optilist tihedust**  $D = -\log T$ . Optiline tihedus näitab seega, mitu *suurusjärku* kiirgus nõrgeneb objekti läbimisel. Kuna  $0 < T < 1$ , siis  $D > 0$  (joon. 3.3). Valemist 3.3 saame

$$D = -\log T \approx \log \rho^2 + 0,43\alpha d. \quad (3.4)$$

Esimene liidetav paremal pool võrdusmärki on määratud aine murdumisnäitajaga ning nõrga dispersiooni korral võib selle lugeda konstandiks (pealegi, võrdlusmõõtmisega taandub see välja). Seega  $D$  käitub aditiivse konstanti täpsusega samuti nagu neeldumiskoeffsient.<sup>12</sup>

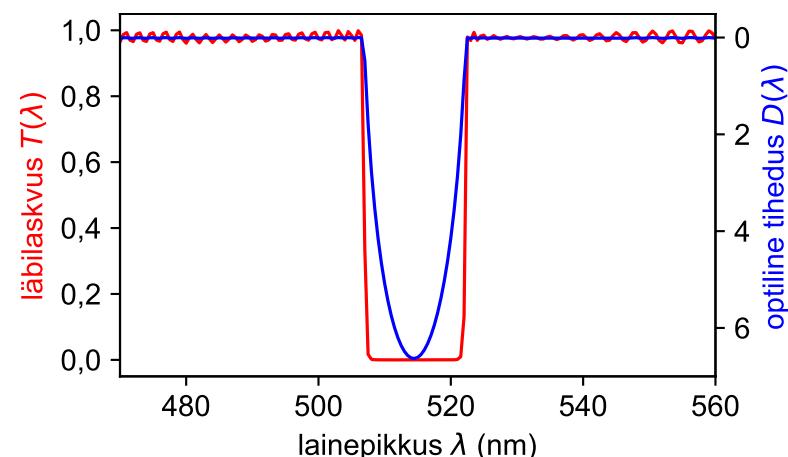
Optilise tiheduse mõistet rakendatakse laialdaselt näiteks mitmesuguste optiliste filtrite kirjeldamisel. Ta annab läbipaistvuse graafilisel esitamisel märgatava eelise

<sup>12</sup>Kuna optiline tihedus on praktilise otstarbega suurus, siis tema defineerimisel kasutatakse kümnennd-, mitte naturaallogaritmi. Sellest tuleneb ka koefitsient  $0,43 = \log e$  valemis 3.4.



Joonis 3.3. Optilise tiheduse ja läbilaskvuse võrdlus.

kui  $T(\lambda)$  varieerub vaadeldavas spektraalvahemikus mitmeid suurusjärke. Näiteks joonisel 3.4 toodud filtri optilise tiheduse graafikult võime kergesti tuvastada, et kiirgust lainepikkusega 514 nm summutab selline filter rohkem kui  $10^6$  korda samas kui lineaarselt (läbilaskvuse) skaalalt on selle info väljalugemine praktiliselt võimaltu.<sup>13</sup> Lisaks on optiline tihedus aditiivne tulenevalt logaritmide tundud omadusest  $\log(ab) = \log a + \log b$ . Kui näiteks kaks valgusfiltrit on järjestikku, siis nende summaarne läbilaskvustegur on  $T = T_1 T_2$  ja summaarne optiline tihedus  $D = D_1 + D_2$ .



Joonis 3.4. 514 nm laserikiirguse blokeerimiseks ettenähtud ribatökkefiltri läbilaskvusteguri ja optilise tiheduse võrdlus.

**ÜLESANNE 8.** Tasaparalleelse tükki pindadega kristallitüki paksus on 5,0 mm. Kui suur osa kristallile risti langevast valgusest neeldub, kui valguse lainepikkusel on aine

<sup>13</sup>Logaritmiline skaala kasutamine sellisel eesmärgil on muidugi üldlevinud võte mistahes graafiku konstrueerimisel (vt nt jooniseid 9.1 ja 9.5).

murdumisnäitaja 2,0 ja neeldumistegur  $3,0 \text{ cm}^{-1}$ ? Piisab 1% täpsusega õigest vatusest. *Vastus:* ~ 71%.

### 3.5 Neeldumisspektroskoopia kui kvantitatiivse keemilise analüüsimeetod

Kui molekulide neelamisvõime on teada, võib Beeri seadust kasutada lahustunud aine kontsentratsiooni määramiseks neeldumise kaudu. Lahuste korral on Beeri seaduse kasutamine iseäranis mugav, sest kui mõõta paralleelselt ka puhta lahusti neeldumist samasuguses küvetis, saab nii peegelduse panuse kui ka lahusti enda neeldumise (kui see esineb) kergesti elimineerida.

Antud kontekstis esitatakse neeldumise valemid alternatiivsel kujul, mis teeb nende praktilise kasutamise mugavamaks. Esiteks, lahuste korral on kontsentratsiooni loomulikum väljendada aine hulgaga moolides ruumalaühiku kohta, nii et Beeri seadus omandab kuju  $\alpha = \varepsilon c$ , kus  $c$  on lahustunud aine kontsentratsioon ühikutes M ( $M \equiv \text{mol/L}$ ) ja vörde tegurit  $\varepsilon$  saab vastavalt nimetada **molaarseks neeldumisteguriks**. Selle ühik on ilmselt  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Teiseks, Bouguer'-Lamberti seadus esitatakse 10-ne astme baasil. Optilise tiheduse asemel kasutatakse siin sagedamini terminit **neelduvus**, mille tähis on  $A$  (sõnast *absorbance*). Köike seda kokku võttes saame

$$-\log T \equiv A = \varepsilon cl,$$

kus  $l$  on lahusekihi paksus küvetis. Kui lahuses on väikeses kontsentratsioonis mitu erinevat analüüti, siis need panustavad valguse neeldumisse üksteisest sõltumatult (st aditiivselt). Et ka sellisel juhul analüütide sisaldust määrata, tuleb mõõta juba spektraalsõltuvusi (mitte lihtsalt neeldumist ühel laineplikkusel). Järelkult antud meetodi jaoks kõige üldisemal kujul võib alusvalem esitada järgmiselt:

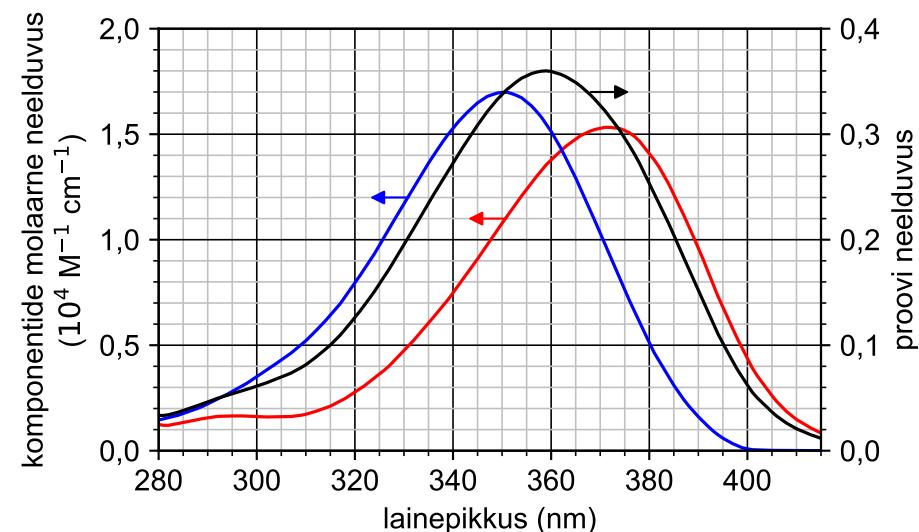
$$A(\lambda) = l c_1 \varepsilon_1(\lambda) + l c_2 \varepsilon_2(\lambda) + \dots \quad (3.5)$$

Kuigi molekulide neeldumisribad nähtavas ja UV diapasonis on reeglina laiad ja vähespetsiifilised, on need siiski üksteisest mingil määral erinevad. Kui mõõta segu lahuse neelduvusspekter  $A(\lambda)$  ning tundtud kontsentratsioonis ühtainust analüüti sisaldavate testlahuste mõõtmise teel teha kindlaks kõik funktsionid  $\varepsilon_i(\lambda)$ , peaksime

saama vastavate spektraalsõltuvuste sobitamise teel määrata ainete kontsentratsioone. Erinevaid laineplikkuseid on spektris palju, seega kujul 3.5 võrrandite arv saab olema hulga suurem kui tundmatute ( $c_1, c_2$  jne) arv. Sel juhul võime eesmärgiks seada minimeerida nende võrrandite vasakute ja paremate poolte ruutkeskmise erinevuse. Vastav analüüs näitab, et selline ülesandepüstitus viib lineaarse võrrandisüsteemi, kus võrandeid on täpselt sama palju kui tundmatuid. Selle võrrandi-süsteemi kordajaisse on kaasatud neeldumise info kõigil mõõdetud laineplikkustel.

Võib võtta ka piisava arvu üksikuid karakteriseid laineplikkuseid ja nende kaudu kirja panna võrrandisüsteem tundmatute  $c_1, c_2$  jne määramiseks. Sel juhul muidugi kõigil ülejäänud laineplikkustel saadud neeldumise info läheb kaotsi.

**ÜLESANNE 9.** Graafikul 3.5 on toodud kahe analüüdi molaarse neelduvuse sõltuvused laineplikkusest teatud lahustis (punane ja sinine köver). Samas on toodud ka nende ainete segu sisaldava proovi neelduvus (must köver). Küveti paksus on 10 mm. Hinnake kummagi komponendi sisaldust proovis!



Joonis 3.5. Vt ülesanne 9.

### 3.6 Valguse hajumine

Hajumiseks nimetatakse üldjuhul valguse kõrvalekaldumist sirgjoonelisest levimisest tingituna keskkonna mikroskoopilisest mittehomogeensusest. Kui aine mittehomogeensus on staatiline (ajas muutumatu), on hajumine **elastne**, st hajumise käigus valguse sagedus ei muudu. Seevastu ajast sõltuv mittehomogeensus (aatomite vibreerimine aines jms) võib esile kutsuda **mitte-elastse** hajumise (st hajunud kiirguse sagedus erineb primaarlaine sagedusest).

Optiliselt homogeenses keskkonnas on põhilise tähtsusega valguse elastne e. **Rayleigh hajumine** aatomitel, molekulidel, kolloidosakestel vm laineplikkusest hulga väiksemal osakestel. Nii väikest osakest võib vaadelda punktikujulise hajutamistsentrina, mis primaarlaine poolt ergutatuna muutub ostsilleerivaks elektriliseks dipooliks kiirates neelatud energia arvel sfäärilisi laineid. Ideaalselt korrapärases keskkonnas need sekundaarlained praktiliselt elimineerivad üksteist kõigis suundades väljaarvatud primaarlaine suunal. Seega makroskoopiliselt vaadeldavat Rayleigh hajumist kutsuvad valdavalt esile mõnesugused staatilised või soojsliikumisest tingitud aine tiheduse fluktuatsioonid. Nagu elektrodünaamikast teada, sõltub võnkuva dipooli kiirguse intensiivsus tugevasti sagedusest (vt valem 2.6). Üldisemalt, polariseerimata kiirguse hajumisel osakestelt karakteriseeriva diameetriga  $d$  avaldub hajunud kiirguse intensiivsus suunas  $\theta$  (primaarlaine suuna ja hajutamise suuna vaheline nurk) ühikulise ruuminurga kohta järgmiselt:

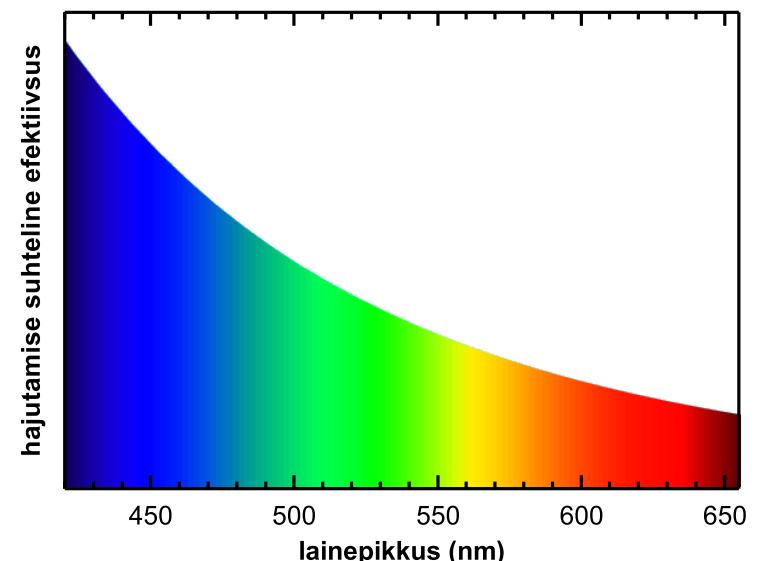
$$I(\theta) = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left( \frac{d}{2} \right)^6,$$

kus  $n$  on osakeste murdumisnäitaja (ümbritseva keskkonna suhtes) ja  $I_0$  on primaarkiirguse intensiivsus. Niisiis sõltub Rayleigh hajumise efektiivsus tugevasti laineplikkusest kasvades pöördvõrdeliselt laineplikkuse neljanda astmega. Sellega seletub muuhulgas taeva sinine värvus: päikesekiirgus hajub tolmuosakestel, veepiiskadel ja õhutiheduse termilistel fluktuatsioonidel ning silma jõuvad eelkõige sinised kiired, mis hajuvad kõige intensiivsemalt (joon. 3.6). Samal põhjusel on tõusev ja loovuv päike punaka värvusega, sest pikalaineline kiirgus sumbub atmosfääri läbides kõige vähem.

Leidmaks hajunud kiirguse koguintensiivsust, tuleb eelnevast avaldist integreerida üle kõigi ruumisuundade. Tulemuseks on

$$I_s = \sigma_s I_0, \quad \text{kus} \quad \sigma_s = \frac{2\pi^5}{3} \times \frac{d^6}{\lambda^4} \times \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2.$$

Seega, nagu ka neeldumise korral, on osakeste individuaalset hajutamisvõimet võimalik iseloomustada vastava ristlõike (**hajutamisristlõike**) kaudu.



Joonis 3.6. Nähtavas diapasoonis pääkesekiirguse Rayleigh hajumine õhus.

Üksiku aatomi või molekuli korral ei saa rääkida eraldi murdumisnäitajast ja diameetrist, selle asemel tuleb neid iseloomustada **polariseeritavusega**  $\alpha$  (selle mõistega tutvume lähemalt jaotises 7.3.2):

$$I(\theta) = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \alpha^2,$$

$$\sigma_s = \frac{128\pi^5 \alpha^2}{3\lambda^4}.$$

Laineplikkuse- ja suunasõltuvused on aga Rayleigh hajumise jaoks universaalse iseloomuga kehtides ühtviisi mistahes laineplikkusest hulga väiksemate hajutavate osakeste jaoks. Mõnikord reserveeritakse Rayleigh hajumise mõiste ainult aatomite, molekulide ja aine tiheduse termiliste fluktuatsioonide jaoks, intensiivset hajumist molekulist palju suurematelt (ent laineplikkusest siiski väiksematelt) osakestelt (nt kolloidosakesed lahuses) nimetatakse aga **Tyndalli efektiiks**.

Valguse elastset hajumist mistahes diameetriga sfäärilistel osakestel (udu, pilved jms) nimetatakse **Mie hajumiseks** (Mie hajumine taandub Rayleigh hajumiseks piisavalt väikeste osakeste korral). Erinevalt Rayleigh hajumisest sõltub Mie hajumine võrdlemisi nõrgalt laine pikkusest. Selle üks tuntum avaldumisvorm on pilvede valge värvus.

Põhiline mitte-elastse hajumise näide on **Raman-hajumine**, millega kaasneb molekuli elektron-, vönke- või pöörlemisseisundi muutus. Mitte-elastset hajumist akustiliste võnkumiste (helilainete) poolt tekitatud aine tiheduse fluktuatsioonidel nimetatakse **Brillouini hajumiseks**. Põhimõtteliselt on kahe viimase hajumise puhul tegemist siiski ühe ja sama nähtusega. Mitteelastse hajumise ristlõige on aga väga väike võrreldes elastse hajumise ristlõikega.

Niisiis ainet läbides toimub valguse sumbumine nii neeldumise kui ka hajumise tõttu. Nende koosmõju nimetatakse valguse **ekstinktsiooniks**. Matemaatiliselt avaldub valguse ekstinktsioon endiselt valemi [3.1](#) kujul, kus **ekstinktsioonikoefitsienti**  $\alpha$  panustab üldjuhul nii neeldumine kui ka hajumine.

**ÜLESANNE 10.** Tuntud keskkond Rayleigh hajumise jälgimiseks on kvartsi kolloidosakeste lahus. Oletagem, et spetsifikatsiooni järgi on tegemist 10%-lise vesilahusega (massi järgi), kus kolloidosakeste diameeter on 50 nm. Hinnake sellise lahuse ekstinktsionikoefitsienti laine pikkusel 500 nm. Arvandmed, mida võib vaja minna:  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,6 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ g/cm}^3$ ,  $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$ .

**ÜLESANNE 11.** Benseeni Raman-hajumist jälgitakse mikroskoobi vahendusel. Benseen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) on vedelik tihedusega  $0,9 \text{ g/cm}^3$ . Benseeni molekuli Raman-hajumise ristlõige on  $3 \times 10^{-29} \text{ cm}^2$ . Ergastav laser laine pikkusega 488 nm ja intensiivsusega 20 mW on fokuseeritud täpiks diameetriga  $2 \mu\text{m}$ . Spektromeetrisse jõuab vaid kiirgus, mis genereeritakse õhukeses kihis objektiivi fookuses; olgu selle kihil paksus  $10 \mu\text{m}$ . Objektiiviga haaratakse kiirgus, mis hajub koonusesse tipunurgaga  $30^\circ$ . Hinnake Raman-hajunud footonite arvu sekundis, mis õnnestub koguda objektiiviga sellistes tingimustes. *Vastus:*  $2 \times 10^5$  footonit/s.

### 3.7 Neeldumise mõõtmine

Võttes aluseks prisma (või difraktsioonvõre), saame läbilaskvusspektri mõõtmiseks püstitada kaks erinevat optilist skeemi, mis järelduvad otseselt vastavatest kiirguspekkri mõõteskeemidest (joon. [2.15](#)). Erinevus viimastest seisneb vaid selles, et kiirguse teele tuleb mingil etapil asetada uuritav proov (tingimusel, et sellega ei muutu valguse levimise suund). **Spektrofotomeetrites** (need on seadmed läbilaskvus-, peegeldus- ja neeldumisteguri spektraalmõõtmisteks) kasutatakse valdavalt joonisel [3.7a](#) kujutatud skeemi, mida on üldotstarbeliste mõõtmiste vajadusteks tehniliselt lihtsam realisseerida. Pideva valge spektriga valgusallikast pärinev kiirgus esmalt **monokromatiseeritakse** (juhitakse läbi monokromaatori) ja seejärel suunatakse detektorisse. Teostada tuleb kaks järjestikust mõõtmist, üks kord ilma katseobjektita (detektori näit  $I_0$ ) ja teine kord koos katseobjektiga (detektori näit  $I$ ). Suhe  $I/I_0$  annab läbilaskvusteguri antud laine pikkusel. Spektri saamiseks tuleb monokromaatorit skaneerida üle huvipakkuna spektraalvahemiku (antud juhul pöörata prismat).

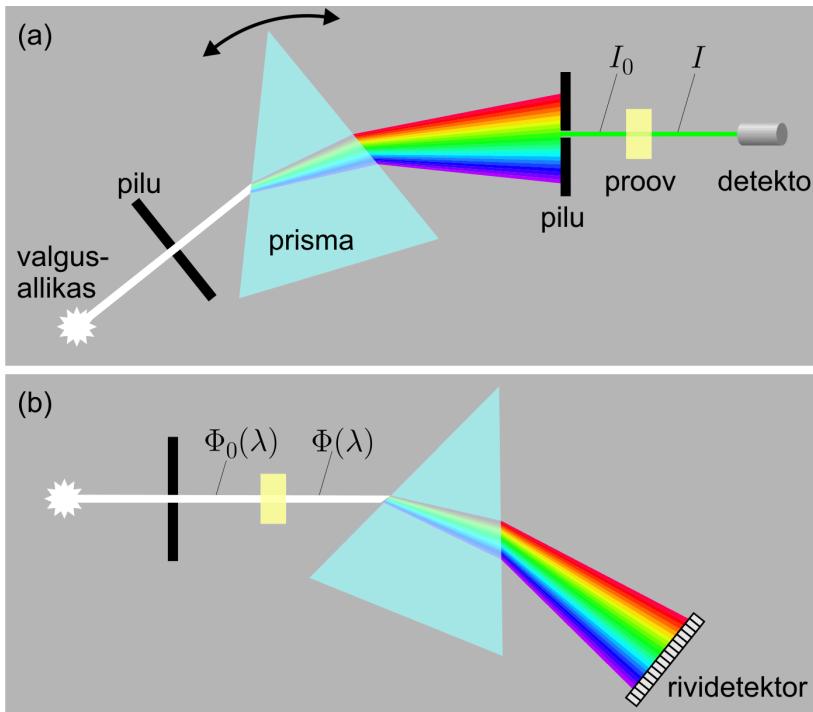
Mõnikord rakendatakse ka joonisel [3.7b](#) kujutatud skeemi, kus katseobjektile suunatakse otse valgusallikast lähtuv valge kiirgus, mis peale proovi läbimist suunatakse spektraanalüüsiks spektromeetrisse. Teostada tuleb jällegi kaks mõõtmist, kiirgusspekkrite suhe  $\Phi(\lambda)/\Phi_0(\lambda)$  annab läbilaskvusspektri. Kui spektromeeter on varustatud rividetektoriga, siis spektri saab registreerida ühekorraga (ilma skaneerimata), seega selline meetod on skeemiga [3.7a](#) võrreldes hulga kiirem.

## 4 LUMINESTSENTS

### 4.1 Luminestsents ja soojuskiirgus

Aine saab valgust kiirata vaid mõnesuguse sisemise energiavaru arvelt. Et selline kiirgus saaks olla kestev, tuleb energiakadu komponeerida (ainele energiat juurde andes). Kujutleme, et aine absorbeerib mõnesuguse koguse energiat. Nüüd võib ette kujutada kahte erinevat stsenaariumi, kuidas see energia muundub kiirguseks:

- Ainele antud energia hajub paljude väikeste soojusliikumise kvantidena ühtlaselt kogu materjalis. Tulemuseks on (võrdlemisi pikalaineline) **soojuskiirgus**. Viimase



Joonis 3.7. Läbilaskvusspektri mõõtmise põhimõtteskeem.

omadused (intensiivsus, värvus) sõltuvad peamiselt temperatuurist, mitte niivõrd konkreetsest ainest. Soojuskiirguse esilekutsumiseks piisab, kui ainet kuumutada.

- On mõeldav, et osa ainestest energiast lokaliseerub võrdlemisi suurte energiakvantidega teatud (lisandi) aatomitel või defektidel. Sel juhul tekib (võrdlemisi lühilaineline) **luminestsentskiirgus**. Viimase omadused sõltuvad peamiselt aine ehitusest, mitte temperatuurist. Vaid kuumutamisega ei saa luminestsentsi esile kutsuda.<sup>14</sup>

Soojuskiirgust kiirgab iga keha, mille temperatuur on absoluutsest nullist kõrgemal (temperatuur ongi soojusliikumisega seotud siseenergia mõõt). Soojusliku tasakaalu tingimustes asustavad aineosakesed mõnesuguse tõenäosusega kõiki võimalikke

<sup>14</sup>Suure hulga väikeste soojuskvantide kombineerumine üheks suureks energiakandiks on kaduv-väikese tõenäosusega (sisuliselt termodynamiika II seadus).

energiatasemeid, seega soojuskiirguse spekter on üsna ulatuslik ja sõltub tugevasti temperatuurist (mida kõrgem temperatuur, seda kõrgemaid energiatasemeid asustatakse ja seda lühilainelisemaks kiirgus muutub). Absoluutsest musta keha soojuskiirguse spekter ja intensiivsus on üheselt määratud temperatuuriga (jaotis 9.2.1).

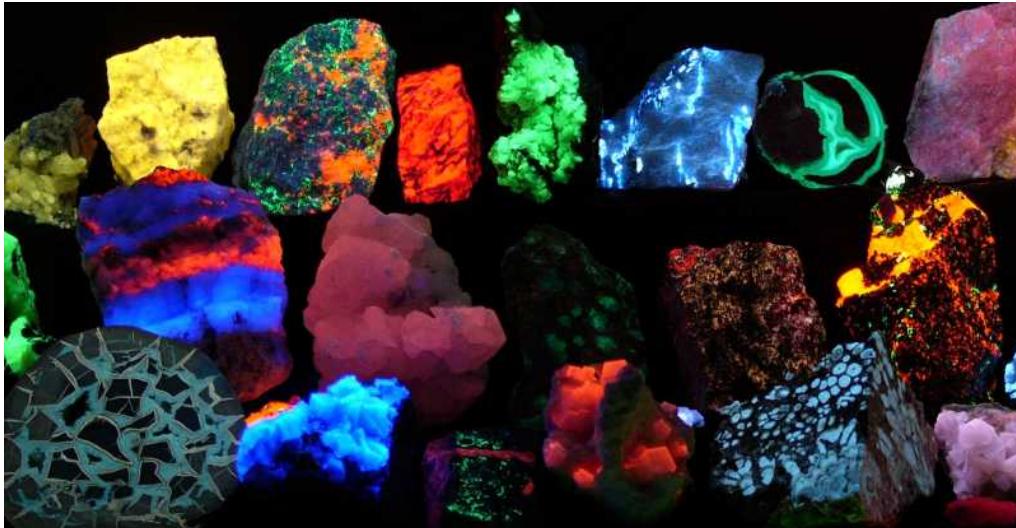
Seestuks luminestsentsi algpöhjuseks on mõnesugune **mittesoojuslik** energia juhtmine ainesesse, nii et vaid teatud energiatasemed aines ergastuvad ja aine satub **termiliselt mittetasakaalulisse** olekusse. Luminestsentsi tingiva energia andmist ainele nimetatakse luminestsentsi **ergastamiseks**; selleks võib olla valgusega kiiritamine, elektrivool, elektronidega pommitamine, radioaktiivse aine kiirgus ( $\alpha$ - ,  $\beta$ - ,  $\gamma$ -kiirgus), keemiline reaktsioon, hõõrdumine või isegi helilained. Vastavalt räägitakse foto-, elektro-, katood-, raadio-, kemo-, tribo- ja sonoluminestsentsist. Seega luminestseeruvad materjalid töötavad energiamuunditena transformeerides erinevaid mottesoojuslike energialiike valgusenergiaks. Möistagi luminestseeruv aine jätkab ühtlasi ka (enda temperatuurile vastava) soojuskiirguse emissiooni, nii et luminestsentskiirgus on justkui täiendav kiirgus, mis lisandub soojuskiirguse foonile.<sup>15</sup>

Luminestsents pole siiski nii universaalne fenomen nagu soojuskiirgus — enamus ainest ei luminestseeru praktiliselt üldse või teeved seda spetsiifilistel tingimustel. Üks tuntumaid luminestsentsi ilminguid on mitmesuguste mineraalide ja orgaaniliste ühendite helendumine ultraviolettkiirguse käes (joon. 4.1 ja 1.2b). Aine kuumutamine võib mõnikord kiirendada ainesse akumuleerunud energia vabanemist luminestsentsina. Sel juhul räägitakse **termostimuleeritud** luminestsentsist e. **termoluminestsentsist**. Viimasesest terminist ei maksa aga järel dada nagu võiks kuumutamine olla luminestsentsi algpöhjuseks.

Luminestsentsi iseloomustab ka teatava **järelhelenduse** olemasolu, sest kõik energia muundumise ja relaksatsiooni protsessid nõuavad mingil määral aega. Tavaliselt on järelhelendus siiski liiga kiire, et seda oleks võimalik silmaga tuvastada. Välistamaks peegeldunud või hajunud kiirguse liigitumist luminestsentsi möiste alla, nõutakse et luminestsentsi järelhelenduse kestus peab ületama valguslaine vönkeperioodi. Teisisõnu, ei säili faasikorrelatsiooni peale langeva ja kiirguva valguslaine vahel (nagu hajumise korral).

Luminestsentskiirgust võib nimetada “külmaks” kiirguseks selles mõttes, et reeglina

<sup>15</sup>Eksisteerib ka haruldasem nähtus, **negatiivne luminestsents**, mis vähendab soojuskiirguse taset.



Joonis 4.1. Mitmesuguste mineraalide luminestseerumine ultravioletkiirguse käes.

on ta hästi jälgitav eelkõige madalatel temperatuuridel, samas kui soojuskiirgus on hästi jälgitav kõrgetel temperatuuridel (alles mitmesaja kraadini kuumutatud keha kiirgab silmale nähtavat punast valgust). Niisiis näiteks hõõglambi kiirgus on soojuskiirgus, kuid päevavalgustoru või valgusdioodi (mis muide on käega katsudes vörдlemisi jahedad) kiirgused tuleb liigitada luminestsentsi alla.

Luminestsentskiirguse põhikarakteristikud on **spekter** ja **kineetika** (sh järelhelenduse kestus). Fotoluminestsentsi saab iseloomustada ka **kvantsaagise** ning **ergastusspektriga**. Orienteeritud molekulide või monokristallide korral võib huvi pakkuda ka kiirguse **polarisatsioon**.

Luminestsentskiirguse tekitamise protsessis ei pruugi sugugi osaleda aine tervikuna, oma kõikides mikroskoopilistes detailides. Vastupidi, luminestsentsi footonite otseseks allikaks on harilikult konkreetsed atomaarsed või molekulaarsed üksused aines, millel on teatud kindel lokaalne struktuur ja energiasisundid, ning peale ergastumist sobivale kõrgemale energiatasemele järgneb footoni kiirgamine. Höredas gaasilises keskkonnas on sellisteks valguse kiirgajateks (või neelajateks) töepoolset individuaalsed aatomid või molekulid, seevastu vedelikes või tahkistes on nende omadused mõjutatud ka peremeeskonnaga (maatriksi) poolt. Neid osakesi nime-

tatakse **kromofoorideks**, kui nad ilmutavad ennast neeldumises (st annavad ainele iseloomuliku värvuse läbivas valguses), ning **luminofoorideks** või **fluorofoorideks**, kui nad ilmutavad ennast luminestsentsi kaudu (mõnikord nimetatakse luminofooriks ka luminestseeruvat ainet tervikuna). Tahkesse maatriksisse viitud lisandiaatomit (vms võredefekti), mis annab ainele intensiivse luminestsentsi, nimetatakse ka **kiirgus-tsentriks**, **luminestsentsitsentriks** või **aktivaatoriks**. On olemas ka selliseid kiirgavaid struktuure (näiteks eksimeermolekulid gaasis, eksitonid teatud kristallides, vms), mis tekivad alles aine ergastamise käigus ja mis peale relakseerumist lakkavad eksisteerimast.

## 4.2 Luminestsentsi kineetika

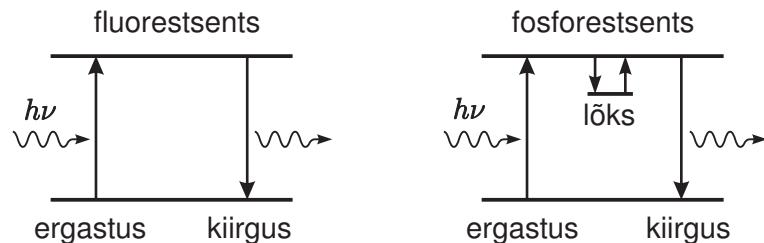
Luminestsentskiirguse iseloomulikuks omaduseks on mõnesuguse kestusega **järelhelenduse** säilimine pärast ergastamise peatamist. Selle järelhelenduse **kineetika** (st ajast sõltuvuse) uurimine võib anda informatsiooni luminestsentsi mehhanismi kohta ja on samas oluline ka luminestsentsmaterjali võimalike rakenduste valikul. On tavaks saanud järelhelenduse karaktereese kestuse põhjal liigitada luminestsents-nähtusi kahte kategooriasse. Hästi üldiselt ja lihtsustatult võib öelda, et **fluorestents** on selline luminestsentskiirgus, mis lakkab “praktiliselt hetkeliselt”, seevastu **fosforestsents** on jälgitav veel “tükki aega” pärast aine ergastamist. Sõna “fluorestents” tuleneb mineraal fluoriidi ( $\text{CaF}_2$ ) nimetusest (üks tuntumaid fluoresceeruvaid mineraale), sõna “fosforestsents” pärineb aga keemilise elemendi fosfori nimetusest, mille õhus jälgitav nõrk helendus (mida alguses peeti ekslikult luminestsentsi järelhelenduseks) on tegelikult tingitud fosfori aeglasest oksüdeerumisest õhus (st kemoluminestsents).

Juhul kui fluorofoori ergastumine toimub peaegu hetkeliselt, siis järelhelenduse kestus ongi määratud fluorofoori ergastatud seisundi elueaga. Reeglina on see väiksem kui 10 ms (tüüpiliselt 10 ns). Orgaaniliste molekulide puhul sellist kiirgust nimetataksegi **fluorestentsiks**. Kui aga tegemist on tugevalt keelatud üleminekuga, siis ergastatud seisundi eluiga on hulga pikem (teiste sõnadega, ergastatud seisund on metastabiiline) ja räägitakse **fosforestentsist** (sel juhul pole enam korrektne nimetada kiirgajat fluorofooriks).

Seevastu anorgaaniliste tahkiste korral nimetatakse **fosforestentsiks** sellist prot-



Joonis 4.2. Mõningaid näiteid pika järelhelendusega lumiinofooride rakendustest.



Joonis 4.3. Fluorestsentsi ja fosforestsentsi erinevust selgitav skeem.

sessi, kus maatriksis paikneva luminestsentsitsentri ergastamine toimub *viivitusega*, andes tulemuseks äärmiselt pika, juba inimsilmaga tähdeldatava järelhelenduse. Leidub aineid, mille järelhelenduse kestus (pärast "laadimist" heleda valguse käes) ulatub tundidesse. Selliseid aineid kasutatakse pimedas helenduvates liiklus-, ohuja avariimärkides, kellaosutites, värvainetes, jm (joon. 4.2). Lihtsustatult võib kujutleda, et algsest ergastatud elektron (mis võib kuuluda luminestsentsitsentri koosseisu) vabaneb oma aatomist ja aines edasi liikudes võib sattuda mõnesugusesse "lõksu", kus ta viibib seni kuni vabaneb soojustlike fluktuatsioonide toimel. Sellisel viisil migrerudes jõuab ta viimaks järgmise luminestsentsitsentrini, kus ta rekombineerub (joon. 4.3). On arusaadav, et sellist protsessi saab termiliselt stimuleerida, seega fosforestsents on tihedalt seotud termoluminestsentsiga.

Kõige lihtsam on kirjeldada fluoresentsenti kustumise kineetikat (selle füüsikalisi põhjuseid analüüsitsakse täpsemalt jaotises 6.3.2 vabade aatomite korral). Isegi kui

ergastatud fluorofoori ei mõjutata mitte mingil viisil, siis ikkagi mõnesuguse ajavahemiku möödudes süsteem iseeneslikult relakseerub ja kiirgab footoni (viimast juhul kui ei leidu konkureerivaid kanaleid energiast vabanemiseks). Tegemist on juhusliku kvantmehaanilise sündmusega, mille toimumise hetke iga konkreetse fluorofoori puhul ei ole võimalik ette ennustada, kuid suure hulga ühesuguste fluorofooride ansamblia jaoks on statistiline kätumine täpselt determineeritud. Joonis 4.4 kujutab ergastatud seisundisse jäänud fluorofooride arvu  $N$  sõltuvana ajast  $t$ . Oletagem, et alghetkel on ergastatud seisundis  $N_0$  fluorofoori. Pärast teatava ajavahemiku  $T$  möödumist on ergastatud seisundisse jäänud vaid pooled algsest ergastatud süsteemid. Järgmise sama pika ajavahemiku järel on nende arv kahanenud veel kaks korda jne. Kirjeldatud protsess on analoogiline radioaktiivse lagunemise seadusega, kus ajavahemikku  $T$  nimetatakse põolestusajaks. Niisiis

$$N(t) = N_0 e^{-t/T}.$$

Kuigi põolestusaja mõiste tundub praktiliseks kasutamiseks mugav ja loomulik, ei oma fundamentaalsest tähtsust siiski mitte arv 2, vaid arv  $e = 2,7182\dots$ . Seega eelnev avaldis asendub mõnevõrra fundamentaalsema seosega

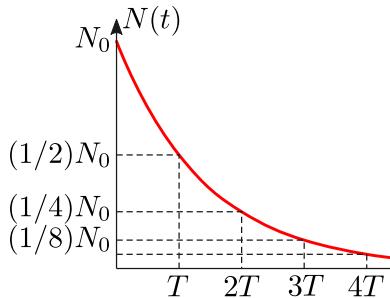
$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (4.1)$$

kus  $\tau$  on defineeritud kui ajavahemik, mille jooksul ergastatud fluorofooride arv kahaneb  $e$  korda (ilmselt  $\tau = T / \ln 2$ ).  $\tau$  sõltub kvantsüsteemi alg- ja lõppseisundi loomusest ning sageli ka fluoresentsenti kustutavate protsesside panusest. Kiirguse intensiivsus  $I \propto dN/dt \propto N$  (eksponendi tuletis on eksponent), seega täpselt samasugune seaduspära jääb püsima ka kiirguse intensiivsuse ajasõltuvuse jaoks:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (4.2)$$

Seega peale ergastuse peatamist fluoresentsenti intensiivsus monotooniselt kahaneb aja jooksul, kuigi matemaatiliselt ranges mõttes ei muutu kunagi päris nulliks. Protsessi *karakteeriset kestust* saab siiski iseloomustada parameetriga  $\tau$ , mida selles kontekstis nimetatakse **fluoresentsenti elueaks** ehk **kustumisajaks**.

Valemiga 4.2 väljendatud seaduspära kehtib eeldusel, et kõik fluorofoorid on identsed, kiirgavad üksteisest sõltumatult ja kiirgus lähtub ainult ühelt ergastatud seisundilt, mille asustamine toimub kiiresti (võrreldes  $\tau$ -ga). Keerulisematel juhtudel



Joonis 4.4. Ergastatud fluorofooride arvu kahanemine aja jooksul.

ei pruugi valem 4.2 tõepäraselt kirjeldada fluoresentsi kineetikat. Kui eksisteerib mitu erinevate omadustega fluorofooride ansamblit (mis siiski kiirgavad samas spektrialas), siis on kustumine **multiexponentiaalne**:

$$I(t) = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i}. \quad (4.3)$$

See kineetika kirjeldab näiteks sellist mudelsitutatsiooni, kus kristalli viidud luminestsseeruv võõraatom saab positsioneeruda mitmesse kristallograafiliselt erinevasse võresölme. Erinev kristalliumbrus tingib ka erinevad luminestsentsomadused, sh mõjutab fluoresentsi eluiga.

Fluorofoori ergastamine ei pruugi alati toimuda hetkeliselt. Sel juhul on kineetikas olemas ka (sujulalt) tõusev osa (vt jaotis 6.3.2). Fosforestsentsi käigus leiabki üldiselt aset hulk erineva iseloomuga protsesse, sh ergastatud laengukandjate sattumine lõksudesse, lõksudest vabanemine termilise agitatsiooni toel, migrerumine ja lõpuks rekombinatsioon luminestsentsentriga. Eraldi võttes võivad need protsesid olla kirjeldavad nn esimest järku kineetikaga (mis on aluseks ka mudelile 4.1), kuid nende kombineeritud kineetika võib osutuda keerulisemaks. Vaatleme siinkohal kõige lihtsamat mudelsituatsiooni, kus pärast aine "laadimist" on laengukandjad kogunenud ühte tüüpi lõksudesse, mille energieline sügavus on  $E$ . Tõenäosus, et laengukandja suudab termiliste võnkumiste toel (temperatuuril  $T$ ) sellisest lõksust vabaneda, on võrdeline suurusega  $\exp(-E/kT)$ . Kui me teeme nüüd täiendava lihtsustuse, et vabanenud laengukandja haaratakse pea hetkeliselt luminestsentsentsenti poolt, mis seejärel kiiresti relakseerub ja kiirgab footoni, siis saame endisel kihuse eksponentiaalse kustumise, kuigi see on nüüd determineeritud fluorofoori ergastamise, mitte kiirgamise tempoga. Kustumisaeg hakkab ilmselt sõltuma tem-

peratuurist:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT).$$

Juhul, kui aine ergastamise hetkel on  $T \ll E/k$ , siis toimub lõksude täitmine laengukandjatega (aine "laadimine"). Piisavalt sügavate lõksude korral ja konkureerivate relaksatsioonimehhansimide puudumisel võivad laengukandjad lõksudesse pidama jäda väga pikaks ajaks (tuhandeid aastaid). Kui nüüd sellist ainetükki hakata soojendama, siis temperatuuri süsteematisel töstmisel leiab mingil perioodil (orienteeruvalt siis kui  $T \sim \frac{1}{25}E/k$ ) aset laengukandjate massiline vabanemine lõksudest ja luminestsentsi intensiivne puhang (vt lisa D). Seda nähtust nimetatakse **termoluminestsentsiks**. Termoluminestsents on leidnud laialdast rakendamist ioniseeriva kiirguse dosimeetrias, luminestsentsmaterjalide karakteriseerimisel ja arheoloogiliste leidude dateerimisel.

Üldisemal juhul võib aines esineda mitmesuguse sügavusega (või koguni pideva energielise spektriga) lõkse. Sellisel juhul ei ole fosforestsentsi kustumise kineetika eksponentiaalne. Paljudel juhtudel võib täheldada järgmist seaduspära:

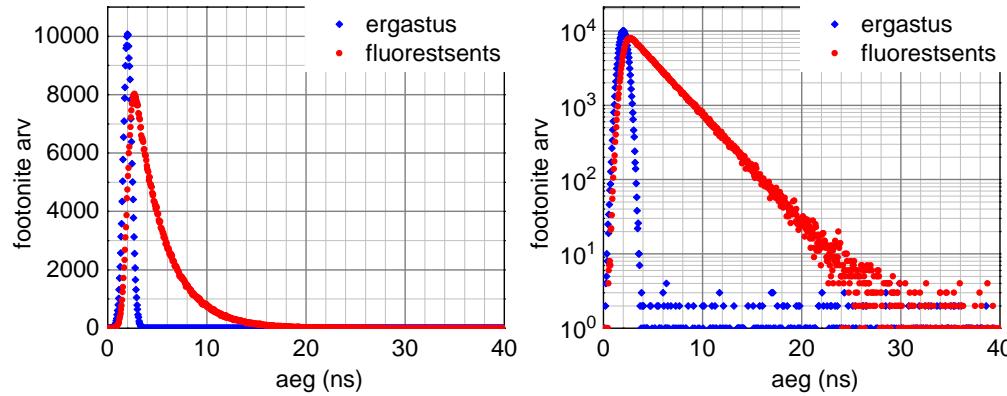
$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + \gamma t)^n}. \quad (4.4)$$

Niisiis asümptootiliselt  $I(t) \propto t^{-n}$  (astmeseadus).

Illustreerimaks ühe või teise kustumiskineetika mudeli kehtivust tuleks katsetulemused esitada sobivas teljestikus. Lihtsa eksponentiaalse kustumise korral on selleks pool-logaritmiline teljestik, kus valem 4.2 kirjeldab sirget, mille tõusust saab määra ta kustumisaaja  $\tau$  (joon. 4.5). Multiexponentiaalse kustumise korral võib sobivatel tingimusel eristada pool-logaritmilises teljestikus mitut lõikuvat sirget (joon. 4.6).

Luminestsentsi kustumiskineetika mõõtmisel on ka praktilisi rakendusi. Näiteks mitmete orgaaniliste molekulide fluoresentsi kustutab efektiivselt hapniku olemasolu ümbruskeskonnas. See on aluseks vastavatele gaasisensoritele. Samuti võib teatud luminofooride kustumisaeg spetsiifiliselt sõltuda temperatuurist, võimaldades distantsilt määraida aine temperatuuri. Kustumisaaja registreerimine on eelistatud võrreldes luminestsentsi intensiivsuse mõõtmisega, kuna viimane on mõjutatud paljudest tehnilikatest probleemidest (nt ergastava kiirgusalika stabiilsus, mõõdetava aine kontsentraatsioon jms).

**ÜLESANNE 12.** Miks pool-logaritmilises teljestikus müra näiline amplituud oluliselt kasvab kustumiskineetika sabaosas (joon. 4.5)?



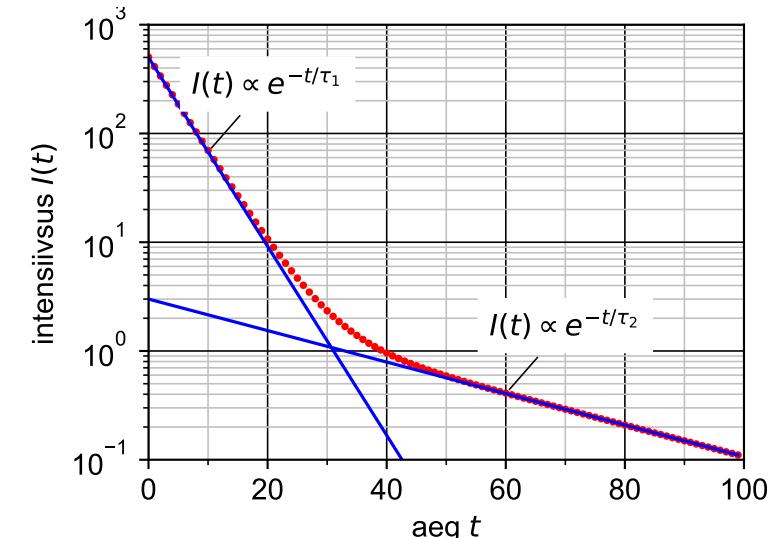
Joonis 4.5. Fluorestentsi kustumiskineetika võrdlus lineaarses ja pool-logaritmilises teljestikus. Mõõtmisprotsessi on simuleeritud lisades signaalile footonloendusega kaasnevat haavelmüra. Samuti on kasutatud lõpliku kestusega ergastavat valgusimpulssi illustreerimaks luminestsentsi tekkimist.

ÜLESANNE 13. Hinnake joonisel 4.5 fluorestentsi kustumisaeg!

### 4.3 Fotoluminestsents ja selle spektraalkarakteristikad

Üks olulisemaid luminestsentsiliike on **fotoluminestsents**, mis tekib aine **fotoergastusel**. Fotoluminestsentsi mõningate põhiliste seaduspärasuste formulmeerimiseks vaatleme ühetaoliste fluorofooride ansamblit, näiteks konkreetse keemilise ühendi molekule lahuses või kindlat tüüpi kiirgustsentreid kristallis. Eksperiment viib järgmiste empiiriliste seaduspärasustele tuvastamisele:

1. Luminestsentskiirguse spekter üldjuhul ei sõltu ergastava kiirguse lainepekkusest (või kui selline sõltuvus siiski eksisteerib, viitab see pigemini mitmete erinevate fluorofooride esinemisele proovis).
2. Luminestsentsi lainepekkus on reeglina suurem ergastava kiirguse lainepekkusest. Täpsemalt, kiirgusspektri maksimum on neeldumisspektri maksimumiga vörreledes nihutatud suuremate lainepekkuste poole. Seda nimetatakse **Stokes'i seaduseks** ja vastavat lainepekkust erinevust **Stokes'i nihkeks**.



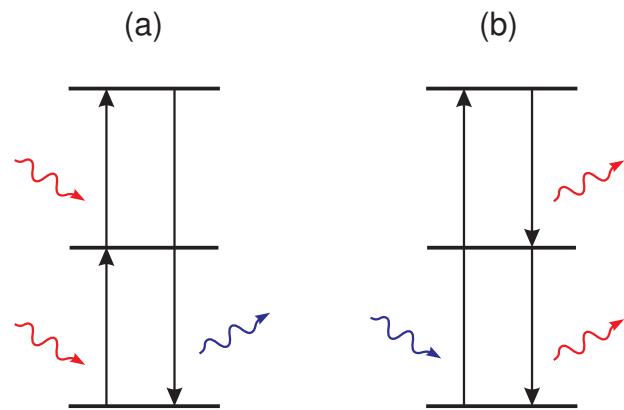
Joonis 4.6. Kahe-eksponentsialse kustumiskineetika  $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$  graafik pool-logaritmilises teljestikus.

3. Luminestsentsi kiirgusspekter meenutab oma kujult ligikaudu neeldumisspektri peegelpilti.

Neid tähelepanekuid põhjendatakse molekuli energiatasemete skeemi baasil jaotises 7.5. Siinkohal piisab tödemusest, et reeglina nii pärast ergastava valguskvandi neelamist kui ka fluorestentsi footoni kiirgamist süsteem relakseerub mingil määral, nii et mõningane osa energiat läheb paratamatult soojuseks.

Leidub ka luminofoore, mille luminestsentsi lainepekkus on väiksem ergastava kiirguse lainepekkusest (põhimõtet selgitab joonis 4.7a), kuid see efekt tugineb juba mittelineaarse iseloomuga protsessidele, mis toimivad efektiivselt vaid suurte kiirustiheduste korral.

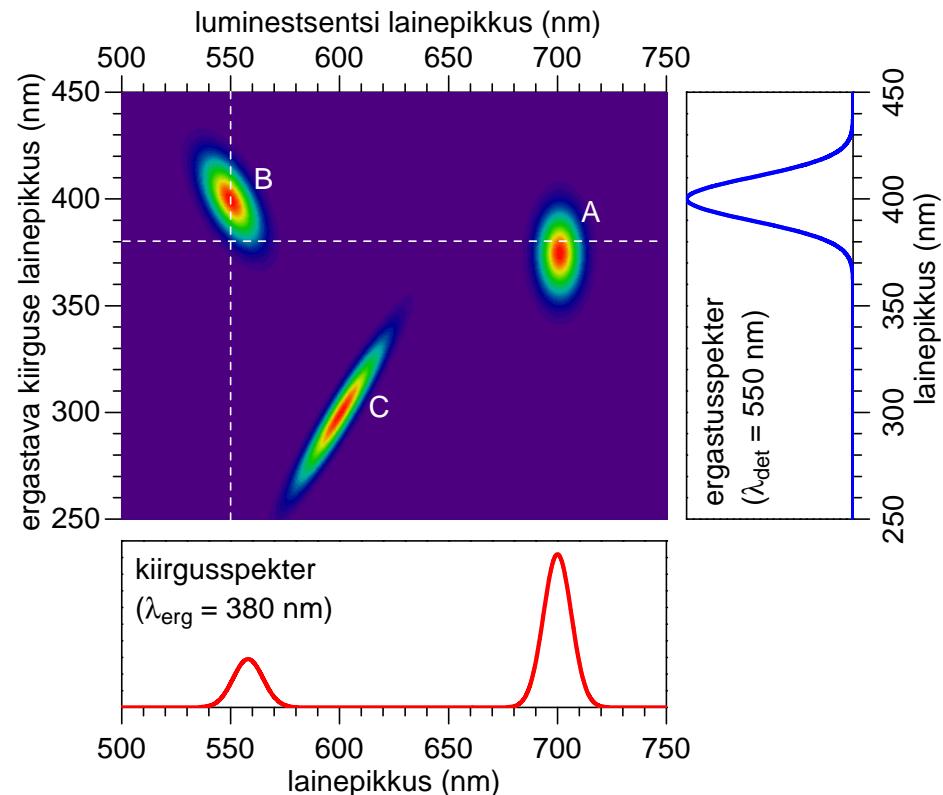
Olulist informatsiooni fotoluminestsentsi tekkimise kohta võib anda ka selle **ergastusspekter**. Viimane kirjeldab **luminestsentsi intensiivsuse sõltuvust ergastava kiirguse lainepekkusest**. Kuigi ergastusspekter põhimõtteliselt kirjeldab neeldumist, on sellel neeldumisspektriga vörreledes mõningad eelised. Esiteks, signaali (luminestsentskiirguse tugevust) registreeritakse ideaalis nullise fooni taustal, seega saavutatakse



Joonis 4.7. (a) Stokes'i seadust rikkuva kiirguse saamise põhimõte. (b) Rohkem kui 100%-lise kvantsaagise saamise põhimõte ("footoni poolitamine").

parem signaal-müra suhe kui läbilaskvuse mõõtmisel, mille puhul on tarvis määrrata neeldumisest tingitud signaali vähenemist vörreldes 100%-se läbilaskvusega. Teiseks, ergastusspekter väljendab ainult neid neeldumiskanaleid, mis viivad vaa-deldava luminestsensi tekkele. Löpuks, mõningate katseobjektide puhul (pulbrid, läbipaistmatule alusele kantud kiled, keerulise kujuga kristallid jms) on neeldumise mõõtmine keeruline.

Ergastusspektrist rääkides eeldasime, et luminestsensi spekter ei sõltu ergasta-vaba kiirguse lainepekkusest. Sellisel juhul annab luminestsensi kiirgusspekter koos ergastusspektriga ammendava spektraalse kirjelduse. Keerulisemate süsteemide korral ei pruugi selline tingimus kehtida. Luminestsensi ja selle ergastusspektri mõisteid on võimalik siduda moodustamaks veelgi üldisemat spektraalkarakteristi-kat, mida võiks nimetada **ergastus-kiirgusspektriks** (kasutatakse ka termineid **to-taalspekter**, **ergastus-kiirgusmaatriks** jms). Seda võib esitada 3D graafikuna nagu kujutatud joonisel 4.8, kus ühel teljel jookseb ergastava kiirguse lainepekkus, teisel teljel detekteeritava kiirguse lainepekkus ja värvusskaalasse on kodeeritud vastava luminestsentsisignaali tugevus. Kui kiirgusspektri korral tuleb spetsifitseerida kiirguse lainepekkus, millega ainet on ergastatud, ning ergastusspektri korral määratleda lainepekkus, mida on detekteeritud, siis ergastus-kiirgusspekter sisaldab juba kogu vajaliku informatsiooni. Lõigates seda maatriksit ühe koordinaadi sihis, saab välja lugeda kiirgus- või ergastusspektri (vt graafikud all ja paremal joonisel 4.8).



Joonis 4.8. Ergastus-kiirgusspektri simulatsioon aine jaoks, mis sisaldab kolme erinevat luminofoori, kusjuures luminofoori A spektrijooned on homogeenselt laienenud, luminofooridel B ja C aga mittehomogeenselt laienenud (vt ptk 5). Alumine graafik on kiirgusspekter, mis vastab horisontaalsele kriipsjoonele; parempoolne graafik on ergastusspekter, mis vastab vertikaalsele kriipsjoonele.

Lõpetuseks märgime, et fotoluminestsensi spektraalkarakteristika ei pruugi olla määratud vaid uuritava aine koostisega vaid võib mingil määral sõltuda ka proovi suurusest ja kujust. Esiteks, kui luminofooride kontsentratsioon aines on väga kõrge, võib osa emiteeritud kiirgusest uuesti neelduda, mistõttu kiirgusspektri kuju moonutub vastavalt. Teiseks, neeldunud ergastava kiirguse hulk varieerub lainepekkusega vastavalt proovi neelduvusspektrile. Seetõttu näiteks mahumaterjal ja õhukese kile ergastusspektrid võivad olla üsna erinevad. Et teha ergastusspektri põhjal järelusu-

luminestsentsi efektiivsuse (st kvantsaagise) kohta erinevatele ergastuse lainepekkustele, tuleb ergastusspektrit kombineerida sama objekti neelduvusega.

#### 4.4 Luminestsentsi kvantsaagis, kustumisaeg ja temperatuur

Rakendusi silmas pidades on väga oluline ka luminestsentsi efektiivsus. Seda võib väljendada mitmesugusel viisil. Näiteks energеetilise kasuteguri e. **energiasaagise** võiks defineerida kui luminestsentsi ja primaarkiurguse energiate (võimsuste) suhte. Iga konkreetse olukorra jaoks tuleb siiski täpsustada, mis energiaid silmas peetakse, sest mitte kogu primaarkiurgus, mis ainele langeb, ei panusta luminestsentsitsentrite ergastamisse, ja samuti ei pruugi kogu luminestsents, mis aine sees kiiratakse, olla "kasulik" (öige lainepekkusega, õiges suunas, vms).

Kuna kiurguse elementaaraktid toimuvad valguskvantidega, siis alternatiivselt võime kasutada ka **kvantsaagist** ( $\eta$ ), mis näitab, mitu luminestsentsi footonit kiirgub iga primaarkiurguse kvandi kohta. Jällegi tasub täpsustada, milliseid kvante me loendame. Konkreetse luminestseeruva objekti välist (summaarset) kvantsaagist mõjutab peale sisemise kvantsaagise mõistagi ka rida muid tegureid. Välist kvantsaagist võiksime vaadelda näiteks nelja järjestikuse protsessi efektiivsuste korruisena: (a) ergastava kiurguse footoni neendumine aines, (b) luminestsentsitsentri ergastumine neeldunud energiakvandi arvel, (c) ergastatud luminestsentsitsentri kirguslik relaksatsioon ja (d) emiteeritud footoni väljapääsemine ainest. Protsesside (a) ja (d) tõenäosus sõltub eelkõige materjali paksusest, kujust, neendumistegurist ja murdumisnäitajast, protsessid (b) ja (c) sõltuvad aga luminofoori iseloomust ja sageli ka temperatuurist ning määramad sisemise kvantsaagise.

Reeglina  $\eta \ll 1$ , sest suurem osa neeldunud energiast muundub ühel või teisel põhjuse sel soojuseks. Rakendustesse jõudnud luminofooride kvantsaagis on tavali selt siiski üsna lähedal ühele. Põhimõtteliselt võib kvantsaagis olla ka ühest suurem (joon. 4.7b). Sellist olukorda püütakse realiseerida näiteks Xe-lahendusega ( $\lambda = 172\text{ nm}$ ) luminestsentslampides saavutamaks suuremat energеetilist kasutegurit (vastasel korral tuleks  $550\text{ nm}/172\text{ nm} \approx 3$  kordne energiakadu juba ainuüksi värvuse konverteerimisest). Kuigi  $\eta$  võib olla ühest suurem, jäab energiasaagis arusaadavalt alati väiksemaks ühest.

Luminestsentsi olemasolu või puudumise põhjuseid aitab sageli selgitada luminest-

sentsi järelhelenduse kinetika mõõtmine. Käsitleme esmalt fluorescentskiirgust. Mitte alati ei pruugi ergastatud aatomi või molekuli relakseerumisega kaasneda footoni teke — energia võib vabaneda ka soojusena (muunduda aatomite võnkumise energiaks). Seega fluorescentsi kustumisaeg valemis 4.2 sisaldab endas üldjuhul kahte panust, **kiirguslikku** (*radiative*) ja **mittekiirguslikku** (*non-radiative*):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}}.$$

Põhimõtteliselt mõlemat ajakomponendi on võimalik teatud määral mõjutada. Kiirguslikku eluiga  $\tau_{\text{rad}}$  kontrollivad suuresti kiirgava aatomi peremeeskeskkonna ehk maatriksi omadused, sh vahetu keemiline ümbrus (mis mõjutab otseselt aatomi elektronseisundeid) ja keskkonna murdumisnäitaja (millega sõltub spontaanset siiret esile kutsuva elektromagnetväla moodide tihedus). Seevastu mittekiirguslikud protsessid peaksid ideaaljuhul üldse puuduma. Mittekiirguslikku relaksatsiooni tingib lõppkokkuvõttes mingit laadi elektron- ja võnkeseisundite vaheline interaktsioon, mille kaudu elektroonne ergastusenergia saab muunduda maatriksi või molekuli võnkumisteks (st soojuseks). Selle tõenäosust kirjeldab sageli Arrheniuse-tüüpil mehanism (potentsiaalbarjääri ületamine):

$$\frac{1}{\tau_{\text{nr}}} = s \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

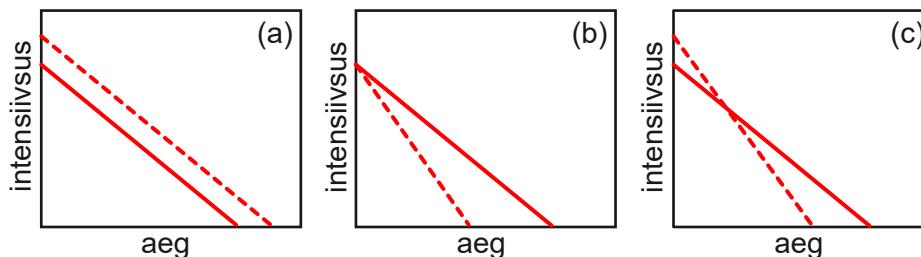
kus  $\Delta E$  on barjääri kõrgus (aktivatsioonienergia),  $k$  on Boltzmanni konstant,  $T$  on absoluutne temperatuur ja  $s$  on temperatuurist sõltumatu konstant (võib tõlgendada, et  $s$  näitab, mitu katset tehakse igas sekundis barjääri ületamiseks). Kiurguse kvantsaagis on niisiis

$$\eta = \frac{1/\tau_{\text{rad}}}{1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{nr}}} = \frac{1}{1 + K \exp(-\Delta E/kT)},$$

kus  $K \equiv s \tau_{\text{rad}}$ . Järelikult selle mudeli järgi fluorescentsi intensiivsus kahaneb temperatuuri tõistes, kusjuures karakterne fluorescentsi kustutamise temperatuur on  $\Delta E/k$ .

Fluorescentsi järelhelenduse kinetika uurimine võimaldab lihtsamatel juhtudel välja selgitada, kas fluorescentsi intensiivsuse muutus on seotud kiirgusliku või mittekiirgusliku protsessiga või hoopis mõne muu põhjusega. Tugineme kahele tähelepanekule: (1) järelhelenduse eksponentsi alset kustumist (valem 4.2) kirjeldab

pool-logaritmilises teljestikus sirge, mille tõus on võrdeline summaarse kustumisaja pöördväärtusega  $1/\tau$ ; (2) järelhelenduse algintensiivsus vahetult pärast ergastavat (laser)impulssi on määratud aga ergastatud osakeste hulga ja kiirgusliku siirde töenäosuse  $1/\tau_{\text{rad}}$  korrutisega. Selle alusel saab kustumiskineetika käitumises eristada mitut erinevat stsenaariumit nagu kujutatud joonisel 4.9.



Joonis 4.9. Fluorestentsi järelhelenduse kustumiskineetika käitumine (pidevjoon — algne, katkendjoon — muutunud). (a) Kiirgavate atomite arvu kasv; (b) mittekiirguslike protsesside intensiivistumine; (c) kiirgusliku eluea lühinemine.

Fosforeeruvate materjalide korral võivad nimetatud mehhanismid osutuda teisejärguliseks. Selle asemel kontrollib luminestsentsi tugevust hoopis luminestsentssentri ergastamise efektiivsus. Nimelt kõrgematel temperatuuridel on laengukandjatel väiksem töenäosus pikemaks ajaks "lõksudesse" kinni jäädva, mistöttu nad migreeruvad kiiremini luminestsentsentrini. Seega fosforeeruvate materjalide korral luminestsentsi intensiivsus sageli kasvab temperatuuri tõstmisel.

## 4.5 Luminestsentsi mõõtmine

### 4.5.1 Spektri mõõtmine

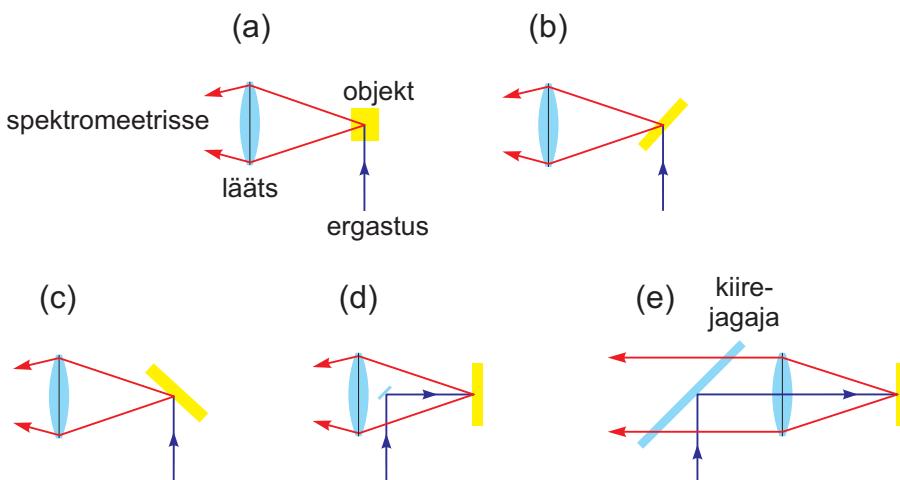
Võrreldes läbilaskvus- või isegi neeldumisspektri mõõtmisega spektrofotomeetris on luminestsentsi- ja selle ergastusspektri kvantitatiivselt täpne registreerimine märksa komplitseeritud, sest isegi ühte kindlat optilist skeemi rakendades sõltub tulemus konkreetsest mõõteseadmest. Puudub spektrofotomeetrilisele mõõtmisele iseloomulik lihtne ja universaalne võrdlusmõõtmise teostamise võimalus. Kui näiteks läbilaskvuse või neeldumise mõõtmisel saab spektri graafiku vertikaalteljele kanda

konkreetsed ühikud (vastavalt % ja  $\text{cm}^{-1}$ ), siis luminestsentsspektri graafikul piirdutakse tavaliselt suhetlike intensiivsusega või äärmisel juhul detektori otsese näiduga (*Counts per second vms*), mis on sõltuv kasutatavast mõõteseadmest. Seega luminestsentsspektroskoopias taotletakse tavaliselt, et vähemalt mõõdetud spektri kuju oleks adekvaatne (st seda saaks seostada teooriaga). Sageli pakub huvi ka see, et erinevaid proove oleks võimalik omavahel kvantitatiivselt võrrelda luminestsentsi tugevuse kaudu.

Konkreetsemalt fotoluminestsentsi mõõtmisel tuleb sobilik (reeglina monokromaatne) ergastav kiirgus koondada uurimisobjektile ja samal ajal viimase poolt emiteeritav luminestsentskiirgus koondada läätse või nõguspeegli abil spektraalriista sisendpilule. Sõltuvalt proovi iseloomust on kasutusel rida erinevaid skeeme ergastava kiire suuna, luminestsentsi vaatluse suuna ja objekti orientatsiooni valikul (joon. 4.10). Spektrofluorimeetrites on kõige levinum ristuv konfiguratsioon (joon. 4.10a). Vähemalt fluoresceeruvate lahuste mõõtmise küvetis on sellise konfiguratsiooni korral äärmiselt mugav ja tulemuse korratavuse mõttes võrreldav spektrofotomeetrilise mõõtmisega. Sama skeemiga saab mõõta ka õhukesi või tugevasti neelavaid objekte, mis asetatakse kiire teele kaldu, püüdes seejuures vältida ergastava kiire otsest peegeldamist spektraalriista (joon. 4.10b,c). Suhteliselt universaalse rakenusega on nn tagasihajumisgeomeetria (joon. 4.10d,e). Skeem 4.10e on kasutusel kui mõõtmise toimub mikroskoobi vahendusel (sel juhul "läätseks" on mikroskoobi objektiiv).

Luminestsentsi spektraalkarakteristika mõõtmisega kaasnev rida spetsiifilisi probleeme.

- Kuna luminestsents kiirgub enam-vähem isotroopsest kõikidesse suundadesse (ja on sageli ka suhteliselt nõrk), tuleb kiirgust koguda võimalikult suurde ruumi-nurka (st kasutada võimalikult suure apertuuravuga kondensorläätsse, -peeglit või objektiivi).
- Üldiselt tuleb vältida ergastava kiirguse otsest sattumist spektraalriista, kus see võib tekitada hajumise tõttu tugeva foni või tingida muid artefakte mõõdetud spektris. Probleem ilmneb peamiselt siis, kui uuritav luminestsents on väga nõrk. Ergastava kiirguse blokeerimiseks asetatakse spektraalseadme sisendpilu ette sobilik madalpääs- või ribapääsfilter, samuti leevedab probleemi kahekordse spektromeetri kasutamine. Tarvilikuks võib osutuda ka ergastava kiirgusallika



Joonis 4.10. Fotoluminesentsi mõõtmise skeemid sõltuvalt katseobjekti iseloomust: (a) läbipaistev lausmaterjal; (b) õhuke läbipaistev objekt; (c) õhuke läbipaistmatu objekt; (d,e) universaalne.

spektraalne puastamine (näiteks valgusdioodid ja laserdioodid annavad võrdlemisi tugevat spektraalset fooni ka kiirgusmaksimumist kaugel).

- Luminestsensi registreerimiseks kasutatava spektraalaparatuuri ning detektori efektiivsused sõltuvad üldiselt laineplikkusest (see probleem ei pruugi olla ak tuaalne kui mõõtmine hõlmab hästi kitsa spektrivahemiku). Detektsiooni koste kalibreerimiseks võib võrdlevalt mõõta mõnesugust hästitundut spektriga luminofoori (erialasest kirjandusest leiab rida standardaineid selleks otstarbeks). Samuti võib kasutada tundud või teoreetiliselt arvutatava spektriga kiirgusallikat. Näiteks küllalt suure täpsusega on võimalik arvutada hõõglambi spektrit (määrates pürometriga hõõgniidi temperatuuri ja võttes arvesse hõõgniidi kiirgamisvöimet ning kolvi läbilaskvust). Enamasti muretsetakse selleks otstarbeks siiski spetsiaalne kalibreeritud spektriga kiirgusallikas.

Juhul kui kvantitatiivselt täpse spektraaljaotuse mõõtmine ei ole hädatarvlik, piir dutakse sageli parandamata ehk tehniline spektriga.

- Eelnevaga analoogiline komplikatsioon (mis on eriti oluline ergastusspektrite registreerimisel) tuleneb asjaolust, et luminestsensi ergastamiseks kasutatava kiirgusallika intensiivsus sõltub valitud laineplikkusest. Ergastusspektri mõõtmisel on

ideaaljuhul tarvilik selline kiirgusallikas, mille intensiivsus on ühesugune kõigil laineplikkustel. Vähegi suurema spektraalvahemiku katmisel on seda tingimust tehniliselt keeruline realiseerida. Kui aga tegemist ei ole liiga intensiivse kiirgusallikaga, siis võib eeldada, et aine optiline koste on lineaarne, st luminestsensi signaal on proporsionaalne ergastava kiire intensiivsusega. Sel juhul korrektsed ergastusspektri saab kui registreerida nende kahe signaali jagatist (st normeerida ühikulise tugevusega ergastuse intensiivsusele). Selleks tuleb väike osa ergastavast kiirest välja eraldada kiirejagaja (nt kvartsplaadi) abil ning registreerida paralleelselt selle intensiivsust fotodioodi abil. Teine variant on teostada võrdlusmõõtmine kasutades võrdlusobjektina mõnesugust standardluminofoori, mille ergastusspekter on täpselt teada või kergesti leitav. Näiteks väheses kontsentratsioonis luminofoori sisaldaava lahuse korral on ergastusspekter kujult identne sama lahuse neelduvusega, juhul kui luminofoori kvantsaagis ei sõltu ergastava kiirguse laineplikkusest.

ÜLESANNE 14. Luminestsensi ergastusspektrit registreeritakse joonisel 4.10d kujutatud katseskeemi kohaselt. Materjali paksus on  $d$  ning on teada selle neeldumisspekter  $\alpha(\lambda)$  (peegelduskaod pindadel lugeda tühiseks). Luminestsensi kvantsaagise võib lugeda konstandiks vaadeldavas spektraaldiapasonis. Ainekiht on piisavalt õhuke, nii et kogu kihi paksuse ulatuses tekiv luminestsentskiirgus väljub katseobjektist ja registreeritakse. Avaldage ergastusspektri kuju  $d$  ja  $\alpha(\lambda)$  kaudu.

#### 4.5.2 Kvantsaagise mõõtmine

Kvantsaagise otsene mõõtmine on mittetrviaalne ülesanne kuna nõub nii aines neeldunud kui ka aine poolt kiiratud footonite täpset "üleloendamist" (ühte võimalust käsitleb ülesanne 15). Teatavatel juhtudel on probleemi jällegi märksa lihtsam lahendada võrdlusmeetodil. Fluoresentsensi korral, kus kvantsaagis on limiteeritud põhiliselt mittekiirguslike protsessidega (nagu kirjeldatud jaotises 4.4), on kvantsaagis arvutatav luminestsensi kustumisaja  $\tau$  kaudu:

$$\eta = \frac{1/\tau_{\text{rad}}}{1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{nr}}} = \frac{\tau}{\tau_{\text{rad}}}, \quad \tau = \frac{\tau_{\text{rad}}\tau_{\text{nr}}}{\tau_{\text{rad}} + \tau_{\text{nr}}}.$$

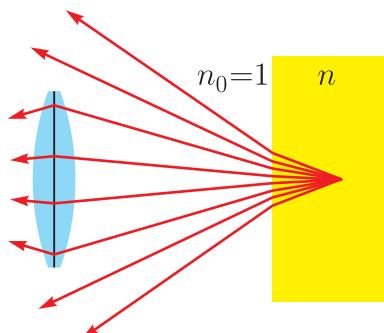
Piisavalt madalatel temperatuuridel (rutiinsete vahenditega on võimalik saavutada vedela heelumi keemistemperatuur 4,2 K) on mittekiirguslike protsesside osakaal

eeldatavasti tühine ja mõõdetud fluoresentsi kustumisaeg identifitseeritav kui  $\tau_{\text{rad}}$ . Seejärel saab  $\eta$  arvutada eespooltoodud valemiga.

Teine lihtne mudelsituatsioon on selline, kus on tegemist optiliselt homogeense (mittehajutava) katseobjektiga (kristall, klaas, lahus küvetis) ja kasutada on ka samalaadne võrdlusobjekt, mis kiirgab teadaoleva kvantsaagisega  $\eta_R$  (indeks sõnast *reference*). Oletame konkreettuse mõttes, et mõõtmise geomeetria on selline nagu kujutatud joonisel 4.10d ja katseobjektid on piisavalt õhukesed, nii et kogu objekti paksuse ulatuses genereeritud valgus annab ühtaolise panuse signaali tugevusse. Kui kummagi objekti spektraalselt integreeritud luminestsentsisignaali tugevused  $I$  ja  $I_R$  (footonit/s) on registreeritud identsetes tingimustes, siis kvantsaagise võib avaldada järgmiste valemiga:

$$\eta = \eta_0 \times \frac{I}{I_R} \times \frac{A_R}{A} \times \frac{n^2}{n_R^2}. \quad (4.5)$$

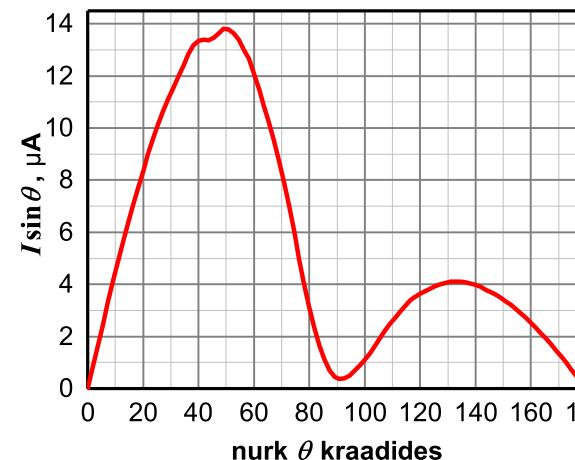
Sin  $A$  tähistab objektis neeldunud ergastava kiirguse osakaalu. Selle valemjuures vajab kommenteerimist vaid murdumisnäitajate suhe, mis on tingitud sellest, et katseobjekti sisemuses genereeritud kiirgus murdub objekti pindadel, mistõttu suurema murdumisnäitajaga objekti korral on väljunud kiirguse hajuvus suurem ja vastavalt väiksema osa kiirgusest õnnestub haarata kiurgust koguva läätse või peegli apertuuriga (joon. 4.11).



Joonis 4.11. Joonis valemi 4.5 juurde (vt ka joonist 4.10d).

**ÜLESANNE 15.** Õhukese luminestseeruva ainekihi kvantsaagise mõõtmiseks suunatakse sellele pinnanormaalil sihis luminestsentsi ergastav laserkiir ning väikese detektoriga mõõdetakse tekkiva luminestsentskiirguse suunadiagramm, st luminestsentsi intensiivsuse sõltuvust nurgast  $\theta$  vaatesuuna ja laserkiire vahel. Detektoriks

on fotodiood, mille voolutugevus  $I$  on võrdeline detektoris neelduvate footonite arvuga sekundis. Korrutise  $I \sin \theta$  väärus sõltuvana nurgast  $\theta$  on toodud joonisel 4.12. Fotodioodi aktiivila on ringikujuline diameetriga 9,5 mm ning selle kaugus helenduvast täpist aine pinnal on 88 mm. Otse laserkiirt mõõtes on fotodioodi vool 12,5 mA. Hinnake luminestsentsi kvantsaagist! Lihtsuse mõttes eeldame, et detektori enda kvantsaagis ei sõltu lainepekkusest ja laseri kiirgus neeldub aines täielikult. *Vastus: ~92%.*



Joonis 4.12. Vaata ülesanne 15.

## 5 SPEKTRIOONTE KUJU JA LAIUS

### 5.1 Spektrijoone karakteristikud

Lihtsad kvantsüsteemid, eelkõige atomaraarsed või molekulaarsed üksused gaasis, vedelikus (lahuses) või tahkises, on diskreetse energiaspektri. Selle tõttu ka optilistes spektrites nad annavad harilikult teatud hulga teravaid resonantseid **spektriooni**, kusjuures spektrijoone **sagedus** on määratud alg- ja lõppseisundi energiate vahega:  $v = (E_2 - E_1)/h$ . Spektrijoont karakteriseerib lisaks sagedusele (või lainepekkusele) veel ka **tugevus**. Viimane kajastab seda, millise töenäosusega antud optiline üleminek toimub või kui palju molekule viibib algseisundis. Täpsem mõõtmine näitab

siiski, et spektrijoontel on alati olemas ka nullist erinev **laius**, st ei kiirgus- ega neeldumisaktis osalenud footoni energia ei ole lõpmata täpselt määratud. See on täiendav spektraalne info, mis kajastab ühelt poolt vaadeldavate kvantsüsteemide loomust, aga teiselt poolt võib see seostuda aine korrasatusega (näiteks üleminekul amorfne → nanokristalne → (mono-/polü-)kristalne võivad spektrijooned märgatavalalt kitse-neda). Eksperimentaalses mõttes on teravate spektrijoonte laiuse ja profili täpne määramine muidugi tõsisem väljakutse, vörreldes lihtsalt resonantsi lainepekkuse kindlakstegemisega.

Sõnastame kõigepealt spektrijoone kvantitatiivsed karakteristikud. Spektrijoone **sageduse**  $\omega_0$  all peame nüüdsest silmas spektrijoone **kesksagedust**, st maksimumintensiivsusele vastavat sagedust (vaikimisi kasutame edaspidi ringsagedusskaalat). Lihtsaim spektrijoone laiust kirjeldav parameeter on **täislaius poolel kõrgusel**  $\Delta\omega$  (kasutatakse ka lühendit FWHM — *Full Width at Half Maximum*). Need on kujutatud joonisel 5.1. Spektrijoone intensiivsuse väljendamiseks on kaks (üldiselt mitteekvivalentset) karakteristikut: **amplituud** ja **pindala**. Üldiselt spektrijoone pindala on mõistlikum optilise protsessi tugevust karakteriseeriv parameeter, sest sageli eksperimentaalsetel või ka füüsikalitel põhjustel spektrijoone laius kasvab ja amplituud vastavalt kahaneb, kuid pindala jäab muutumatuks. Lõpuks, spektrijoone **kuju** e. **kontuuri** e. **profiili** kirjeldab mõnesugune funktsioon  $f(\omega)$ . Vaid spektrijoone kujust rääkides absoluutne intensiivsus ei paku enam huvi, nii et  $f(\omega)$  võib normeerida vastavalt vajadusele kas pindala või amplituudi järgi:

$$\int f(\omega) d\omega = 1 \quad \text{või} \quad f(\omega_0) = 1.$$

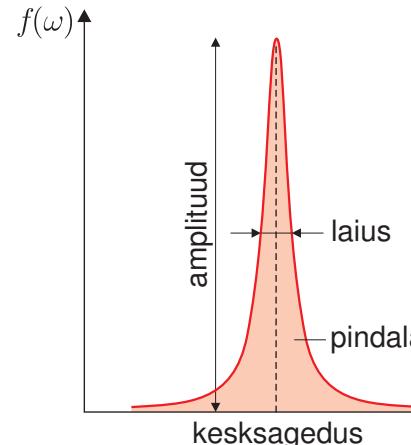
Märgime, et spektrijoone laiust iseloomustava karakteristiku definitsioon on mõneti kokkulekke küsimus, sest spektrijoonel ei ole selget algust ega lõppu — tsentrist eemaldumisel funktsioon  $f(\omega)$  sujuvalt läheneb nullile.

Üks alternatiivne võimalus spektrijoone kirjeldamiseks on kasutada parameetreid, mida töenäosusteoories nimetatakse **momentideks**. Ühikule normeeritud pindalaga funktsiooni  $f(\omega)$   $n$ -järku momendiks nimetatakse suurust

$$M_n = \langle \omega^n \rangle = \int \omega^n f(\omega) d\omega.$$

Esimest järku momenti  $M_1$  nimetatakse **keskväärtuseks** e. **ooteväärtuseks**. Vähemalt sümmeetrislike joone korral on  $M_1 = \omega_0$ . Funktsiooni  $f(\omega)$   $n$ -järku **tsentraalmomendiks** nimetatakse suurust

$$\mu_n = \langle (\omega - M_1)^n \rangle = \int (\omega - M_1)^n f(\omega) d\omega.$$



Joonis 5.1. Spektrijoone põhikarakteristikud.

Teist järku tsentraalmomenti  $\mu_2 \equiv \sigma^2$  nimetatakse **dispersiooniks**. Suurus  $\sigma$  on **ruutkeskmine** e. **standardhälve** ja iseloomustab joone laiust. Fikseeritud joonekuju puhul on  $\sigma$  võrdeline  $\Delta\omega$ -ga.  $\mu_3$  kirjeldab joone asümmeetriat,  $\mu_4$  iseloomustab jaotuse tipu teravust ja tiibade lamedust.

Paraku esineb jaotusfunktsioone (sh tundud Lorentzi profiil), millel momente ei eksisteeri (st integraalid ei koondu) hoolimata sellest, et profiil on pindala järgi normmeeritav.

Spektrjoonte laiuse käsitledes võib esineda tarvidus konverteerida joone laiust erinevate spektraalmuutujate vahel (tähistagem neid  $\Delta\lambda$ ,  $\Delta\nu$ , jne). Seejuures paneme tähele, et spektrijoone mõiste sissetoomisega juba eeldame, et spektrijoone laius on hulga väiksem kui sagedus (kui see tingimus pole täidetud, tuleks rääkida **spektralribast**, mitte spektrijoonest). Tänu sellele eeldusele on spektrijoone laiuse konverteerimine triviaalne protseduur, sest joone laiust saab käsitleda diferentsiaalselt väikese suurusena. On ilmne, et kui spektraalkoordinaatide vahel on võrdeline seos (näiteks sagedus, laineavd ja energia), siis spektrijoone suhteline laius jäab muutumatuks sõltumata spektraalmuutuja valikust. Kuid on lihtne veenduda, et väide jäab kehtima ka pöördvõrdelise sõltuvuse korral, näiteks üleminekul  $\lambda \leftrightarrow \bar{\nu}$ :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \Delta\bar{\nu} = \left| \frac{d\bar{\nu}}{d\lambda} \right|_{\lambda_0} \Delta\lambda = \frac{1}{\lambda_0^2} \Delta\lambda \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}_0} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}.$$

Niisiis kokkuvõttes

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}_0} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_0}.$$

## 5.2 Põhilised mudelprofiilid

Kaks lihtsaimat ja olulisimat kellukesekujulist mudelkõverat on **Lorentzi profiil** ja **Doppleri profiil**, mida kirjeldavad vastavalt järgmised kaks avaldist (normmeerituna pindala järgi):

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Delta\omega/2)^2}$$

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Matemaatikas (tõenäosusteoorias) tuntakse Lorentzi profiili **Cauchy jaotuse** nime all ning Doppleri kontuuri vasteks on **Gaussi jaotus** ehk **normaaljaotus**. Nagu toodud avaldistest näha, Lorentzi profiili on mugav esitada otsetult FWHM laiuse  $\Delta\omega$  kaudu. Seevastu Doppleri profiili puhul on loomulikum kasutada standardhälvet  $\sigma$ . Viimasele vastava FWHM laiuse leidmiseks lähtume definitsioonist: eemaldudes joone tsentrist  $\Delta\omega/2$  kaugusele, peab  $f(\omega)$  väärthus kaks korda väheneva. See annab lihtsa seose

$$\Delta\omega = \sqrt{8 \ln(2)} \sigma. \quad (5.1)$$

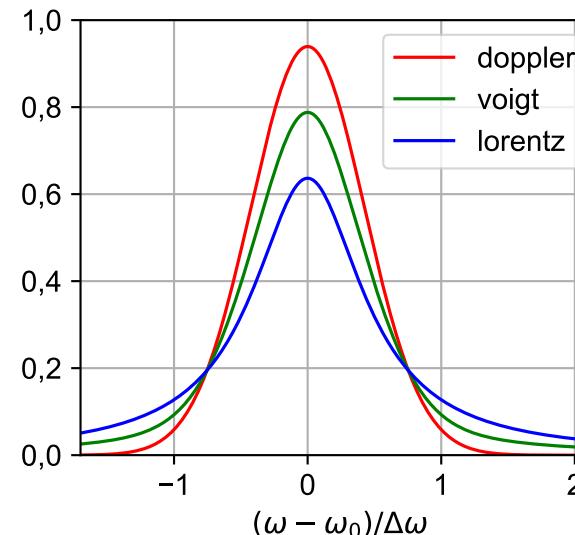
Kui spektrijoone laienemist põhjustavad kaks sõltumatut mehhanismi, mis eraldi mõjudes annaksid joone kujuks vastavalt  $f(\omega)$  ja  $g(\omega)$ , siis nende koosmõju on joone kujuks  $f(\omega)$  ja  $g(\omega)$  **sidum** ehk **konvolutsioon**:

$$h(\omega) = f(\omega) \otimes g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(s)g(\omega - s) ds.$$

Kui komponendid on Doppleri profiilid, siis ka nende sidum on Doppleri profiil, kusjuures laiused liituvad ruuteskirja kohaselt:  $\Delta\omega = \sqrt{\Delta\omega_1^2 + \Delta\omega_2^2}$ . Kahe Lorentzi profiili sidum on samuti lorentziaan, aga sel korral komponentide laiused liituvad lineaarselt:  $\Delta\omega = \Delta\omega_1 + \Delta\omega_2$ . Doppleri ja Lorentzi funktsioonide sidumit nimetatakse **Voigti kontuuriks**. Voigti profiil on oma kujult Doppleri ja Lorentzi profiili vahepealne (joon. 5.2). Parameetrite valikuga saab selle kuju timmida ühest äärmusest teise. Voigti kontuur ei avaldu elementaarfunktsionides.

Täpse, keerulist integraali sisaldaava avaldise asemel kasutatakse sageli mõnda ligikaudset nn **pseudo-Voigti** funktsiooni, nt Doppleri ja Lorentzi kontuuri kaalutud summat. Üks sagelikasutatav lähendus on järgmine:

$$\text{Voigt}(\omega, \Delta\omega) = \eta \text{Lorentz}(\omega, \Delta\omega) + (1 - \eta) \text{Doppler}(\omega, \Delta\omega),$$



Joonis 5.2. Tüüpilised spektrijoonete kujud (normmeeritud pindala ja laiuse järgi).

kus Lorentzi komponendi kaalu  $\eta$  ja resultantprofiili laiuse  $\Delta\omega$  võib arvutada järgmiste valemitega:

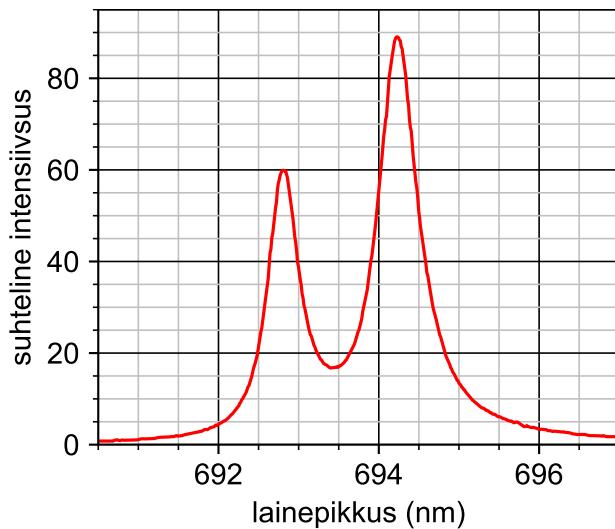
$$\begin{aligned} \Delta\omega &= (\Delta\omega_D^5 + 2,693\Delta\omega_D^4\Delta\omega_L + 2,428\Delta\omega_D^3\Delta\omega_L^2 + 4,472\Delta\omega_D^2\Delta\omega_L^3 \\ &\quad + 0,0784\Delta\omega_D\Delta\omega_L^4 + \Delta\omega_L^5)^{1/5}, \\ \eta &= 1,366 \frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega} - 0,477 \left(\frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega}\right)^2 + 0,111 \left(\frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega}\right)^3. \end{aligned}$$

Kui Voigti kontuuri kasutatakse vaid eksperimentaalse spektrijoone aproksimeerimiseks (nt eesmärgiga võimalikult täpselt määratada  $\omega_0$  ja  $\Delta\omega$ ), siis viimaseid valemeid ei lähe üldse tarvis vaid  $\eta$ ,  $\omega_0$  ja  $\Delta\omega$  vaadeldakse kui lähendusparameetrid, mis tuleb määratada parimas kooskõlas katseandmetega.

**ÜLESANNE 16.** Rubiini kristalli Cr<sup>3+</sup> lisandiooni luminestsentsi kiirgusspektris on kaks teravat spektrijoont (joon. 5.3). Valige üks spektrijoon ja kirjeldage selle profiil võimalikult täpselt konkreetse arvulise valemiga, eeldades et tegemist on Lorentzi kontuuriga. Kui suur on selle spektrijoone laius laineavvudes?

## 5.3 Spektrijoonte laienemise mehhanismid

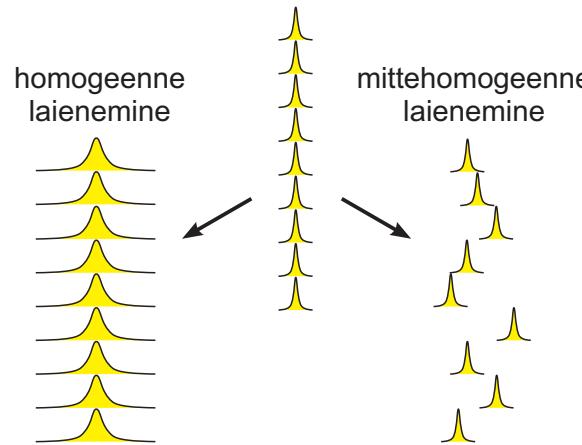
Spektrijoonte füüsikalised laienemismehhanismid võib liigitada kaheks (joon. 5.4). Spektrijoone **homogeense laienemise** all mõistetakse molekulide individuaalsete



Joonis 5.3. Vaata ülesanne 16.

spektrijoonte ühetaolist laienemist. Seega homogeenne laienemine oleks tuvastav ka juhul, kui vaatluse all oleks üksainus molekul. Homogeenne laienemine on tingitud sellistest mehhanismidest, mis mõjutavad kõiki molekule ühtviisi. **Mittehomogeneen laienemine** tuleneb aga asjaolust, et korraga vaadeldakse makroskoopilisest hulgast molekulidest koosnevat ansamblit, kus molekulide individuaalsed siirdesagedused ei pruugi ühtida vaid alluvad mingile jaotusele, nii et resulteeriv spektrijoon on statistilises mõttes laienenud (joon. 5.5). Selline olukord on tingitud mehhanismidest, mis mõjutavad molekulide individuaalseid siirdesagedusi ja mille toimeulatus on iga konkreetse molekuli korral erinev. Üldjuhul võivad mõlemad laienemismehhanismid anda vörreldava panuse (joon. 5.6).

Homogeenne laienemine tuleneb määramatuuse relatsioonist, mis väidab, et kvantsusundis, mis ei ole statsionaarne, vaid püsib ajavahemiku  $\tau$  vältel, on energia määratud vaid täpsusega  $\Delta E \sim \hbar/\tau$ . Seega molekuli energiatasemed on "laialai määritud" ulatuses  $\Delta E$ . Ajavahemikku  $\tau$  annavad panuse kaks protsessi: **energeetiline ja faasirelaksatsioon**. Esimese all peetakse silmas ergastatud molekuli relaksatsiooni madalamale energiatasemele. Kui molekul ei interakteeru teiste osakestega, siis see relaksatsioon leiab aset spontaanselt möningase ajavahemiku (nn optilise eluea) mõödudes ja selle käigus kiirgub footon. Ainuüksi lõplikust optilisest elueast tingitud spektrijoone laiust nimetatakse **loomulikuks laiuseks**. See on kõige fundamentaalsem ja alati eksisteeriv panus spektrijoone laiusse. Relaksatsioon võib olla



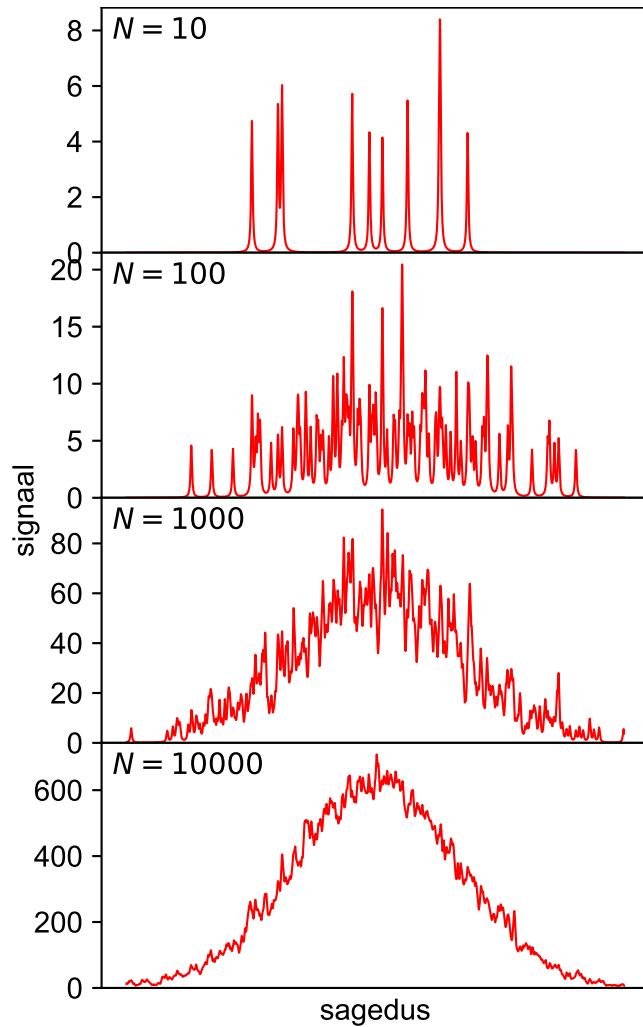
Joonis 5.4. Spektrijoone homogeense ja mittehomogeense laienemise erinevus. Iga kontuur kujutab üksiku aatomi või molekuli spektrit.

indutseeritud ka molekuli interaktsioonist ümbrisseva keskkonnaga. Selline relaksatsioon on mittekiirguslik (vabanenud energia võib hajuda nt kristallvõre võnkumiste näol soojusena).

**Faasirelaksatsioon** on tingitud kiirguri korduvast lühiajalisest interaktsioonist ümbrisevate molekulidega. Sellise interaktsooniakti tulemusena muutub ainult kvantoleku faas, molekul jäääb aga püsima samale energiatasemele. Sellisteks protsessideks on aatomitevahelised põrked gaasides, interaktsioon kristallvõre võnkumistega ("põrked" foononitega) jms. Tavatemperatuuridel annab faasirelaksatsioon põhilise panuse spektrijoone homogeensesse laienemisse.

Mittehomogeense laienemise põhilised vormid on **Doppleri laienemine** ja kiirguri staatiline (või suhteliselt aeglaselt muutuv) interaktsioon enda lähiümbrusega. Esimene tuleneb aatomite erinevast (kaootilisest) liikumisest vaatleja suhes (soojusliikumine). Interaktsioon ümbrusega põhjustab aga individuaalsete homogeenselt laienenud spektrijoonte nihkumist või lõhenemist. Nihke või lõhenemise ulatus varieerub aga aatomilt aatomile juhuslikult. Sellist interaktsiooni tajuvad näiteks kiirgustsentrid kristallides ja klaasides.

Järgnevalt anname ülevaate spektrijoone kontuuridest, mis tekivad erinevate protsesside tulemusena. Need tulemuste võib saada täielikult klassikaliste mudelite baasil. Selleks tuleb esiteks analüüsida, milline on aatomite individuaalsete lainejadade spektraalne koostis (Fourier' analüüs). Mittehomogeense laienemise puhul tuleb tulemust keskmistada üle aatomite ansamblti. Vastavad arvutused on teostatud

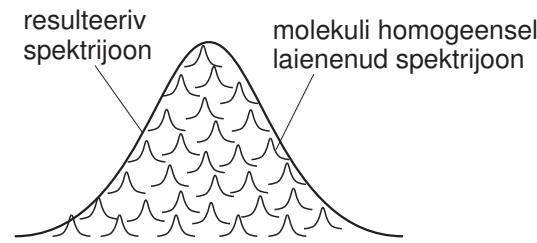


Joonis 5.5. Spektri mittehomogeense laienemise simulatsioon.  $N$  tähistab kiirgavate või neelavate molekulide arvu. Molekulide homogeensete joonte kesksagedustega jaotuseks on võetud Gaussi jaotus. Viimase kellukesekujuline köver hakkabki lõpuks välja joonestuma kui  $N$  saab piisavalt suureks, nii et statistilised fluktuatsioonid hakkavad keskmistuma välja.

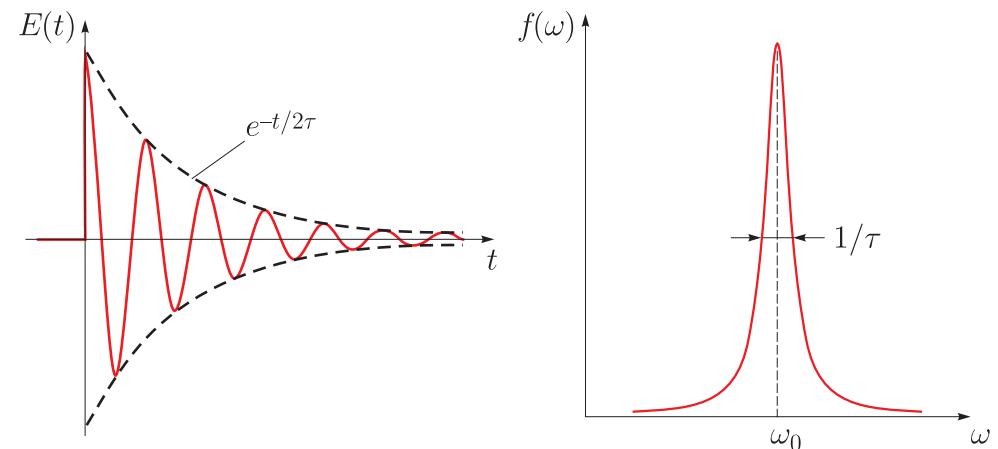
lisas E.

### 5.3.1 Loomulik laius

Tuletame kõigepealt meelete, et klassikalise elektromagnetteooria kohaselt on igasuguse elektromagnetkiirguse allikaiks kiirendusega liikuvad elektrilaengud. Pooleldi klassikalise kujutluse järgi kiirgab aatom seetõttu, et aatomi elektronpilv ostsilleerib



Joonis 5.6. Makroskoopilise objekti spektrijone laius kui homogeense ja mittehomogeense laienemise resultant.



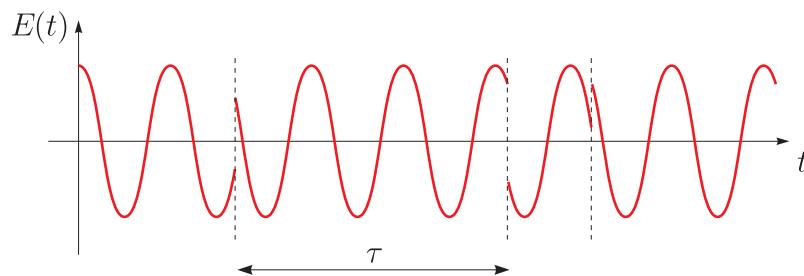
Joonis 5.7. Sumbuv harmooniline võnkumine ja selle spekter. Eksponendis olev koefitsient 2 tuleneb sellest, et intensiivsus on võrdeline elektrivälja amplituudi ruuduga.

harmoniliselt oma tasakaaluasendi suhtes. Järelikult selline aatom kiirgab siinusalainet. Siinuslaine spektriks on üksik  $\delta$ -piik sagedusel  $\omega_0$ . Ent tuleb arvestada, et kiirgamise käigus kaotab aatom energiat. Seetõttu kiiratava siinuslaine amplituud aja jooksul kahaneb (joon. 5.7). Selle sumbumise kiirust iseloomustabki kiurguse kustumisaeg  $\tau$ , mis spontaanse kiurguse korral on võrdne aatomi ergastatud seundi optilise elueaga. Sellise lainejada harmooniline analüüs annab spektri kujuks Lorentzi profiil, mille laius  $\Delta\omega = 1/\tau$ .

Kui mittekiirguslikud üleminekud puuduvad, siis dipool-lähenduses lubatud siirete jaoks  $\tau \sim 10^{-8} \text{ s}$  ja seega  $\Delta\lambda \sim 10^{-5} \text{ nm}$ ,  $\Delta\nu \sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu \sim 0,01 \text{ GHz}$ .

### 5.3.2 Põrkelaienemine

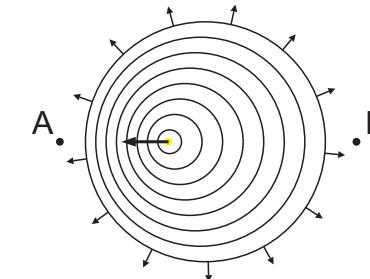
Kiirgavaid gaasimolekule vaatleme jällegi kui sagedusega  $\omega_0$  võnkuvaid ostsillaatoreid. Võib kujutleda, et põrke tulemusena muutub hüppeliselt võnkefaas, seega elektriväli  $E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t + \phi)$ , kus algfaas  $\phi$  omandab pärast iga järjekordset põrget juhusliku väärtsuse 0 ja  $2\pi$  vahel (joon. 5.8). Seega meil tuleb teha Fourier' analüüs lõpliku kestusega  $\tau$  harmoonilisest lainejadast, kus  $\tau$  on ajavahemik kahe järjestikuse põrke vahel. Viimane on aga statistiline suurus (teatava jaotusseadusega), nii et tulemust peab veel keskmistama üle kõikide  $\tau$  väärtsuste. Arvutus annab sellegi korral tulemuseks Lorentzi profiili, mille laiuseks on seekord  $\Delta\omega = 2/\tau_c$ , kus  $\tau_c$  on keskmise põrgetevaheline ajavahemik.



Joonis 5.8. Aatomi poolt kiiratava lainejada algfaasi juhuslik muutumine põrgete käigus. Siin me ei arvesta ostsillaatori võnkeamplituudi kahanemist.

Hindame  $\Delta\nu$  väärustust normaaltingimustel  $T = 300\text{K}$ ,  $p = 100\text{kPa}$ . Molekulide arv ruumalaühikus on  $n = p/(kT)$  ( $k$  on Boltzmanni konstant). Molekulide kiirused on suurusjärgus  $\bar{v} \sim \sqrt{kT/m}$ , kus  $m$  on molekuli mass ( $kT$  on karakterne soojusliikumise energia). Vaba tee keskmise pikkus  $\bar{l} \sim 1/(d^2 n)$ , kus  $d$  on molekuli efektiivne diameeter (kui molekul liigub vahemaa  $l$ , siis tema ristlõige  $d^2$  katab ruumala  $d^2 l$ , seega tema teele jäab keskmiselt  $d^2 ln$  molekuli). Keskmise põrgetevaheline aeg  $\tau_c \sim \bar{l}/\bar{v}$ . Kokkuvõttes  $\Delta\omega \sim d^2 p/\sqrt{mkT}$ . Gaasi rõhu asemel võime kasutada ka tihedust  $\rho = nm = mp/(kT)$ , millest  $p = \rho kT/m$ , nii et  $\Delta\omega \sim d^2 \rho \sqrt{kT}/m^{3/2}$ . Järelikult, kui gaasi tihedus on konstant (nt suletud ampullis vms), siis spektrijooone laius kasvab võrdeliselt ruutjuurega temperatuurist (sest vaba tee pikkus jäab samaks, aga molekulide kiirus kasvab võrdeliselt  $\sqrt{T}$ -ga).

Igatahes normaaltingimustel, ja hinnates  $m \sim 10m_p \approx 10^{-26}\text{kg}$  ja  $d \sim 10^{-9}\text{m}$ , saab



Joonis 5.9. Doppleri efekti selgitus. Tsentraalne objekt on valgusallikas, mis liigub noolega näidatud suunas. Ringjooned kujutavad järjestikuseid laineharju. Punktis A viibiva vaatlejani jõuavad laineharjad sagedamini kui vaatlejani punktis B.

me  $\tau_c \sim 10^{-10}\text{s}$  ja vastavalt  $\Delta\lambda \sim 10^{-3}\text{nm}$ ,  $\Delta\bar{v} \sim 0,1\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu \sim 1\text{GHz}$ . Seega põrkelaienemine on  $\sim 10^2$  korda suurem loomulikust laiusest.

### 5.3.3 Doppleri laienemine

Doppleri efekt seisneb teatavasti selles, et valguse sagedus sõltub allika liikumisest vaatleja suhtes (joon. 5.9). Kui allikas liigub vaatleja poole mitterelativistliku kiirusega  $v \ll c$ , siis vaatleja registreerib valguse sageduseks

$$\omega = \omega_0(1 + v/c). \quad (5.2)$$

Olgu  $v_x$  molekuli kiiruskomponent vaatesuuna sihile. Siis  $\omega = \omega_0(1 + v_x/c)$ . Spektrijooone laienemise efekt tuleneb sellest, et kõik molekulid liiguvalt erinevas suunas erineva kiirusega, nii et molekulide ansamblit vaadeldes realiseerub põhimõtteliselt selline pilt nagu kujutatud joonisel 5.6.

Avaldise 5.2 tuletamiseks analüüsime situatsiooni vaatlejaga seotud taustsüsteemis. Kui me relatiivistlike effekte (aja dilatsiooni) ei arvesta, siis valguse lainepikkus selles süsteemis avaldub

$$\lambda = c T_0 - v T_0 = c T_0(1 - v/c) = \lambda_0(1 - v/c),$$

kus  $T_0$  ja  $\lambda_0$  on vastavalt võnkeperiood ja lainepikkus allikaga kaasaliikuvas taustsüsteemis. Arvestades, et valguse kiirus on mõlemas taustsüsteemis ühesugune, saame

$$\omega = \omega_0/(1 - v/c) \approx \omega_0(1 + v/c),$$

kus on loetud  $v \ll c$ .

Kvantfüüsikas seletub footoni energia erinevus  $\hbar\omega_0$ -st energiamuuduga, mille aatom saab tagasi-löögi töttu. Kui aatom kiirgab footoni energiaga  $\hbar\omega$  ja impulsiga  $\hbar\mathbf{k}$ , siis energia ja impulsi jäätuse alusel

$$E_1 + mv_1^2/2 = E_2 + \hbar\omega + mv_2^2/2,$$

$$m\mathbf{v}_1 = m\mathbf{v}_2 + \hbar\mathbf{k},$$

kus  $\mathbf{v}_1$ ,  $E_1$  on aatomi algkiirgus ja -energia ning  $\mathbf{v}_2$ ,  $E_2$  on lõppkiirus ja -energia. Elimineerides  $v_2$  ja arvestades, et  $E_1 - E_2 = \hbar\omega_0$ , saame

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega - \hbar\mathbf{v}_1\mathbf{k} + \hbar^2 k^2/2m.$$

Kuna  $k = \omega/c$  ja aatomi kiiruskomponent vaatesuuna sihile on  $\nu = \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{e}_k$ , siis

$$\omega_0 = \omega - \omega\nu/c + \hbar\omega^2/2mc^2.$$

Optiliste sageduste piirkonnas on viimase liikme panus tühine. Arvestades, et  $\nu \ll c$ , saame jällegi avaldise 5.2. Seega näiteks punanihkel "kaotsi" minev footoni energia läheb tegelikult kiirusallika kineetiliseks energiaks.

Termodünaamikas ja gaaside kineetilises teoorias näidatakse, et  $\nu_x$  allub normaaljaotusele. Sellest tulenevalt järeltähti  $f(\omega)$  jaoks Doppleri profiil, mille ruutkeskmine hälve

$$\sigma = \omega_0 \sqrt{\frac{kT}{mc^2}}.$$

Viimane sõltub arusaadavalt temperatuurist ja molekuli massist (mida kõrgem temperatuur ja mida kergem molekul, seda suurem on soojsliikumise kiirus). Seose 5.1 põhjal saame profiili FWHM laiuseks

$$\Delta\omega = \omega_0 \sqrt{\frac{8kT}{mc^2} \ln(2)}.$$

Vööttes  $T = 300\text{K}$ ,  $m \sim 10^{-26}\text{kg}$ , saame laiuse numbrilise väärtsuse ligikaudu sama mis põrkalienemise korral.  $\Delta\omega$  kasvab jällegi nagu ruutjuur temperatuurist, sest Doppleri nihe on võrdeline kiirusega, aga viimane on omakorda võrdeline  $\sqrt{T}$ -ga.

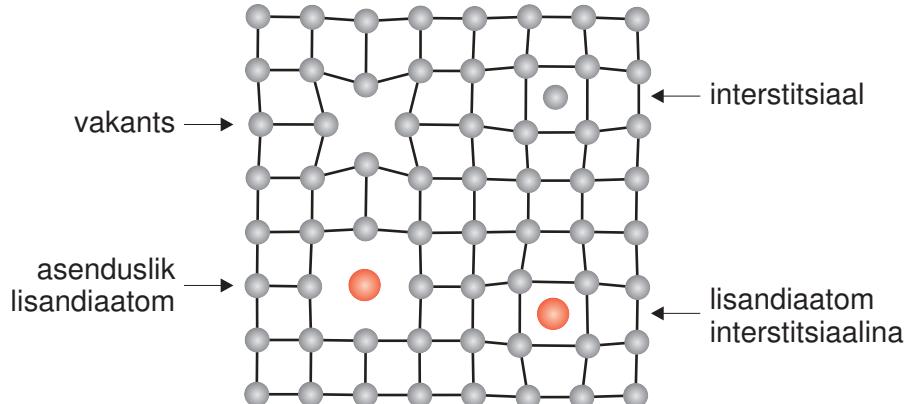
## 5.4 Spektri mittehomogeenne lainemine tahkises ja selle rakendused

### 5.4.1 Mittehomogeenne lainemine tahkises

Kristallide ja klaaside optilisi omadusi (eelkõige värvus ja luminesentsomadused) saab kontrollida mitmesuguste lisandite abil. Lihtsamal juhul asendab lisandiaatom ühe põhiaine aatomi kristalli regulaarses võresölmes. Sageli on aga lisanditsenter keerulisema struktuuriga (lisandiaatom vöhivata mitu võresölmme, selle lähedusse vöhivata mitu tekkida vakants jne). Kui optilistes protsessides osalevad elektronid interakteeruvad nõrgalt ümbrisseva kristalli vönkumistega, on lisanditsentri spektrijooned suhteliselt teravad. Need vöhivad olla koguni märksa kitsamad kui spektrijooned samal temperatuuril gaasis, sest puudub Doppleri lainemine.

Seda enam on sellised kitsad spektrijooned tundlikud kõikvõimalike **staatiliste** väljade suhtes lisanditsentri lokaalses ümbruses. Ainult ideaalsel juhul kui kristallvõre on täiesti korrapärane ja lisandiaatomid höhivavad identsete positsioonide kristallvõres, on kõikide lisanditsentrite lähiümbrus ühesugune ning nende spektrijoonte sagedused ühtivad. Reaalsetes kristallides on reeglina kristalli korrapära tugevalt häiritud mitut liiki defektide olemasolu töttu (joon. 5.10). Nendeks defektideks on võre struktuurdefektid (vakantsid, interstsitsaalid, dislokatsioonid), lisandid (kaasa-arvatud kõnealusid lisandiaatomid ise) ja kristalli pind. Nende defektide möju kiirgustsentriile vöhivad üle kanduda põhiliselt kahel viisil: deformatsioonivälja kaudu (st kiirgurit ümbrissevate aatomite nihe defekti olemasolu töttu) või elektrivälja vahendusel (kui defekt omab võre suhtes lisalaengut või dipoolmomenti). Niisiis defektid tekitavad mõnesuguse juhusliku mikroskoopilise deformatsiooni- ning elektrivälja jaotuse kristallis. Järelikult lisanditsentri elektronseisundite energiad ja sellest tulenevalt ka üleminekute sagedused omavad juhuslikku varieeruvust. Madalatel temperatuuridel on homogeense joone nihe oluliselt suurem kui on selle laius, mistõttu efekt tuleb eriti hästi esile. Makroskoopilise kristallitüki vaatlemisel osaleb optilises aktsioonis korraga suur hulk lisanditsentreid, seega resulteriv spektrijoon on märgatavalt laiem kui homogeenne laius. Seda protsessi on simuleeritud joonisel 5.5. See on üks spektrijoone mittehomogeense lainemise meehhanism.

Spektrijoone mittehomogeense lainemise analüüsimal selles tahkistes tehakse enamasti järgmised lihtsustavad eeldused:



Joonis 5.10. Primitiivne mudel, mis illustreerib mitmesuguseid punktdefekte kristallis. Potentsiaalselt iga sellise defekti (kaasa arvatud ja eriti lisandiaatomite) asukohas võib kujuneda sobilik energiaseisundite skeem, mis avaldub neeldumises või luminesentssis, kuid defektide juhuslik paiknemine rikub süsteemi korrapära ja märgatavalt laiendab kitsaid spektrijooni.

1. Kiirgustsentri elektronseisundi energia nihe on võrdeline häirituse tugevusega, st pingevälja kirjeldava deformatsioonitensori komponentidega või elektrivälja vektori komponentidega.
2. Erinevat tüüpi defektide olemasolust tingitud summaarne elektronseisundi energia nihe on üksikutest defektidest eraldi tingitud nihete superpositisoon.
3. Defektid ei ole üksteisega korreleeritud, st. nad on jaotunud kristallis üksteistest sõltumatult.

Käesolevas meil ei ole võimalik süveneda vastavatesse arvutustesse. Analüs näitab, et mittehomogeenselt lainenud spektrijoone kuju sõltub nii defektide iseloomust (punktdefektid, dislokatsioonid vm.) kui ka kontsentratsioonist. Lihtsamate mudelsituatsioonide puhul on spektrijoon Lorentzi, Gaussi või Voigti profiiliga.

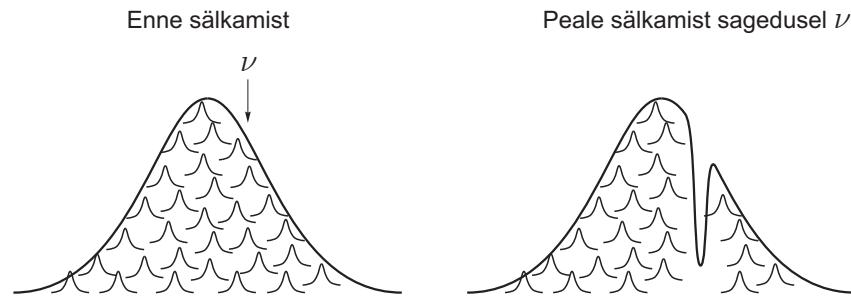
#### 5.4.2 Mittehomogeense laienemise rakendusi

Lisanditsentri spektri mittehomogeense laienemisega seondub rida spektroskooplisi meetodeid, millest me siinkohal mainime vaid spektraalsälkamist ja ühe molekuli spektroskoopiat.

**Spektraalsälkamise** all mõistetakse nähtust, mille puhul leiab aset neeldumise selektiivne vähenemine laseri vms spektraalselt intensiivse kiirgusallikaga kiiritamise tulemusena. Spektraalsälkamise jälgimiseks peab olema tädetud kaks tingimust: (1) spekter peab olema mittehomogeenselt lainenud ja (2) peab eksisteerima mõnesugune **fotoindutseeritud protsess**, mis muudab lisanditsentri optilisi omadusi. Need fotoindutseeritud protsessid liigitatakse tinglikult kaheks. **Fotokeemilise protsessi** puhul muutub kiirgustsentri struktuur peale valguskandi neelamist, toimub näiteks lisandimolekuli lagunemine või lisandiaomi ioniseerimine. Seega lisanditsenter lakkab sisuliselt olemast (või hakkab neelama-kiirgama hoopis teises spektraaliapasonnis), samuti kaob tema panus mittehomogeenselt lainenud spektrisse. **Fotofüüsikalise protsessi** puhul indutseerib kiiritamine muutusi lisanditsentri lähiümbruses, mille tulemusena homogeense joone sagedus muutub. Mõlemal juhul tekib neeldumisspektrisse "auk" esialgse siirdesageduse kohale (joon. 5.11). Sageli on spektraalsälkamine pööratav selles mõttes, et lisanditsentri saab algsel kujul taastada, näiteks temperatuuri töstmisega või teistsuguse sagedusega valgusega kiiritamise teel.

Kuigi spektraalsälkamist on püütud rakendada optilistes mälumaterjalides ning kõrgselektiivsetes optilistes filtrites, on see põhiliselt jäänud siiski vaid üheks tahkikespektroskoopia meetodiks.

**Ainumolekuli spektroskoopia** eesmärgiks on optiliste mõõtmiste teostamine üheainsa molekuliga. Selleks kasutatakse väga väikese kontsentratsiooniga preparaati, milles laserikiire fokuseerimisega (enamasti mikroskoobi all) selekteeritakse välja võimalikult väike ainehulk. Isegi kui ruumilisest selektiivsusest ei piisa üksiku molekuli väljaeraldamiseks, võib tahkises ühe lisanditsentri selektiivsuse saavutada ikkagi homogeensete joonte spektraalse eraldatuse töötu, tingimusel et homogeense joone laius on hulga väiksem mittehomogeense jaotuse laiusest (joon. 5.5). Hoopis tösisemaks probleemiks on sageli üksiku molekuli signaali väljaeraldamine muust "mürast". Selleks on tarvis, et molekul oleks lühikese ergastatud seisundi elueaga ja kõrge kvantsaagisega (need tagavad maksimaalse signaali) ning fotokeemiliselt



Joonis 5.11. Spektraalsälkamise põhimõte.

stabiilne (vastasel korral võib ilmneda spektraalsälkamise efekt ja molekuli ei saa pikaajaliselt jälgida).

Ainumolekuli spektroskoopia näol on mõnes mõttes tegemist ülima tundlikkuse ja selektiivsusega, mida on võimalik spektroskoopilisel vaatlusel saavutada. Üksiku molekuli optiline signaal kajastab ainult selle konkreetse molekuli lähiümbruse struktuuri ja dünaamikat. Seega saadakse informatsiooni molekulaarsel tasemel toimuvate protsesside, fluktuatsioonide ja aine heterogeensuste kohta, mille ilminguid makroskoopilistel mõõtmistel on keeruline tuvastada.

Optilised eksperimendid ühe molekuli tasemel on ka tehnoloogiliselt aktuaalsed. Suurematest rakendustest või eesmärkidest võiks ära mainida bioloogiliste molekulaide fluoresentsmärgistamist, alla valguse difraktsioonipiiri tungiva optilise mikroskoopia meetodeid, kvantkrüptograafiat (stabiilse ühe footoni allika realiseerimine) ja kvantarvuteid (q-bittide ja nende põimseisundite realiseerimine).

# SPEKTRAALKARAKTERISTIKA JA AINE EHITUS

## 6 AATOMISPEKTROSKOPIA

Aatomifüüsika põhiülesanne on aatomi elektronkatte ehituse kirjeldamine koos järel-dustega optiliste, spektroskoopiliste ja keemiliste omaduste kohta. Aatomi (nagu ka molekuli või tahkise) spektroskoopiliste omaduste aluseks on energеetilise struktuuri kindlakstegemine ja süstematiserimine, sh füüsikalisele mõtestatud tähistusviisi leidmine kõikvõimalikele energiaseisunditele. See teave on aluseks näiteks laserite ehituses, aatomispektroskoopias spektrite interpreteerimisel (elementanalüüs, plasmauringutes, astrofüüsikas jm) ja isegi mõningate füüsikaliste suuruste põhi-ühikute defineerimisel.

Aatomispektrite esmane ilmne omadus on, et piisavalt hõreda ja külma atomaarse (või ioniseeritud) gaasi neeldumis- või kiirgusspekter koosneb hästi kitsastest, antud elemendile iseloomulike lainepekkustega **spektrijoontest**. Spektrijoonte arv iga elemendi spektris on põhimõtteliselt lõpmatu, kuigi vaadeldavas spektriallas (nt nähtavas diapasonis) võib leiduda vaid väike arv spektrijooni. Kui eriti suure spektraallahutusega neid spektrijooni ühekaupa uurida, võib tuvastada ka teatava **peenstrukturi** olemasolu (st iga selline spektrijoon võib omakorda koosneda mitmest lähestikku paiknevast komponendist). Nagu alati, tuleb spektraalkarakteristika selgitamist alustada kõige lihtsamate mudelsüsteemide analüüsimisega.

Järgneva mõistmiseks on vaja tunda mõningaid kvantmehaanika mõisteid, mida tutvustatakse lisas C.

### 6.1 Ühe-elektronilised (vesinikusarnased) aatomid

Ühe-elektronilised aatomid on H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup> jne. Aatomispektroskoopias on neil eriline roll, kuna nad esindavad ainult kahest laetud osakesest (tuum+elektron) koosnevat mudelsüsteemi, mis on kvantteoreetiliselt kirjeldatav võrdlemisi lihtsate valemitega. Nende aatomite spektrid on ka kõige lihtsama iseloomuga. Nimelt tähdeldati juba tükk aega enne kvantteooria loomist (1889 a.), et vesinikuatomi poolt kiiratavate kõikvõimalike spektrijoonte lainepekkused on arvutatavad lihtsa valemiga (**Rydbergi valem**)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (6.1)$$

kus  $m, n$  on positiivsed täisarvud ja  $R_H \approx 109677,58 \text{ cm}^{-1}$  (nn **Rydbergi konstant**). He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup> jms ühe-elektroniliste ioonide korral kehtib analoogiline seos:

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

kus  $Z$  on tuumalaeng ja  $R \approx R_H$ .

Mitmeelektroniliste aatomite korral ei õnnestunud üldjuhul nii lihtsaid empiirilisi avaldi leida (v.a. üksiku valentselektroniga aatomite, nt leelismetallide korral). Küll aga saab sõnastada rida üldisemaid empiirilisi tähelepanekuid spektrijoonte lainepekkuste kohta, mis annavad vihjeid aatomi elektronkatte seisundite kohta:

- Aatomi iga spektrijoone sagedus on avaldatav kui kombinatsioon (summa või vahe) kahe teise sama aatomi spektrijoone sagedusest (**Ritzi kombinatsiooni-prinssiip**).
- Kiirgusspektris leidub hulga rohkem spektrijooni kui neeldumisspektris. Seejuures igale neeldumisjoonele leidub sama sagedusega kiirgusjoon.
- Aatomi ergastamine kiirgusega, mille lainepekkus on väiksem kui  $\lambda$ , tingib kiirgusspektris kõiki spektrijooni, mille lainepekkus on suurem kui  $\lambda$ .

#### 6.1.1 Bohri teoria

Klassikalises (Rutherfordi) aatomimodelis elektron türleb ümber aatomituuma naga planeet ümber päikese (gravitatsiooni asemel on vaid kulooniline vastasmõju).

Kõverjoonelisel trajektooril liigub aga elektron kiirendusega ja peaks seega kiirgama elektromagnetlaineid. Selle tõttu peaks elektron aegmõoda kaotama kogu oma energia ja kukkuma spiraalset trajektoori mööda tuumale. Ükski klassikaline aatomimudel ei suuda seletada ei aatomite stabiilsust ega spektraalkarakteristikat (k.a. valem 6.1 päritolu). Selles võib veenduda kas või selle põhjal, et klassikalisele füüsikale teadaolevate teemakohaste fundamentaalkonstantide ( $m_e$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $c$ ) baasil ei õnnestu konstrueerida ühtege sellist pikkuse dimensiooniga kombinatsiooni, mis oleks aatomite teadaolevate mõõtmete suurusjärgus ( $\sim 10^{-10}$  m). Seetõttu kvantmehaanika valemites figureerib klassikalisele füüsikale tundmatu Plancki konstant. Lisaks tulevad kvantsüsteemi erinevate olekute kirjeldamisel mängu täisarvulised parameetrid nagu näha valemis 6.1.

Ühte vaheetappi üleminekul kaasaegsele kvantteooriale kirjeldab **Bohri teoria** (1913), mis täiendas klassikalist aatomimodelit järgmiste hüpoteesidega.

1. Löputust hulgast elektronorbiitidel, mis on võimalikud klassikalise mehaanika järgi, realiseeruvad tegelikult vaid mõned diskreetsed liikumised, mis rahuldavad teatud kvanttingimust. Nimelt elektri orbitaalne impulsimoment peab olema Plancki konstandi täisarvkordne:  $L = n\hbar$ , kus  $n = 1, 2, \dots$ . Sellistel orbiitidel elektron ei kiirga elektromagnetlaineid vaatamata sellele, et ta liigub kiirendusega.
2. Valgus kiirgub või neeldub üksikute kvantide kaupa aatomi siirdumisel ühest sellisest olekust teise (joon. 6.1), nii et energia jäävuse seadus on täidetud:

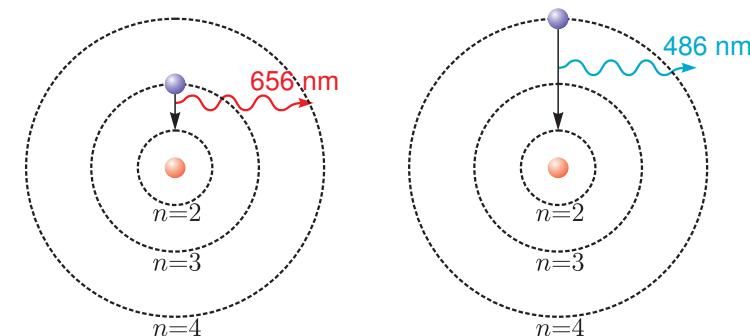
$$\hbar\omega = E_m - E_n.$$

Esimest hüpoteesi põhjendas de Broglie hiljem sellega, et orbiidi pikkusele peab mahtuma täisarv elektri lainepikkusi ( $\lambda = h/p = h/mv$ ), nii et tekib seisvlaine.

Edasi järgneb Bohri teorias klassikaline analüüs elektri tsirkuleerimisest aatomituuma kuloonilises jõuväljas

$$F(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (6.2)$$

kus  $Ze$  on tuumalaeng ja  $r$  on elektri kaugus tuumast. Selgub, et kvanttingimu-



Joonis 6.1. Valguskandi kiirgumine Bohri vesinikuatomi mudelis.

sega lubatavatel orbiitidel on elektri koguenergia antud valemiga<sup>16</sup>

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \times \frac{Z^2}{n^2} \approx -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (6.3)$$

ja kaugus tuumast valemiga

$$r_n = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \times \frac{n^2}{Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}, \quad (6.4)$$

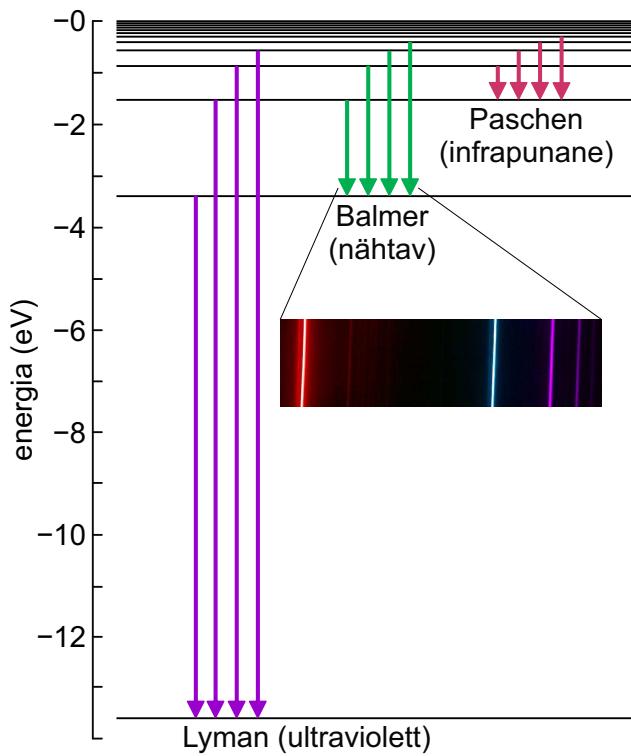
kus orbiidi vähim raadius  $a_0 \approx 5,29 \times 10^{-11}$  m (nn **Bohri raadius**). Selle võibki lugeda vesinikuatomi karakteriseks suuruseks.

Bohri teise postulaadi põhjal võib nüüd arvutada spektrijoonte sagedused:  $\hbar\omega = E_n - E_m$ . Kuna  $\omega = 2\pi c/\lambda$ , siis

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4 Z^2}{8h^3 c \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (6.5)$$

Saadud valem on oma kujult identne empiirilise seosega 6.1 ja Rydbergi konstandi teoreetiline väärus ühtib üsna täpselt eksperimentist saaduga. Nagu ilmneb vesinikuatomi energiatasemetes diagrammilt (joon. 6.2), on võimalik spektrijooned grupperida erinevatesse **spektralseeriatesse**, kus samasse seeriasse kuuluvad

<sup>16</sup>Siin negatiivne energia tähendab seda, et kui aatomituum ja elektron on viidud üksteisest lõpmata kaugele, siis süsteemi potentsiaalne energia on null. Energia nullnivoo saab valida meelevaldse, sest potentsiaalne energia on määratud vaid aditiivse konstandi täpsusega.



Joonis 6.2. Vesinikuaatomi energiatasemete diagramm ja spektraalseeriad.

spektriooned asuvad spektraalselt võrdlemisi lähestikku. Selliste seeriate olemasolu aitas kaasa empiirilise seose [6.1](#) leidmisele. Kuna vesinikuaatom on suhteliselt lihtsa ehitusega, siis energiatasemete arv on võrdlemisi väike (st nad paiknevad üsna hõredalt) ja nähtavasse diapasooni langevad ainult mõningad Balmeri seeria jooned. Keerulisemate aatomite puhul on nähtavate spektrijoonte arv märksa suurem.

Kuigi Bohri teooria annab vesinikusarnaste aatomite korral mõningaid kvantitatiivselt õigeid tulemusi, jäab sisuliselt siiski selgusetuks, miks on teatud elektroniorbiidid üldse stabiilsed, milline on kiirguse tekkimise/neeldumise täpsem mehanism ning mis määrab siirde töenäosuse ühest seisundist teise (st vastava spektrioone tugevuse). Samuti ei ole Bohri teooriat võimalik üldistada mitme-elektronilistele süsteemidele, sest puudub võimalus elektronide omavaheliste interaktsioonide arvestamiseks.

Seega muutub võimaluks ka keemilise sideme jm kvantfenomenide kirjeldamine molekulide jm keerulisemate süsteemide korral.

Bohri teooriat on võimalik mingil määral edasi arenada vaadeldes elliptilisi orbiite ja relativistlike parandusi elektroni energiale. Sellises laiendatud käsitluses kvantarvu  $n$  ei seota impulsimomendiga, vaid energia ja impulsimoment on kumbki eraldi kvantiseeritud. Selgub, et spektrijoonel peab eksisteerima peenstruktur tingituna valemiga [6.3](#) antud energiatasemete lõhenemisest. Need teooriad moodustavad nn vana kvantmehaanika, millel tänaseks on vaid ajalooline väärus.

**ÜLESANNE 17.** Leidke, kui suur on elektroni kiirus vesinikuaatomi esimesel orbiidil Bohri teoria järgi. *Vastus:*  $v = 0,0073c$ .

**ÜLESANNE 18.** Vesinikuaatomi teatud spektrijoone laine pikkus on 486,1320 nm. Hiljem avastati sellele lähedane spektrijoon laine pikkusega 485,9975 nm. Näidake, et viimane peab kuulumma deuteeriumile. Nimelt valem [6.5](#) tulelamisel on kasutatud eeldust, et aatomituum on hulga raskem kui elektron, tegelikult oleks õigem eeldada, et elektron ja tuum tiirlevad ühise masskeskmee ümber, mistöttu valemis [6.5](#) tuleks elektroni massi asemel kasutada elektroni ja tuuma taandatud massi.

### 6.1.2 Kvantmehaaniline teoria

Kvantmehaanika seisukohalt viibib aatomituumu läheduses liikuv elektron **potentsiaaliaugus**, mida kirjeldab avaldis (elektroni potentsiaalne energia jõuväljas [6.2](#))

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Siinkohal me ei lasku Schrödingeri võrrandi (vt lisa [C](#)) lahendamisesse, sest isegi niivõrd lihtsa süsteemi korral hõlmab see hulk lehekülg matemaatilist analüüs. Sõnastame vaid tulemused. Ei ole üllatav, et kõik võimalike statsionaarsete olekute energiad ühtivad täpselt Bohri teooria tulemustega. Kuid erinevalt Bohri teoriast ei ole tarvis mingit täiendavat oletust orbiitide kvantiseerimisest, vaid olekute diskreetsus tuleneb Schrödingeri võrrandi iseloomust. Täisarvulist indeksit  $n$ , mis sisaldub valemis [6.3](#), nimetatakse **peakvantarvuks**. See on üks kvantarvudest, mis kerkib esile Schrödingeri võrrandi lahendamise käigus ja millele tuleb omistada teatud täisarvulisi väärusi selleks, et Schrödingeri võrrand oleks üldse lahenduv.

Selgub, et energiatasemed 6.3 on kõdunud, st igale tasemele vastab mitu erinevat laine funktsiooni. Neid olekuid tuleb eristada täiendavate kvantarvudega. **Orbitaal-kvantarv**  $\ell$  fikseerib elektroni orbitaalse pöördimpulsi  $\mathbf{l}$  mooduli  $|\mathbf{l}| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ . Antud  $n$  korral võib orbitaalkvantarv omandada  $n$  erinevat väärust  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ . Pöördimpulsi vektori suund ei olegi kvantmehaanikas täpselt määratud, küll on aga määratud selle vektori üks komponent (nt välise magnetvälja sihilise komponendi). Selle fikseerib **magnetkvantarv**  $m_\ell$  vastavalt valemille  $l_z = m_\ell \hbar$ . Magnetkvantarvu võimalikud väärused on  $m_\ell = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$ , kokku  $2\ell + 1$  tükki. Kõduvust  $m_\ell$  järgi on võimalik eemaldada magnetvälja rakendamisega, sellest ka kvantarvu nimetus. Viimaks tuleb arvesse võtta asjaolu, et elektronil (nagu ka paljudel teistel elementaarosakesel) on olemas sisemine pöördimpulss ehk **spinn**  $s$ , mida karakteriseerib kvantarv  $s = 1/2$  ( $|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ ). Spinn-momendil on järelkult kaks erinevat orientatsiooni, mida määratleb kvantarv  $m_s = \pm 1/2$ . Kokkuvõttes saame, et energiatasemele  $E_n$  vastab  $2n^2$  erinevat kvantolekut.

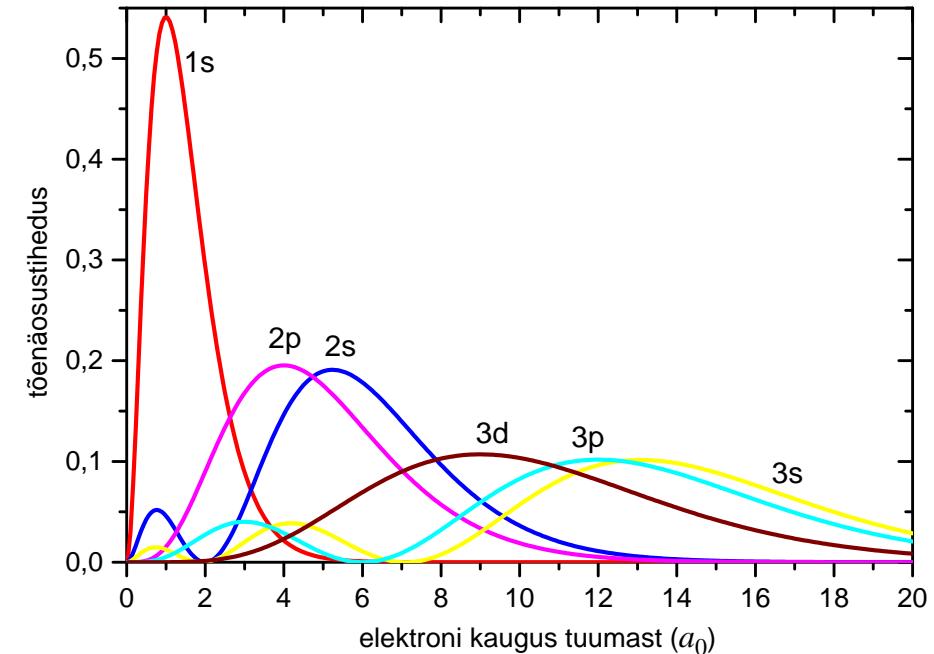
Algeline ettekujutuse spinnist (ja sellega kaasnevast magnetmomendist) saab kui vaadelda elektroni kui pöörlevat laetud kerakest. Selline tölgendus on siiski probleemne, sest elektron on praeguste teadmiste kohaselt punkt-osa, millel puudub sisemine struktuur ja füüsiline mõõde. Pöördimpulsi klassikaline määratlus nõub aga liikuvat massi, millel on nullist erinev õlg pöörlemistelje suhtes. Spinn on elementaarosakese muutumatu sisemine omadus, st elektroni "pöörlemist" pole võimalik aeglustada ega kiirendada nagu makroskoopilise keha (nt vurri) korral.

Niisiis vesinikusarnase aatomi iga kvantolekut (laine funktsiooni) võib identifitseerida kindla kvantarvude komplektiga  $n \ell s m_\ell m_s$ . Sellist olekut on kvantmehaanikas tavaks tähistada kirjutisega  $|n \ell s m_\ell m_s\rangle$  (sellise kirjutise otstarve selgub veidi üldises kvantmehaanika käsitluses kui seda on lainemehaanika). Ajaloolistel põhjustel on tavaks tähistada orbitaalkvantarvu  $\ell$  väärusti tähtedega:

$\ell =$	0	1	2	3	4	5	$\dots$
	s	p	d	f	g	h	

(edasi tähestiku järjekorras). Fikseeritud  $n$  ja  $\ell$  väärusega olekut tähistatakse  $n\ell$ . Näiteks 3p tähistab olekut ( $n = 3, \ell = 1$ ).

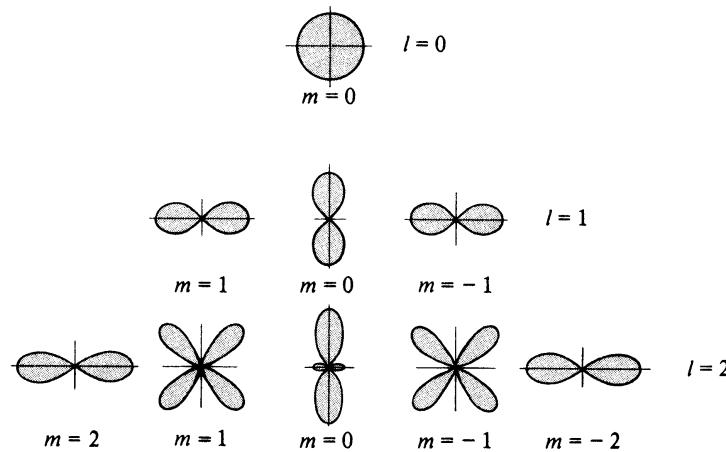
Elektroni laine funktsiooni võib vaadelda kui kahe teguri korrutist. Üks teguritest on **radiaalne osa**, mis kirjeldab elektroni paiknemise tõenäosustihedust erinevatel kaugustel tuumast. See sõltub kvantarvudest  $n$  ja  $\ell$  (joon. 6.3). Nagu näha, Bohri teooriast saadud orbiitide raadiusi 6.4 tuleb tölgendada kui elektroni karaktereerset (kõige



Joonis 6.3. Elektroni erinevate orbitaalide tõenäosuspilve radiaalne jaotus vesinikusarnases aatomis. Kaugus tuumast on antud Bohri raadiustes (valem 6.4).

tõenäolisemalt) kaugust tuumast. Teine tegur laine funktsioonis kirjeldab aga tõenäosuspilve **suunakarakteristikut**. See on määratud kvantarvudega  $\ell$  ja  $m_\ell$  (joon. 6.4). Laine funktsiooni suunakarakteristika määrab näiteks keemiliste sidemete orientatsiooni.

Väärib mainimist, et kõigis olekutes  $\ell = 0$  (st 1s, 2s, jne) on laine funktsioon terviku na sfäärilise sümmeetriaga. See on tingitud sellest, et nendes olekutes orbitaalne impulsimoment ( $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ ) on null, seega mingit eelisorientatsiooni elektroni liikumisel ümber tuuma ei saa olla. Lisaks, kui tegemist on vaba, isoleeritud aatomiga, siis ka  $\ell > 0$  korral kõik erinevad  $m_\ell$  olekud on ühesuguse energiaga ehk kõdunud, nii et elektron viibib superpositsioonilises olekus, kus laine funktsioon on ikkagi sfäärilise sümmeetriaga.



Joonis 6.4. Elektroni erinevate orbitaalide tõenäosuspilve suunasõltuvus vesinikusarnases aatomis. Vertikaalne,  $z$ -telg on sümmeetriateljeks.

### 6.1.3 Spektri peenstruktuur

Osutub, et kui võtta arvesse mitmesuguseid peenemaid efekte, ei ole vesinikusarnase aatomi energiatasemed 6.3 siiski täielikult kõdunud. Nende lõhenemine on aga nii väike, et jämeda spektroskoopilise mõõtmise käigus võib see jäada märkamata. Suurima panuse lõhenemisse annavad mitmesugused relativistliku iseloomuga efektid: relativistlik parandus elektroni energia arvutamisel ja spinn-orbitaalne vastasmöju. Need tingivad spektri nn. **peenstrukturi**.

Bohri teoria võimaldab kergesti hinnata elektroni kiirust ringorbiidil aatomituumaga suhtes (ülesanne 17). Vesinikuatomi esimesel orbiidil tuleb see võrdseks  $v = \alpha c$ , kus  $\alpha = e^2 / (2hc\epsilon_0) \approx 1/137$  (seda nimetatakse **peenstruktuurikonstantiks** järgnevas selguvatel põhjustel). Seega tõepoolest  $v \ll c$ , mis õigustab mitte-relativistliku füüsika kasutamist. Ent suure lahutusega spektraalmõõtmiste puhul on siiski alust oodata relativistlike efektide avaldumist. Klassikalise füüsika järgi on elektroni energia antud valemiga  $mv^2/2 = p^2/(2m)$ . Erirelatiivsusteooria järgi on aga elektroni kineetiline energia (koguenergia miinus seisuer energia)  $\sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} - mc^2 \approx p^2/(2m) + p^4/(8m^3c^2) + \dots$ . Väikeste kiiruste juures on see üsna lähedane klassikalisele energiaavaldisele. Köige jämedamat parandust võib kvantmehaanilises

analüüsis arvesse võtta kui väikest häiritust. Vastav arvutus vesinikusarnase aatomi lainefunktsoonide korral annab tulemuseks energiatasemeti nihke suurusega

$$\Delta E = -\alpha^2 \left( \frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \frac{Z^4}{n^3} R. \quad (6.6)$$

Seega kaob ära kõduvus orbitaalkvantarvu  $\ell$  järgi.

Vaatleme nüüd lähemalt spinn-orbitaalse vastasmöju tekkimist. Elektron liigub üsna suure kiirusega tuuma poole tekitatud kuloonilises elektriväljas. Nagu elektrodünaamikas näidatakse, sõltub elektromagnetvälgi sellest, millises taustsüsteemis seda vaadeldakse. Kui tuumaga seotud taustsüsteemis eksisteerib ainult elektriväli, siis elektroniga kaasaliikuv vaatleja tajub lisaks ka magnetvälja olemasolu.<sup>17</sup> Viimane interakteerub elektroni spinn-magnetmomendiga (nagu kompassinõel Maa magnetväljas). Selle interaktsiooni energia sõltub elektroni spinn-momendi  $s$  orientatsioonist orbitaalse impulsimomendi  $\mathbf{l}$  suhtes. Nende impulsimomentide vastastikune orientatsioon määrab aga summaarse impulsimomendi  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ , mille mooduli fikseerib kvantarv  $j$  vastavalt valemile  $|\mathbf{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ . Kvantarv  $j$  võib omandada väärustusi  $|\ell \pm s|$ , kus  $s = 1/2$  on elektroni spinn-kvantarv.

Järjekindla põhjenduse spinni olemasolule annab relativistlik kvantmehaanika. Vastav arvutus näitab, spinn-orbitaalse vastasmöju tulemusel leiab aset energiataseme nihe suurusega

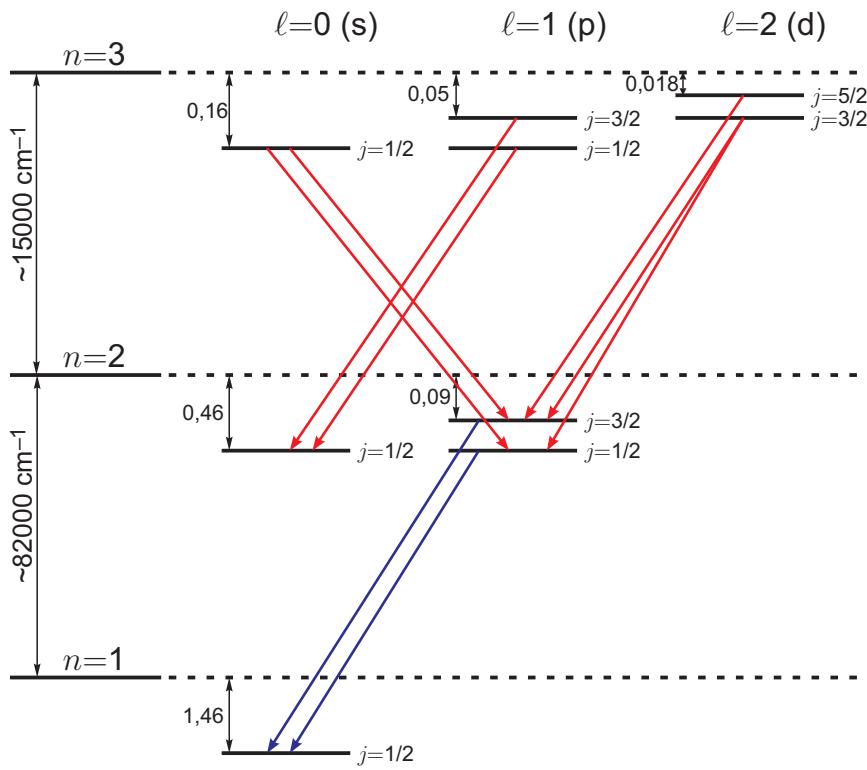
$$\Delta E = \alpha^2 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\ell(\ell+1)(\ell+1/2)} \frac{Z^4}{n^3} R. \quad (6.7)$$

Huvitaval kombel on kummastki mehhanismist tingitud lõhenemised samas suurusjärgus ( $\sim \alpha^2 Z^4 R_\infty / n^3$ ). Summaarne energiataseme nihe (mis saadakse avaldiste 6.6 ja 6.7 summeerimisel) jääb sõltuma ainult kvantarvudest  $n$  ja  $j$ :

$$\Delta E = \alpha^2 \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) \frac{Z^4}{n^3} R. \quad (6.8)$$

Seega lõppkokkuvõttes sõltub elektroni energia vesinikusarnases aatomis lisaks peakvantarvule ka kvantarvust  $j$ . Vesinikuatomi energiatasemeid tähistatakse kirjutisega  $n\ell j$ . Näiteks  $2p_{3/2}$  tähistab olekut ( $n = 2, \ell = 1, j = 3/2$ ).

<sup>17</sup>Võib arutleda ka nii et elektroniga kaasaliikuva vaatleja seisukohalt tsirkuleerib prooton ümber elektroni ja tekitab seeläbi magnetvälja elektroni asukohas.



Joonis 6.5. Vesinikuatomi spektrijoonte peenstrukturi moodustumine. Energiad on antud  $\text{cm}^{-1}$ -tes.

Nagu näha, sõltub peenstrukturi suurus oluliselt tuumalaengust  $Z$ . Kergete tuumade korral on  $\Delta E$  hinnanguliselt  $a^2 R \sim 5 \text{ cm}^{-1}$ . Raskemate aatomite korral võib peenstrukturi panus olla märksa suurem.

Iga  $j$ -ga identifitseeritud energiatase on omakorda  $2j + 1$ -kordsest kõdunud vastavalt kvantarvule  $m_j$ , mis määrab  $j$  ühe komponendi  $j_z$  ja võib omandada väärtsi  $m_j = 0, \pm 1, \dots, \pm j$ . Niisiis spinn-orbitaalse vastasmõju arvestamisel on sobilik kvantarvude komplekt vesinikusarnase aatomi olekute identifitseerimiseks  $n \ell s j m_j$ . Neid nimetatakse "headeks" kvantarvudeks antud olukorra jaoks, sest need kvantarvud vastavad hästidefineeritud suurustele. Seevastu  $\ell$  ja  $s$  interaktsiooni töttu nende komponendid  $l_z$  ja  $s_z$  ei ole täpselt määratud ja kvantarvude  $m_\ell$  ja  $m_s$  kasutamine on ebaotstarbekas.

Peenstrukturi veelgi väiksema, nn **üligeenstrukturi** annab spektrile tuumaspinni ja elektroni spinni vastasmõju. See on  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  suurusjärgus.

Energiatasemete lõhenemist võib esile kutsuda ka välise elektri- või magnetvälja rakendamisega. Esimesel juhul räägitakse **Starki efektist**, teisel juhul **Zeemani efektist**. Starki efekt võib ilmneda näiteks juhul kui aatom asetada kristallvöressesse, kus ta kogeb ümbritsevate ionide elektrivälja.

**ÜLESANNE 19.** Lähtudes valemist 6.8 leidke, mitmeeks komponendiks laguneb vesiniku energiatase peakvantarvuga  $n = 4$ , joonestage vastav energiataseme skeem ja identifitseeriga energianivid kvantarvuga  $j$ .

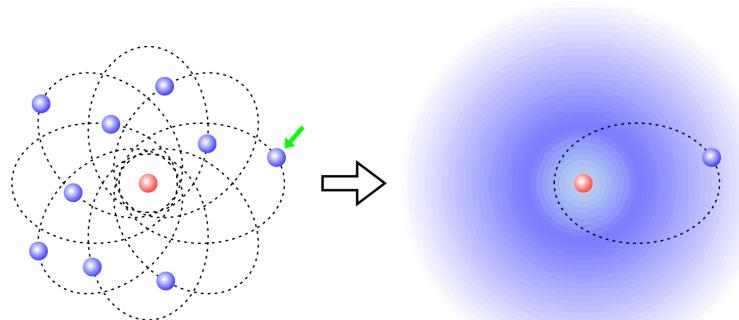
## 6.2 Mitme-elektronilised aatomid

### 6.2.1 Tsentraalse välja lähendus. Aatomi elektronkonfiguratsioon.

Mitme-elektroniliste aatomite analüs on märksa keerukam, kuna arvesse tuleb võtta elektronide omavahelisi interaktsioone. Analüütilisi tulemusi on võimalik saada ainult sobivate lähenduste tegemisel. Lähtekohaks taolises olukorras on enamasti **sõltumatute elektronide lähendus**, st iga elektroni vaadeldakse liikuvana ajaliselt keskmistatud potentsiaaliväljas, mida tekitavad ülejäänud elektronid. Järgmine lähendus on **tsentraalse välja lähendus**, mille puhul eeldatakse, et ajaliselt keskmistatud potentsiaal on ligikaudu sfäärilise sümmeetriaga (joon. 6.6). Seega ülesanne on analüsida üksiku elektroni liikumist mittekuloonilises, ent siiski tsentraalses jõuväljas  $U(r)$ .<sup>18</sup> Analüs näitab, et põhilise erinevuse vörreldest vesinikusarnase aatomiga on kõduvuse kadumine kvantarvu  $\ell$  järgi. Seejuures suurema  $\ell$  puhul on ka elektroni energia suurem, sest suure impulsimomendi töttu elektroni laine funktsioon ei tungi eriti tuuma lähedale.  $(2\ell + 1)$ -kordne kõduvus  $m_\ell$  järgi ja 2-kordne kõduvus  $m_s$  järgi jäavad siiski püsima.

Niisiis ühe-elektronseid seisundeid saab endiselt kirjeldada kvantarvude komplektiga  $n \ell m_\ell m_s$ . Osutub, et peakvantarv  $n$  iseloomustab endiselt elektronipilve karakterset (keskmist) kaugust tuumast. Seetõttu öeldakse, et need seisundid, mida iseloomustab sama peakvantarv, moodustavad **elektronkihi**. Sama  $n$  ja  $\ell$  väär-

<sup>18</sup>Suurte kaugustel tuumast muutub  $U(r)$  kulooniliseks, sest elektroni eemaldamisel jäab järgi ühekordsest laetud ion.



Joonis 6.6. Sõltumatute elektronide ja tsentraalse välja lähendus.

tusega olekud moodustavad **alamkihi**. Alamkiht koosneb omakorda **orbitaalidest** — orbitaal kirjeldab elektroni laine funktsiooni ruumilist kuju ja on määratud kvantarvudega  $n\ell m_\ell$  (vt joon. 6.3 ja 6.4). Igale orbitaalile mahub kaks vastassuunalise spinniga elektroni.

Elektronide jaotust kihtidel ja alamkihtidel nimetatakse aatomi **elektronkonfiguratsiooniks**. Seda tähistatakse jadana  $1s^2 2s^2 2p^6 \dots$ , kus ülaindeks tähistab elektronide arvu alamkihis. Aatomi põhiolekus hõivavad elektronid energеetiliselt kõige soodsama konfiguratsiooni. Selle moodustamisel tuleb arvesse võtta asjaolu, et elektronid on fermionid, mis tähendab seda, et ühte olekut (spetsifitseeritud kvantarvudega  $n, \ell, m_\ell, m_s$ ) saab hõivata ainult üks elektron korraga (**Pauli keeluprintsiip**).<sup>19</sup> Arvestades kõduvust  $m_\ell$  ja  $m_s$  järgi, saab alamkihilale orbitalkvantarvuga  $\ell$  paigutada kuni  $2(2\ell + 1)$  elektroni:

$\ell$	s	p	d	f	...
$2(2\ell + 1)$	2	6	10	14	...

Nendest kaalutlustest tulenev elektronkihtide täitumise järekord määrab perioodilisuse tabeli struktuuri ja keemiliste elementide omadused (joon. 6.7). Näiteks kõige

<sup>19</sup>Arvestamaks asjaolu, et elektronid on eristamatud, moodustatakse aatomi kui terviku laine funktsioon ühe-elektroonsete seisundite lineaarkombinatsioonina. Viimane on selliselt konstrueeritud, et ta on identse null niipea kui kaks elektroni omavad ühesugust laine funktsiooni (st sama kvantarvude komplekti).

välimise (valents) elektronkihi täituvus määrab ionisatsiooniennergia, mis omakorda määrab aatomite oksüdeerivad või reduutseerivad omadused. Kvantarvud  $\ell$  ja  $m_\ell$  iseloomustavad orbitaalide kuju, mis määrab keemiliste sidemete orienteerituse jne.

Osutub, et reas  $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$  orbitaalide energia ei kasva monotoonselt, vaid ligikaudu proporsioonis summaga  $n + \ell$ . Näiteks alles peale  $5s, 5p$  ja  $6s$  orbitaalide täitumist hakkavad elektronid paigutuma sisemistele  $4f$  orbitaalidele, tingides lantaniidide rea moodustumise. Kuna  $4f$  elektronkiht on ruumiliselt väiksema ulatusega kui  $5s, 5p$  ja  $6s$ , siis kõigi lantaniidide keemilised omadused on sarnased.

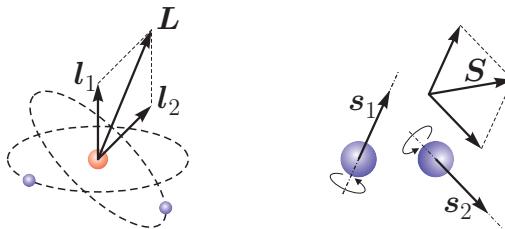
Selle jaotise kokkuvõtteks võib tödeda, et aatomi elektronkonfiguratsioon ongi parim resultaat, mida on võimalik sõltumatute elektronide ja tsentraalse välja lähenduses saavutada. Elektronkonfiguratsioon kirjeldab vaid väga jämedalt aatomi energiasiundeid, viimaste detailsem klassifitseerimine nõub juba peenemate interaktsioonide arvestamist.

## 6.2.2 Russell-Saundersi skeem

Tsentraalse välja lähenduses ignoreeritakse mitmeid interaktsioone elektronide vahel. Need on: mittentstraalne kulooniline vastasmõju (e. orbitaalmomentide vastasmõju), spinn-orbitaalne vastasmõju ja spinn-spinn vastasmõju. Nende interaktsioonide töttu tekib elektronkonfiguratsiooniga kirjeldatavate energiaseisundite lõhenemine. Samuti nagu vesiniku aatomil korral ei ole kvantarvud  $m_\ell$  ja  $m_s$  sobilikud energеetiliste olekute klassifitseerimiseks, sest üksikute elektronide orbitaalsete ja spinn-momentide orientatsioonid omaette võetuna ei pruugi olla täpselt määratud.

Olenevalt sellest, milline nimetatud vastasmõjudest on tugevaim, eksisteerib mitu erinevat lähenemist sobilike olekute (ja neid kirjeldavate kvantarvude) konstrueerimiseks. Meie piirdume siin nn **Russell-Saundersi skeemiga**, mis on levinud kergemate aatomite korral. Selle puhul eeldatakse, et orbitaalmomentide vastasmõju on hulga tugevam kui spinn-orbitaalne vastasmõju. Elektronsüsteemi energia sõltub orbitaalsete impulsimomentide vastastikusest orientatsioonist (joon. 6.8). Seega tuuakse sisse kvantarv  $L$ , mis määrab summaarse orbitaalsete pöördimpulsi  $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$  (summa üle kõigi elektronide). Analoogiliselt eeldatakse, et spinn-momentide omavaheline interaktsioon on hulga tugevam kui spinn-orbitaalne interaktsioon, seega on alust defineerida kvantarv  $S$ , mis määrab summaarse spinni  $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ . Viimaks

Joonis 6.7. Perioodilisuse tabeli laiendatud vaade, mis toob rohkem esile elektronikihitide täitumise järekorda liikumisel piki perioodi.



Joonis 6.8. Elektronide orbitaalse ja spinn-momentide liitumine.

võetakse arvesse interaktsiooni  $\mathbf{L}$  ja  $\mathbf{S}$  vahel. Nende vektorite vastastikust orientatsiooni iseloomustab kvantarv  $J$ , mis määrab süsteemi summaarse pöördimpulsi  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ .  $J$  võib omandada väärtsusi vahemikus  $|L - S|$  kuni  $L + S$ . Seega erineva  $J$  väärtsusega olekuid on  $2L + 1$  või  $2S + 1$  sõltuvalt sellest, milline on  $L$  ja  $S$  vahekord. Enamasti  $S \leq L$ , seega erinevate energiatasemete arv on  $2S + 1$ . Viimast nimetatakse seetõttu seisundi  $(L, S)$  multipletsuseks. Seda terminoloogiat säilitatakse ka juhul kui  $L < S$ . Vektori  $\mathbf{J}$  projektsiooni etteantud sihile määrab kvantarv  $M_J$ , mis võib omandada väärtsusi  $-J, -J+1, \dots, J$ . Kuna  $M_J$  mõjutab vaid resultatiivse impulsimomendi suunda, millesest aatomi energia vabas ruumis ei saa sõltuda, siis  $J$ -ga fikseeritud olekud on  $2J + 1$  kordset kõdunud.

Niisiis antud olukorras on kvantarvude komplekt  $(n_i l_i)_{LSJM_I}$  piisav aatomile erinev.

vate olekute identifitseerimiseks (sulgudes olev avaldis määrab elektronkonfiguratsiooni). On tavaks tähistada kvantarvu  $L$  väärusti tähtedega:

$L =$	0	1	2	3	4	5	$\dots$
	$S$	$P$	$D$	$F$	$G$	$H$	$\dots$

Konkreetset energiataset (antud elektronkonfiguratsiooni juures) identifitseeritakse kirjutisega  $^{2S+1}L_J$ . Näiteks  $^3P_2$  tähistab olekut ( $L = 1, S = 1, J = 2$ ).

Russell-Saundersi skeemi rakendamine palju-elektronilise aatomi korral võib tunduda esmapilgul töömahukas. Olukorda lihtsustab märgatavalt asjaolu, et täielikult täidetud alamkihtide impulsimomendid ja spinnmomendid on nullid. Seda saab näidata lähtudes asjaolust, et täidetud alamkihis esinevad ühe korra kõikvõimalikud  $m_l$  ja  $m_s$  väärtsused, mis paarikaupa kompenseerivad üksteist. Seega jäab üle analüüsida vaid poolikult täidetud elektronkihte (sageli vaid loetud arv valentselektrone). Lisaks võib kasulikuks osutuda tähelepanek, et kui antud alamkihile mahub maksimaalselt  $N$  elektroni, siis  $n$  elektroni sisaldava alamkihi termid on samad mis  $N - n$  elektroni (ehk  $n$  "auku") sisaldaaval alamkihil. Seega ekvivalentsed konfiguratsioonid on  $p^n$  ja  $p^{6-n}$ ,  $d^n$  ja  $d^{10-n}$ ,  $f^n$  ja  $f^{14-n}$  jne.

Vaatleme paari näite varal detailsemalt olekute  $^{2S+1}L_J$  konstrueerimist. Olgu aatomi välises elektronkihis kaks elektroni, nii et  $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$ ,  $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ . Kui need elektronid kuuluvad samasse alamkihti ( $\ell_1 = \ell_2$ ), nimetatakse neid **ekvivalentseteks**. Vastasel korral ( $\ell_1 \neq \ell_2$ ) on tegemist **mitteekvivalentsete** elektronidega. Viimasel juhul on olukorda lihtsam analüüsida, kuna ei tule arvestada Pauli keeldu (kvantarv  $\ell$  on elektronidel garanteeritult erinev). Kvantarv  $m_{\ell 1}$  muutub vahemikus  $-\ell_1 \leq m_{\ell 1} \leq \ell_1$ . Analoogiliselt kvantarv  $m_{\ell 2}$  muutub vahemikus  $-\ell_2 \leq m_{\ell 2} \leq \ell_2$ . Samas summaarise impulsiomendi projekteerimisega määrapa kvantarv  $M_L = m_{\ell 1} + m_{\ell 2}$ . Arvestades  $m_{\ell 1}$  ja  $m_{\ell 2}$  muutumispiirkonda, võime viimase võrduse esitada tabelina (näitena võetud  $\ell_1 = 3$ ,  $\ell_2 = 2$ ):

$m_{\ell 1}$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$m_{\ell 2}$	2	5	4	3	2	1	0
2	5	4	3	2	1	0	-1
1	4	3	2	1	0	-1	-2
0	3	2	1	0	-1	-2	-3
-1	2	1	0	-1	-2	-3	-4
-2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5
$L$	1	2	3	4	5		

Piki tabeli veerge muutub  $m_{\ell 1}$ , piki ridu  $m_{\ell 2}$  ja lahtritesse on märgitud summa  $M_L = m_{\ell 1} + m_{\ell 2}$ . Nagu näha, on võimalik tabeli lahtreid grupperida nõnda, et igas grupis sisalduvad need  $M_L$  väärtsused, mis vastavad ühele võimalikust  $L$  väärustest kooskõlas tingimusega  $|\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq \ell_1 + \ell_2$  (antud juhul  $L = 1, 2, 3, 4, 5$ ). Analoogilise tabeli võib teha ka spinnkvantarvude liitmiseks. Kuna aga  $m_s = \pm 1/2$ , siis on kergesti läbinähtav, et  $S$  võimalikud väärtsused on 0 ja 1. Niisiis  $\mathbf{L}$  ja  $\mathbf{S}$  vahelist vastasmöju arvestamata oleme antud näites saanud kümme termi  $^1P$ ,  $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^3D$ ,  $^1F$ ,  $^3F$ ,  $^1G$ ,  $^3G$ ,  $^1H$ ,  $^3H$ . Viimaks kvantarvu  $J$  võimalikud väärtsused tulenevad tingimusest  $|L - S| \leq J \leq L + S$ . Näiteks term  $^3D$  ( $L = 2$ ,  $S = 1$ ) lõheneb tasemeteks  $^3D_1$ ,  $^3D_2$ ,  $^3D_3$ .

Ekvivalentsete elektronide korral on olukord veidi keerulisem, kuna tuleb arvestada Pauli keeldu (kummagi elektroni kõik neli kvantarvu ei saa ühtida). Vaatleme seda

kahe  $d$ -elektroni näitel ( $\ell_1 = \ell_2 = 2$ ). Eelneva juhuga analoogiline tabel orbitaalmomentide liitmiseks näeb nüüd välja järgmine:

$m_{\ell 1}$	2	1	0	-1	-2	
$m_{\ell 2}$	2	4	3	2	1	0
2	4	3	2	1	0	-1
1	3	2	1	0	-1	-2
0	2	1	0	-1	-2	-3
-1	1	0	-1	-2	-3	-4
-2	0	-1	-2	-3	-4	-5

$m_{s 1}$	-1/2	1/2	
$m_{s 2}$	-1/2	-1	0
-1/2	-1	0	
1/2	0	1	
$S$	0	1	

Diagonaalelementid vastavad olukorrale  $m_{\ell 1} = m_{\ell 2}$ . See on lubatav ainult tingimusel  $m_{s1} \neq m_{s2}$  ehk  $M_S = 0$ . Sel juhul saame  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ . Kui aga  $m_{s1} = m_{s2}$  ehk  $M_S = \pm 1$ , ei ole  $m_{\ell 1} = m_{\ell 2}$  lubatav ja me saame  $L = 1, 3$  (see, et need väärtsused esinevad tabelis kahekordsest, ülal- ja allpool diagonaali, ei oma tähtsust, kuna elektronid on ekvivalentsed). Need kaks variandi võime kokku võtta järgmiste tabeliga:

$M_S = 1$		P		F	
$M_S = 0$	S	P	D	F	G
$M_S = -1$		P		F	
	$^1S$	$^3P$	$^1D$	$^3F$	$^1G$

ÜLESANNE 20. Leidke kvantarvu  $S$  võimalikud väärtsused aatomis, mille välises elektronkihis on 4 elektroni.

### 6.2.3 Hund'i reeglid

Hund'i reeglid võimaldavad määrama mitme-elektronilise aatomi antud elektronkonfiguratsiooni minimaalsele energiale vastava termi.

1. Elektronid eelistavad paikneda alamkihi erinevatele orbitaalidele nii, et nende spinnid on samasuunalised, st kvantarv  $S$  maksimaalne.
2. Antud  $S$  juures omab vähimat energiat term, millel kvantarv  $L$  on suurim, st elektronide orbitaalsed impulsimomendid on eelistatult samasuunalised.
3. Kui alamkiht on täidetud alla poole, omab antud  $S$  ja  $L$  puhul minimaalset energiat term, millel on minimaalne  $J$ . Kui alamkiht on täidetud üle poole, annab minimaalse energia maksimaalne  $J$ .<sup>20</sup>

Hund'i reeglite rakendamiseks ei ole vaja teostada eelmises jaotises esitatud analüüsiaatomi kõikvõimalike energiatasemete leidmiseks, kuna otsitakse vaid maksimaalse  $S$  ja  $L$  väärtsusega olekuid. Näiteks  $d^4$  konfiguratsiooni põhiseisundi leidmiseks koostame tabeli kõikvõimalike d-olekute jaoks ja paigutame need 4 elektroni üksval orbitaalidele kooskõlas Hund'i reeglitega. Hund'i esimese ja teise reegli kohaselt tuleb elektronid paigutada erinevatele d-orbitaalidele nii, et nende spinnid oleksid samasuunalised ja  $\sum m_\ell$  võimalikult suur:

$m_l =$	2	1	0	-1	-2
	↑	↑	↑	↑	

Niisiis  $M_L = \sum m_\ell = 2$  ja  $M_S = \sum m_s = 2$ , seega  $L = 2$ ,  $S = 2$  ja põhiolek on  ${}^5D_0$  ( $J$  väärus tuleneb kolmandast reeglist).

ÜLESANNE 21. Leidke hapniku aatomi  $(1s^2 2s^2 2p^4)$  põhiolek.

## 6.3 Spektrijoonte intensiivsused

### 6.3.1 Kiirgusaktid aatomi ja elektromagnetvälja vahel

Nagu eespool selgus, eksisteerib aatomitel, molekulidel jm kvantsüsteemidel rida kindla energiaga statsionaarseid seisundeid. Et viia aatomit ühest sellisest olekust

<sup>20</sup>Täpsemalt, kahe järjestikuse peenstrukturi taseme energieetiline kaugus on määratud järgmisse empiirilise (Lande) reegliga:  $E_J - E_{J-1} = A_{LS} J$ , kus  $A_{LS}$  on konstant (antud  $LS$  paari jaoks). Juhul kui alamkiht on täidetud alla poole, on  $A_{LS} > 0$ , kui aga alamkiht on täidetud üle poole, siis  $A_{LS} < 0$ . Kui alamkiht on täpselt poolenisti täidetud, on  $A_{LS}$  esimeses lähenuses null ja peenstruktur puudub.

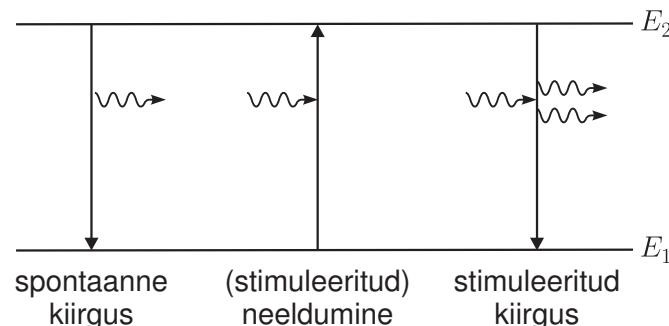
teise, tuleb teda vastavalt mõjustada, nt resonantse valgusega kiiritamise teel (oleku *statsionaarsus* tähendabki seda, et igasuguste välismõjude puudumisel jääb kvantsüsteem sellesse olekusse piiramata ajaks).

Olgu  $E_1$  ja  $E_2$  aatomi kaks energiataset, kusjuures  $E_2 > E_1$  ( $E_1$  võib olla näiteks aatomi põhiolek). Nende energiatasemete vahega on resonantsis kiirgus kvandi energiaga  $\hbar\omega = E_2 - E_1$ . Einstein püstitas lihtsa fenomenoloogilise teooria, kus postuleeritakse järgmised kolm termodünaamiliselt kooskõلالist elementaarprotsessi, mille kaudu aatomid saavad interakteeruda (vahetada energiat) kiirgusväljaga (joon. 6.9).

Kui aatom viibib madalamas energiaseisundis  $E_1$  ja ümbritsev elektromagnetväli sisaldab footoneid energiaga  $\hbar\omega$ , siis on võimalik protsess, mille käigus aatom neelab kiirgusväljast energiakvandi  $\hbar\omega$  ja ergastub olekusse  $E_2$ . Selle protsessi töenäosus on ilmselt seda suurem mida intensiivsem on kiirgusvälji sagedusel  $\omega$ . Ergastatud seisundis  $E_2$  viibiva aatomi relakseerumiseks tagasi olekusse  $E_1$  on aga kaks teed. Esiteks, aatom võib mõningase ajavahemiku möödudes iseeneslikult (st sõltumatult välistest väljast) siirduda madalamale energiatasemele, kiirates vabanenud energia footoni näol juhuslikus suunas. Sellist kiirgusakti nimetatakse **spontaaneks** e. **vaba-kiirguseks**. Alternatiivselt, ülemineku  $2 \rightarrow 1$  saab esile kutsuda täpselt samuti nagu ka needumisakti  $1 \rightarrow 2$ , st resonantse kiirgusega. Seda nimetatakse **stimuleeritud** e. **sundkiirguseks**. Ka selle protsessi töenäosus on võrdeline kiirguse intensiivsusega resonantsisagedusel  $\omega$ . Kuigi see Einsteini teoriast otsetult ei järeldu, on stimuleeritud kiirgusel eripärate omadus: kiiratud footon on identne siiret esile kutsunud footoniga (sama sagedus, suund, faas ja polarisatsioon).

Nagu selgub lihtsast termodünaamilisest analüüsist, on needumine ja stimuleeritud kiirgamine võrdtöenäosed (vt lisa I). Niisiis sõltuvalt sellest, milline on seisundites  $E_1$  ja  $E_2$  viibivate aatomite suhe, võib ainet läbiv resonantne kiirgus kas nõrgeneda needumise tõttu või hoopis tugevneda stimuleeritud kiirguse abil. Selle tõttu on stimuleeritud kiirgus aluseks laserite tööle (jaotis 10).

Spontaanne kiirgus ei ole siiski päris isetekkeline, vaid on indutseeritud aatomi ja elektromagnetvälja nn vaakumoleku vastasmõjust. Kuna aga vaakumolek on elektromagnetvälja vähima energiaga seisund, siis ta saab stimuleerida ainult kiirgamist, mitte aga needamist. Spontaanse kiirguse töenäosus on mõjustatud elektromagnetvälja moodide tihedusest aatomi läheduses. Kui näiteks asetada aatom hästi



Joonis 6.9. Elementaarsed kiirgusaktid aatomi ja elektromagnetvälja vahel.

väikesesse (lainepeikkuse suurusjärgus mõõtmetega) õönsusesse, mille suurus või kuju ei võimalda sagedusega  $\omega$  seisulaine moodustumist, on spontaanne kiirgus sellel sagedusel pärusitud.

### 6.3.2 Spontaanse kiirguse töenäosus ja kestus

Vaatleme ühesuguste aatomite ansamblit, kus igal aatomil on vaid kaks energiataset (põhiolek ja üks ergastatud seisund). Oletagem, et mõnesuguse möjutuse tulemusena õnnestus alghetkel teatud hulk aatomeid viia ergastatud seisundiisse. Nagu juba mainitud, relakseeruvad ergastatud aatomid mõne aja pärast iseeneslikult tagasi põhiolekuisse, kiirates vabanenud energia valguskandina. Kõnealune protsess ei toimu siiski järsku, vaid ergastatud aatomite arv hakkab järk-järgult vähenema vastavalt eksponentsialsele sõltuvusele, nagu mainiti juba jaotises 4.2 seoses fluoresentsi kustumise kineetikaga.

Vaatleme, millistest teoreetilistest kaalutlustest kirjeldatud seaduspära tuleneb. Kvantmehaanikas on kõik protsessid töenäosuslikud, sealhulgas ka ergastatud aatomi iseeneslik relakseerumine madalamale energiatasemele või radioaktiivse aatomituumma lagunemine. Ei ole võimalik täpselt ette ennustada, mis ajamomendil see sündmus aset leiab, küll aga on võimalik seda juhuslikku protsessi kirjeldada töenäosusteeoria vahenditega. Näiteks eksisteerib teatav töenäosus  $\Delta P$ , et nimetatud sündmus leiab aset järgneva ajavahemiku  $\Delta t$  jooksul. Seejuures see töenäosus ilmselt ei sõltu sellest kui kaua on aatom algseisundis juba viibinud, sest seni kuni

aatom ei ole muutnud oma olekut, jäävad muutumatuks ka tema omadused (st kvantobjektidel puudub mälu). Kui näiteks sündmus leiab aset 20%-lise töenäosusega  $1 \mu\text{s}$  jooksul, aga aatomil on ometigi õnnestunud viibida algolekus juba  $10 \mu\text{s}$ , siis töenäosus, et sündmus toimub ajavahemikus  $10 \dots 11 \mu\text{s}$ , on endiselt 20%. Makrokooplilisest maailmast leiab kergesti kontranäiteid. On näiteks üsna ilmne, et põleva hõõglambi järgijäänud tööga sõltub sellest, kui kaua on lamp juba põlenud, sest põlemise käigus hõõgniit tasapidi degraderub ja selle läbipõlemise töenäosus aina kasvab.

Ilmselt hästi väikeste ajavahemike  $\Delta t$  korral on  $\Delta P$  võrdeline  $\Delta t$ -ga. Järelikult seda tüüpi (ilma mäluta) juhuslike protsesside jaoks saab defineerida **siirde töenäosuse ajaühikus**  $A = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta P / \Delta t$ , mis on kogu protsessi välitel muutumatu suurus ja on karakterne antud tüüpi aatomite konkreetsele algseisundile. Niisiis väikese ajavahemiku  $\Delta t$  jooksul väheneb ergastatud aatomite arv  $\Delta N = \Delta P N = (A \Delta t) N$  vörira. Järelikult ergastatud aatomite populatsiooni muutumist kirjeldab võrrand

$$\frac{dN}{dt} = -AN.$$

Selle diferentsiaalvõrrandi lahendiks on (vt märkust lk 24)

$$N(t) = N_0 e^{-At},$$

kus  $N_0$  on ergastatud aatomite arv alghetkel. Parameetri  $A$  pöördväärthus on aja dimensiooniga suurus, mille me tähistame sümboliga  $\tau$ . Seega olemegi saanud seaduse 4.1. Spontaanse kiirguse karakteerset kestust  $\tau$  nimetatakse ergastatud aatomi **optiliseks elueaks**.

Üldjuhul on aatomis väga palju erinevaid energiatasemeid, mis võivad olla mingil viisil kaasatud vaadeldavas optilises protsessis. Tähistame algnivoo  $E_i$ , lõppnivoo  $E_j$  ja spontaanse siirde  $E_i \rightarrow E_j$  töenäosuse ajaühikus  $A_{ij}$  (siin  $i$  ja  $j$  tähistavad indekseid, millega me nummerdame aatomi kõiki energiatasemeid).  $A_{ij}$  on määratud alg- ja lõppoleku lainefunksioonidega nagu selgub edaspidi. Ergastatud seisundist energiaga  $E_i$  võib aatom relakseeruda ilmselt mistahes energiatasemele, mille energia  $E_j < E_i$ . Järelikult energiataseme  $E_i$  populatsiooni vähenemise kiiruse määrab suurus

$$A_i = \sum_{E_j < E_i} A_{ij}$$

ja seisundi  $E_i$  optilise eluea väärthus on seega  $\tau_i = 1/A_i$ .

Viimaks vaatleme harjutuse mõttes veidi keerukamat juhtu. Olgu aatomis vaid kolm energiataset, mis energia kasvu järjekorras olgu tähistatud indeksitega 1, 2 ja 3, kusjuures alghetkel on teatud hulk ( $N_{30}$ ) aatomeid ergastatud olekusse 3. Kui vaa-deldav kiirgus lähtub vahepealselt seisundilt 2, siis milline on selle kineetika? Ilmselt alghetkel on kiirguse intensiivsus null, kuna  $N_2 = 0$ . Seejärel nivo 2 hakkab tasapi-si asustuma nivo 3 relaksatsiooni töttu kuni mingil hetkel saavutab selle hõive (ja vastavalt ka kiirguse intensiivsus) maksimumi. Edasi kiirgus jätkub sumbub kuni kõik aatomid on relakseerunud põhiseisundisse 1. Vaadeldavat süsteemi kirjeldab ilmselt järgmine diferentsiaalvörrandite süsteem:

$$\begin{aligned}\frac{dN_3}{dt} &= -(A_{31} + A_{32})N_3, \\ \frac{dN_2}{dt} &= A_{32}N_3 - A_{21}N_2.\end{aligned}$$

(Analoogiliselt saaks kolmanda võrrandi kirjutada  $N_1$  kohta, ent see ei oleks enam sõltumatu kuna kõigi aatomite koguарv  $N_1 + N_2 + N_3$  püsib muutumatu.) Esimese võrrandi saab kohe integreerida, kuna selles sisaldub vaid  $N_3$ :

$$N_3(t) = N_{30} e^{-(A_{31} + A_{32})t}.$$

Asendades selle teise võrrandisse, saame

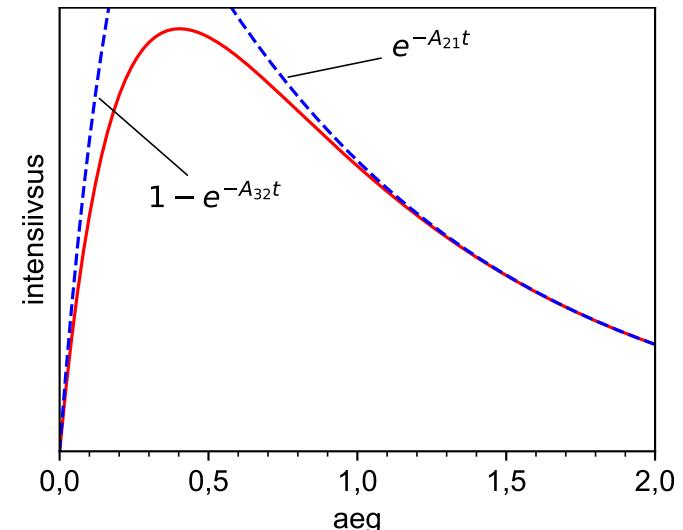
$$\frac{dN_2}{dt} + A_{21}N_2 = A_{32}N_{30}e^{-(A_{31} + A_{32})t}.$$

Selle võrrandi lahendamine nõuab juba diferentsiaalvörrandite kursuses käsitletavaid erivõtteid; siin toome vaid vastuse:

$$N_2(t) = \frac{A_{32}N_{30}}{A_{31} + A_{32} - A_{21}} [e^{-A_{21}t} - e^{-(A_{31} + A_{32})t}]. \quad (6.9)$$

Tulemus on kujutatud joonisel 6.10.

Analoogilisel teel saab analüüsida meelevälsete süsteemide dünaamikat, k.a. sel-liseid olukordi, kus mingi mõjutuse toimel (nt resonantse valgusega kiiritamine või elektrilahendus) leiab aset mõnede üleminikeute täiendav stimuleerimine või aato-mite ülesergastamine.



Joonis 6.10. Kolmenivoole süsteemi kineetika (valem 6.9), kus  $A_{21} = 1$ ,  $A_{32} = 5$  ja  $A_{31} = 0$ .

### 6.3.3 Aatomi spektrijoonte intensiivused

Aatomi konkreetse kiirgusjoone (mis vastab näiteks üleminekule energiatasemelt  $E_i$  energiatasemele  $E_j$ ) intensiivsuse (footonit sekundis) määrab ühelt poolt algnivoo  $E_i$  asustatus (selles seisundis viibivate aatomite arv  $N_i$ ) ja teiselt poolt siirde  $E_i \rightarrow E_j$  tõenäosus  $A_{ij}$ :

$$I_{ij} = N_i A_{ij}.$$

Suuruse  $A_{ij}$  asemel iseloomustatakse üleminekut sageli **ostsillaatoriõuga**  $f_{ij}$ . See on dimensioonitu suurus, mis väljendab efektiivset elektronide arvu, mis osalevad antud üleminekus.  $A_{ij}$  ja  $f_{ij}$  on seotud järgmiselt:

$$A_{ij} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0 mc^3} \frac{\omega^2 e^2}{f_{ij}}. \quad (6.10)$$

Üldiselt  $f_{ij} \lesssim 1$  ja reeglina  $f_{ij} \ll 1$ . Ainult kõige intensiivsematel üleminekutel  $f_{ij} \sim 1$ . Tabelis 3 on toodud mõningad näited.

Algnivoo  $E_i$  asustamine võib toimuda mitmeti, näiteks sobivalt valitud resonantse valgusega kiritamise teel. Gaaslahenduse jms protsesside käigus toimub aatomite

Tabel 3. Mõningate tuntud optiliste üleminnekute karakteristikud.

Üleminnek	$\lambda$ (nm)	$A_{ij}$	$\tau_i$	$f_{ij}$
rubiinlaseri üleminnek $^2E \rightarrow ^4A_2$	694 nm	$230 \text{ s}^{-1}$	4,3 ms	$10^{-6}$
He-Ne laseri üleminnek $3s_2 \rightarrow 2p_4$	633 nm	$1,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	0,7 $\mu\text{s}$	0,0084
naatriumi D-joon $3s_{1/2} \rightarrow 3p_{1/2}$	589 nm	$6,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	1,6 ns	0,33
Rhodamin 6G värvilaseri üleminnek $S_1 \rightarrow S_0$	620 nm	$3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	3,3 ns	1,1

termiline ergastumine (põrked teiste aatomite ja elektronidega). Teatavasti termilise tasakaalu korral määrab energia jaotumise identsete osakeste vahel suletud süsteemis klassikaline Boltzmanni jaotus. Kõnealuseks energiaks võib olla aatomite siseenergia, kineetiline energia või potentsiaalne energia välisjöudude vältas.<sup>21</sup> Nende aatomite suhtarv, mis viibivad energianivool  $E_i$ , avaldub vastavalt Boltzmanni jaotusele järgmiselt:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_k e^{-E_k/k_B T}}. \quad (6.11)$$

Sin  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  on Boltzmanni konstant ja  $T$  on absoluutne temperatuur. Nimetas summeeritakse üle kõikide aatomi energiatasemet. Valem 6.11 näitab, et mida kõrgem on gaasi temperatuur, seda kõrgema energiaga seisundid on aatomites ergastatud (sest soojsiliumisest tingitud põrked aatomite vahel muutuvad tugevamaks).

Nagu eespool mainitud, võib juhtuda, et paljud aatomi energiatasemed on kõdunud. Antud energiatasemele  $E_k$  vastavate erinevate kvantolekute arvu nimetatakse selle energiataseme **kõduvuskordsuseks** ja tähistatakse  $g_k$ . Niisiis kui loendada ainult

<sup>21</sup> Kineetilisele energiale rakendades annab Boltzmanni jaotus gaasimolekulide kiiruste jaotuse. Rakendades seda aga molekulide potentsiaalsele energiale Maa raskusväljas saadakse tundtud baromeetriline valem, mis annab õhurõhu sõltuvuse kõrgusest.

erinevaid energiatasemeid, omandab valem 6.11 kuju

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/k_B T}}{\sum_k g_k e^{-E_k/k_B T}}.$$

Eksperimentaalselt määratud  $A_{ik}$ ,  $f_{ik}$  ja  $g_i$  väärtsused võib sageli leida spektrijoonte tabelist jm teatmekirjandusest (vt nt [17]).

Neeldumises tekkivate spektrijoonte tugevuse kirjeldamine on natuke tülikam, sest neeldumine on juba väliselt stimuleeritud protsess ja sõltub sellest, kui hästi on ergastav kiirgus resonantsis üleminnekuga 1 → 2. Üksiku aatomi jaoks kirjeldab konkreetset neeldumissiiret neeldumisristlõike  $\sigma$  sõltuvus kiirguse sagedusest  $\omega$ . Kui rääkida vaid spektrijoone kujust e. profiilist, võib kasutusele võtta normeeritud **kujufunktsiooni**  $f(\omega)$  (jaotis 5.1). Saab näidata (vt lisa I), et neeldumisristlõige avaldub järgmiselt:

$$\sigma(\omega) = \frac{g_1}{g_2} \times \frac{f(\omega) A_{21}}{4n^2} \lambda_0^2,$$

kus  $\lambda_0$  on neeldumisriba laine pikkus (vaakumis) ja  $n$  on keskkonna murdumisnäitaja. Integreerides  $\sigma(\omega)$  avaldist üle kogu neeldumisriba, vabaneme funktsionist  $f(\omega)$ :

$$\int \sigma(\omega) d\omega = A_{21} \frac{g_1}{g_2} \times \frac{\lambda_0^2}{4n^2}.$$

Seega neeldumisriba integraalse tugevuse mõõtmise teel (rakendades Beeri seadust) saame eksperimentaalselt määrama  $A_{21}$ , ja kaudselt ka kõik muud sellega seotud suurused, nagu siirde ostsillaatorijõud (6.10) või dipoolmoment (6.16).

### 6.3.4 Spontaanne kiirgus poolklassikalises teorias

Spontaanse kiirguse protsessi on võimalik teatud ulatuses kirjeldada poolklassikalise teooriaga, kus aatomit vaadeldakse kvantsüsteemina, valgust aga klassikalise elektromagnetlainena. Vaatleme kiirgusprotsessi kahenivoolisnes süsteemis, kus elektroni statsionaarsed seisundid on  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  ja  $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$  energiatega  $E_1$  ja  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ). Statsionaarsete seisundite laine funktsioonides sisaldub aeg ainult faasikordajaks:

$$\Psi_1(\mathbf{r}, t) = \psi_1(\mathbf{r}) e^{-iE_1 t/\hbar}, \quad \Psi_2(\mathbf{r}, t) = \psi_2(\mathbf{r}) e^{-iE_2 t/\hbar}.$$

Siirde  $2 \rightarrow 1$  kestel avaldub laineefunktsioon kui  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  ja  $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$  lineaarkombinatsioon:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = a_1(t)\Psi_1(\mathbf{r}, t) + a_2(t)\Psi_2(\mathbf{r}, t). \quad (6.12)$$

Siin  $|a_i|^2$  annab töenäosuse, et süsteemi võib leida viibivana olekus  $\Psi_i$ . Kui näiteks aatom on alghetkel  $t = 0$  ergastatud seisundis  $\Psi_2$ , siis  $|a_2(0)|^2 = 1$  ja  $|a_1(0)|^2 = 0$ .  $|a_1(t)|^2$  annab siis töenäosuse, et süsteem on ajahetkeks  $t$  relakseerunud seisundiisse  $\Psi_1$ , st on kiiranud footoni.

Nagu eelnevalt mainitud, väljendab  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  elektroni leidmise töenäosust ruumipunktis  $\mathbf{r}$  ajahetkel  $t$ . Elektronpilve laengutihedus on valemit 6.12 arvestades

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= (-e)|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \\ &= (-e)|a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2|^2 \\ &= -e[|a_1|^2|\psi_1|^2 + |a_2|^2|\psi_2|^2 \\ &\quad + a_1^*a_2\psi_1^*\psi_2 e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar} + a_1a_2^*\psi_1\psi_2^* e^{i(E_2-E_1)t/\hbar}] \\ &= -e[|a_1|^2|\psi_1|^2 + |a_2|^2|\psi_2|^2 + 2\operatorname{Re}\{a_1^*a_2\psi_1^*\psi_2\} \cos\omega t], \end{aligned} \quad (6.13)$$

kus  $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$  (lihtsuse huvides oleme jätnud funktsionide argumendid väljakirjutamata). Seega leiavad aset elektronpilve laengutiheduse ostsillatsioonid sagedusega  $\omega$ . Klassikalisest elektrodünaamikast on teada, et ostsilleerivad laengud kiirgavad sama sagedusega elektromagnetlaineid. Kõige intensiivsem on kiirgus juhul, kui süsteemi elektriline dipoolmoment on nullist erinev. Dipoolmoment arvatakse pideva laengujautuse korral järgmiselt:

$$\mathbf{p}(t) = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) dV. \quad (6.14)$$

Võimalikud on ka muud tüüpi üleminekud (magnetdipool, kvadrupool, jne), aga need on hulga nõrgemad ja neid me siinkohal ei vaatle. Avaldistest 6.13 ja 6.14 saame, et sagedusega  $\omega$  ostsilleeriv dipoolmomendi panus eksisteerib vaid juhul, kui suurus

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_1^* e \mathbf{r} \psi_2 dV \quad (6.15)$$

on nullist erinev. Viimast nimetatakse ülemineku  $2 \rightarrow 1$  dipoolmomendiks.<sup>22</sup> Täpsem

<sup>22</sup>Kvantmehaanikas nimetatakse seda ka dipooloperaatori maatrikslelementiks, kuid sellest mõistest arusaamine nõuab mõnevõrra süvendatumat kvantmehaanika käsitlust.

analüüs annab ka avaldise spontaanse siirde  $2 \rightarrow 1$  töenäosuse jaoks:

$$A_{21} = \frac{n\omega^3 |\boldsymbol{\mu}|^2}{3\epsilon_0 \hbar c^3} = \frac{16\pi^3 n |\boldsymbol{\mu}|^2}{3\epsilon_0 \hbar \lambda^3}, \quad (6.16)$$

kus  $n$  on keskkonna murdumisnäitaja. Hindame  $A_{21}$  väärust. Nähtavas diapasoonis  $\lambda \sim 500 \text{ nm}$ . Lubatud siirde jaoks võib  $|\boldsymbol{\mu}|$  vääruseks hinnanguliselt võtta  $a_0$ , kus  $a_0$  on Bohri raadius (jaotis 6.1.1). Seega  $A_{21} \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$  ja järelikult spontaanse kiurguse karakterne kestus  $\tau_{\text{sp}} = 1/A_{21} \sim 10^{-7} \text{ s}$ . Dipollähenduses keelatud üleminekute jaoks on  $\tau_{\text{sp}}$  hulga pikem ja võib ulatuda millisekunditesse.

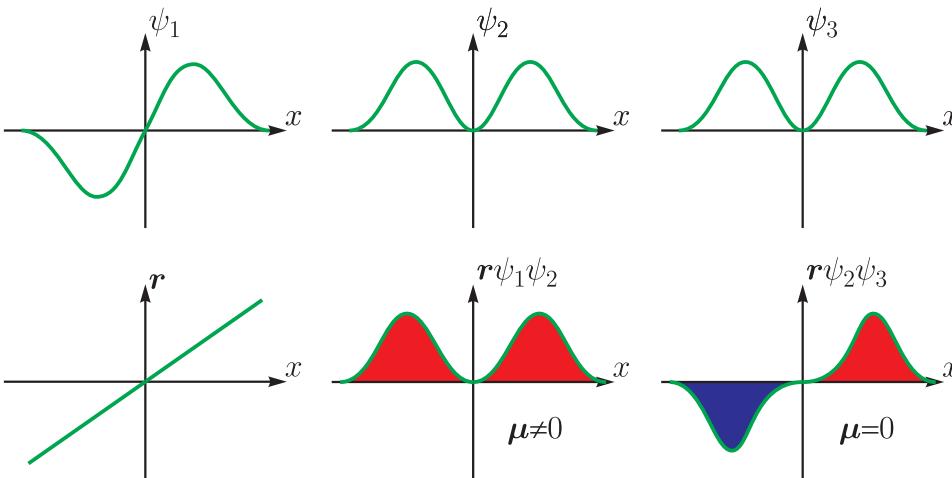
### 6.3.5 Valikureeglid

See, kas dipool-üleminek kahe energiataseme vahel on võimalik (dipoolmoment 6.15 nullist erinev), on määratud alg- ja lõppoleku laineefunktsioonide sümmeetriaomadustega. Avaldist 6.15 vaadates on näiteks selge, et laineefunktsioonid peavad olema erineva paarsusega, vastasel korral on integrand tervikuna paaritufunktsioon (joon. 6.11). Osutub, et laineefunktsiooni sümmeetriaomadused kajastuvad kvantarvudes. See võimaldab kvantarvude kaudu sõnastada teatavad tingimused e. valikureeglid, mille korral dipool-siire on lubatud. Vesinikulaadse süsteemi puhul on need reeglid eriti lihtsad:

$$\begin{aligned} \Delta\ell &= \pm 1, \\ \Delta m_\ell &= 0, \pm 1, \\ \Delta m_s &= 0, \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \text{ (v.a. } j = 0 \rightarrow j = 0\text{)}. \end{aligned}$$

Need tingimused tulenevad pöördimpulsi jäälvuse seadusest (footon viib süsteemist ära ühe ühiku suuruse pöördimpulsi) ja asjaolust, et elektroni spinn ei osale dipool-üleminekus.

ÜLESANNE 22. Üks tugevamaid vesinikujooni nähtavas diapasoonis on punane Balmeri seeria joon, mis vastab üleminekule tasemelt  $n = 3$  tasemele  $n = 2$ . Leidke, mitmest komponendist koosneb selle joone peenstruktuur.



Joonis 6.11. Lainefunktsooni paarsus kui valikureegel. Punaseks värvitud pind märgib positiivset, siniseks värvitud pind aga negatiivset panust siirde dipoolmomenti  $\mu$ .

## 6.4 Aatomispektroskoopia eksperimentaalsest teostuses

Aatomispektroskoopia tugineb põhiliselt aatomite valentselektronide energiasaisundite sondeerimisel, viimased on aga tugevasti mõjutatud kui aatomid on keemiliselt seotud. Järelkult aatomispektroskoopia eksperimentaalse realiseerimine eelduseks on aatomite viimine vabasse olekusse (gaasilisse faasi), alles seejärel saab registreerida teravad karakterised spektrijooned neeldumises või kiirguses. Gaaside uurimiseks gaas hõrendatakse ja sellest juhitakse läbi elektrivoolu (gaaslahendus), mille tulemusena gaasi aatomid ergastuvad ja hakkavad kiirgama. Mittegaasiliste kehade uurimiseks tuleb neid eelnevalt aurustada. Selleks on mitmeid meetodeid. Traditsioonilised võtted on näiteks aine pihurstamine gaasileeki või gaaslahendusse. Vaatleme siinkohal lähemalt ühte veidi uuemat meetodit, nn laser-indutseeritud plasma spektroskoopiat, mis on keemia ja materjaliteaduse seisukohast atraktiivne selle poolest, et pakub suhteliselt universaalse ja lihtsa võimaluse mistahes materjali element-koostise määramiseks mikroskooplise ruumilise lahutusega kuigi nõuab suhteliselt kallist aparatuuri. Meetodi sisuks on küllalt võimsa laserimpulsiga aine pinnal plasmatombu tekitamine ja viimase kiurgusspektri regstreerimine.

Küllalt võimsas teravalt fokuseeritud laserimpuls on elektriväljatugevus piisav tekitamaks aines dielektrilist läbilööki. Optilistel sagedustel tekib läbilöök väljatugevustel suurusjärgus  $10 \text{ MV/cm}$ . Läbilöök seisneb aine laviinitaolises ioniseerumises, mille algatavad üksikud elektronid, mis kiirenevad tugevas elektriväljas suurte kiirusteni. Peale läbilööki eraldub aine pinnalt paisuv plasmapilv algtemperatuuriga ca  $10^4 \dots 10^5 \text{ K}$ . Mikrosekundite jooksul toimub plasma jahtumine, elektronide ja ioonide rekombineerumine ning kiirguse teke.

Kuna plasma omadused muutuvad paisumise käigus, leiavad aset ka vastavad muutused kiirguse iseloomus. Laserimpulsi alates kuni mõnesaja nanosekundi välitel on valdavaks vabade elektronide pidurdumisest ning rekombinatsioonist ioonidega tingitud ulatusliku spektriga (valge) kiirgus. Selle kiirguse foonil võib märgata ka ioonide diskreetseid spektrijooni, kuid need on kõrge temperatuuri tõttu tugevalt laienenud. Ergastatud neutraalsete aatomite emissioon saab valdavaks peale rekombinatsiooni lõppemist (mõned  $\mu\text{s}$ ). Selleks ajaks on ka temperatuur lange nud ja spektrijooned on muutunud kitsaks. Nende spektrijoonte identifitseerimine ongi aluseks atomaarse koostise määramisele. Veelgi pikema viivisega hakkavad moodustuma juba molekulid. Seega on antud meetodi juures vajalik aeglahutust võimaldava detektori olemasolu.

Kõige kallim komponent antud meetodi realiseerimisel ongi spetsiaalne CCD põhiline spektromeeter (või mitme spektromeetri kombinatsioon), mis võimaldaks ainsa ekspositsiooniga (ühe laserpulsiga) kiurgusspektri võimalikult avaras spektraaldiapasonis üles võtta piisavalt suure spektraallahutusega, et eristada kõiki vajalikke spektrijooni proovi element-koostise määramiseks. Muude optiliste komponentide osas on antud meetod üsna sarnane mitmete teiste spektroskoopiateoditega nagu laser-ergastusega fotoluminestsensi ja Raman-hajumise mõõtmine (jaotis 4.5.1).

## 7 MOLEKULISPEKTROSKOPIA

### 7.1 Molekuli elektronseisundid

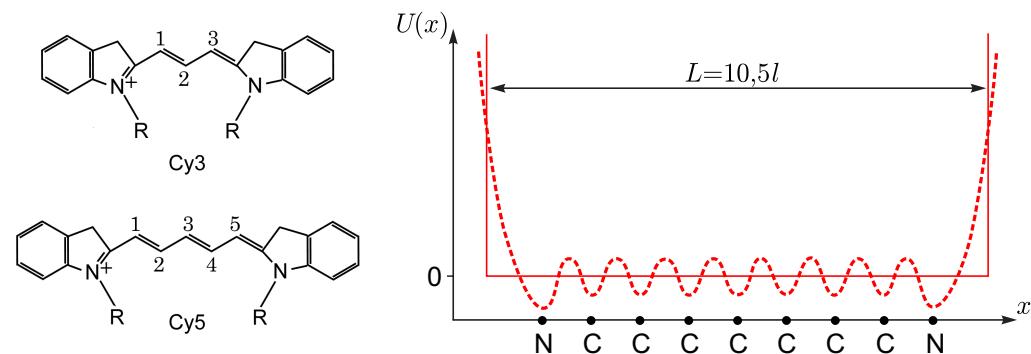
Nii nagu aatomitel, on ka molekulidel olemas elektronseisundid. Lisaks saavad molekulid võnkuda ja pööreda (aatomitel sellised vabadusastmed puuduvad). Vähemalt mingil määral saab kõiki neid erinevaid liikumisi analüüsida sõltumatult. Suurima energiaga on elektronseisundid, mis põhjustavad neeldumist ja kiurgust nähtava spektraalpiirkonna ümbruses.

Lihtsaimate molekulide korral on mõeldav elektronseisundeid analüüsida ja süsteematiseerida samas vaimus nagu tegime aatomifüüsikas. Piirdume siin palju lihtsama käsitlusega, mis see-eest on relevantne ka suuremate molekulide korral.

Joonisel 7.1 on näitena toodud paari tsüaniinvärvainete klassi kuuluva molekuli struktuurid. Kui jäätta mõned iseärasused kõrvale, siis sellist laadi molekul on põhi osas vaadeldav kui lineaarne süsinikuatomite ahel. Süsiniku valentskihis on neli elektroni. Nendest kolm kulub keemiliste sidemetega moodustamiseks naabritega. Üks elektron jääb üle, ja võib ette kujutada, et see on "jagatud" kõigi aatomite vahel nimetatud lineaarses ahelas. Samas on ta siiski molekulis "kinni". Seega see elektron efektiivselt liigub ühemõõtmelises potentsiaaliaugus, nagu kujutatud joonisel 7.1. Esimeses lähenduses aproksimeerime seda kastikujulise potentsiaaliga. Näiteks Cy5 molekuli jaoks hindame potentsiaaliaugu laiuseks  $L \approx 10,5l$ , kus  $l = 0,14\text{ nm}$  on süsinikuatomite vaheline keskmise kaugus.

Elektroni energiaseisundid sellises potentsiaaliaugus saab tuletada minimaalse vaevaga. Nimelt ruumipiirkonnas, kus potentsiaalne energia on konstant, on elektroni liikumine vaadeldav kui harmoonilise (de Broglie) laine levimine, teatud lainepekkusega  $\lambda_e$ . Kui potentsiaaliauk on püstiste ja lõpmata kõrgete seintega, siis selle laiuse sisse peab mahtuma täisarv pool-laine pikkuseid, nii et  $\lambda_e = 2L/n$ , kus  $n = 1, 2, \dots$ . De Broglie seosest laineikkuse ja impulsi vahel saame nüüd elektroni impulsi kõik-võimalikud väärtsused:

$$p = \frac{\hbar}{\lambda_e} = \frac{\hbar n}{2L}.$$



Joonis 7.1. Vasakul on kujutatud Cy3 ja Cy5 molekulide struktuurid. Paremal on kujutatud ligikaudselt potentsiaal, mida tajuvad elektronid, mis liiguvalt molekuli Cy5 lineaarses süsinikuahelas.

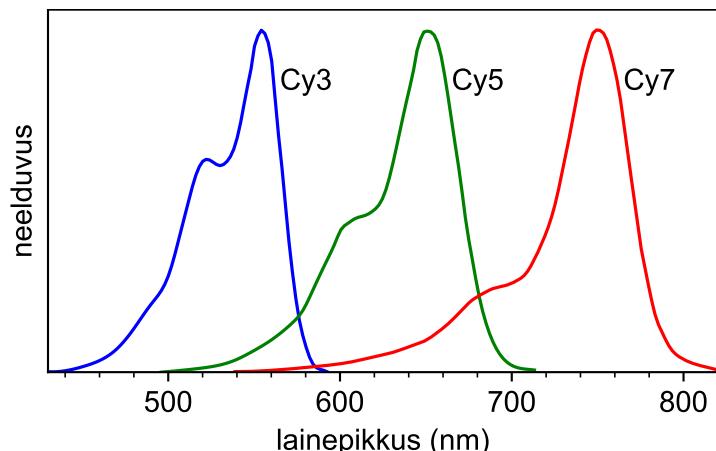
Seega elektroni kineetilise energia võimalikud väärtsused on

$$E_n = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_e L^2}.$$

See on ühtlasi elektroni koguenergia, sest potentsiaalne energia on konstant.

Selgub, et Cy5 molekulis on selliste elektronide koguarv 10. Aga nende paigutamisel erinevatele  $E_n$  tasemetele tuleb endiselt arvestada Pauli keeluprintsiibiga, st igale energianivoole mahub maksimaalselt kaks, vastassuunalise spinniga elektroni. See-ga molekuli põhiolekus madalaimad 5 energianivid on kõik elektronidega täidetud. Vähim energia molekuli ergastamiseks on selline, kus üks elektron siirub seisundist  $E_5$  esimesesse asustamata seisundiisse  $E_6$ . Vastava resonantse kiurguse lainepekkuse saame seosest  $hc/\lambda = E_6 - E_5$ . Pannes arvud asemele, saame  $\lambda \approx 648\text{ nm}$ , mis on juhtumisi päris heas kooskõlas Cy5 eksperimentaalse neeldumisspektriiga (joon. 7.2).

See täpsus sõltub muidugi sellest, kui õigesti me hindame potentsiaaliaugu laiust  $L$ . Sellise lihtsa mudeli kasulikkus avaldub pigem selles, et kindla aineklassi piires on võimalik üsna täpselt prognoosida spektri maksimumi nihkumist. Näiteks kui võtta sellelt Cy5 molekulilt paar süsinikulüli vahelt välja, nii et järgi jääb Cy3 molekul, siis antud mudel annustab, et neeldumisspektri maksimum peab nihkuma umbes 128 nm sinisesse. See hinnang ei sõltu enam olulisel määral sellest, kui täpselt me  $L$  väärust teame.



Joonis 7.2. Mõnede tsüaniinvärvainete neeldumisspektrid.

## 7.2 Infrapunaspektroskoopia

Molekulaarsete gaaside, vedelike ja tahkiste neeldumisspektris ilmnevad infrapunasenes (IP) diapasoonis karakterised kitsad neeldumisjooned (joon. 7.3). Erinevatel aineteil on erinev joonte komplekt ja seda rikkalikum, mida keerulisema molekuliga on tegemist. Kergemate molekulide korral gaasifaasis kaasneb iga sellise neeldumisibaga veel üsna keeruline ja ulatuslik peenstruktur (joon. 7.4).

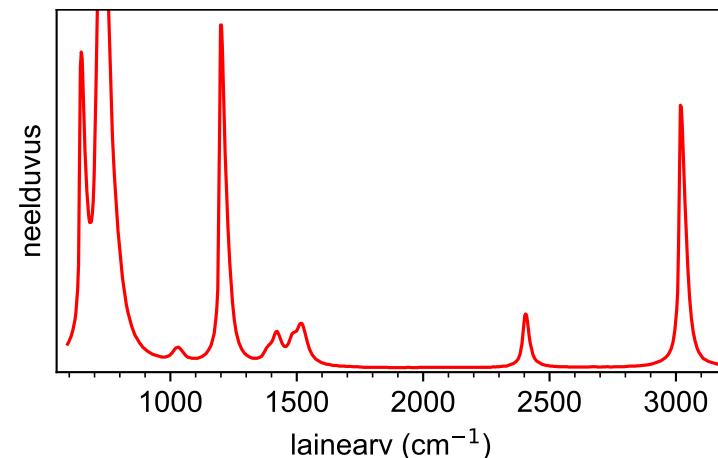
Sellise spektri põhjuseks on molekuli vönke- ja pöörlemisseisundi muutumine.

### 7.2.1 Molekuli vönkumine

**Kaheaatomiline molekul.** Vaatleme esialgu lihtsaima, kaheaatomilise molekuli vönkesesundeid. Sellisel molekulil on üksainus vönkumisvabadusaste — aatomituumade vahekaugus  $R$ . Küllalt väikese amplituudiga vönkumiste korral võib keemilist sidet aatomite vahel vaadelda kui elastset, Hooke'i seadusele alluvat vedru, seetõttu väikese amplituudiga vönkumised on alati harmoonilised:

$$R(t) = R_0 + A \cos \Omega t, \quad (7.1)$$

kus  $\Omega$  on vönkesagedus,  $A$  on vönkeamplituud ja  $R_0$  on aatomituumade tasakaaluline vahekaugus. Mehaanikakursuses vaadeldav vedrupendli teooria annab vönke-



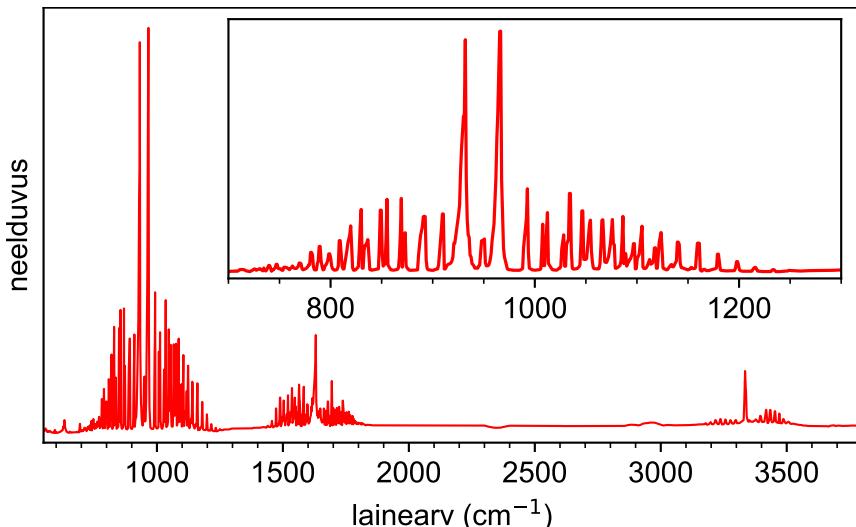
Joonis 7.3. Kloroformi ( $\text{CHCl}_3$ ) infrapunaneeldumisspekter. Siin ja edaspidi on sage-dused antud laineavades, mille kasutamine on valdav vönkespektroskoopias.

sageduse jaoks järgmise valemi:

$$\Omega = \sqrt{\frac{k}{m}},$$

kus  $k$  on vedru jäikus (e. jõukonstant) ja  $m$  on vönkuva keha mass. Antud juhul, kus kaks aatomit võnguvad sünkroonselt oma masskeskme suhtes, tuleb  $m$  asemel võtta nn taandatud mass  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , kus  $m_1$  ja  $m_2$  on üksikute aatomite massid. Keemilise sideme "jäikus" on tavaliselt  $100\dots 1000 \text{ N/m}$  suurusjärgus, molekulide massid aga  $1\dots 100 \text{ amu}$  suurusjärgus, seega vönkesagedused jäävad (laineavudes väljendatuna)  $100\dots 5000 \text{ cm}^{-1}$  vahemikku.

Kui aatomid, millest molekul koosneb, on keemiliselt erinevad, siis side aatomite vahel on vähemalt osaliselt iooniline ja molekul on **polariseeritud**: ühele aatomitest koguneb positiivne laeng ( $q$ ) ja teisele absoluutväärtsuselt samasuur negatiivne laeng ( $-q$ ). See tähendab, et sellisele molekulile langeva valguslaine elektriväli on suuteline molekuli venitama või kokku suruma, sest aatomitele möjuvad jõud on vastassunalised. Kui valguslaine sagedus satub resonantsi molekuli omavönkesagedusega ( $\omega = \Omega$ ), siis molekuli vönkeamplituud kasvab drastiliselt ja toimub



Joonis 7.4. Gaasilise ammoniaagi ( $\text{NH}_3$ ) infrapunaneeldumisspekter.

intensiivne kiirguse neeldumine.<sup>23</sup>

Molekuli polarisatsiooni suurust võib kirjeldada **dipoolmomendi** mõiste kaudu:  $p = qR$ . Kuna võnkumise käigus aatomite vahekaugus  $R$  muutub, siis toimub ka dipoolmomendi ostsilleerimine. Seega oleme jõudnud **valikureeglini**: molekuli võnkumine avaldub IP spektris juhul kui võnkumine tingib molekuli dipoolmomendi muutumise.

Olukorda võib analüüsida ka kvantmehaanilise mudeliga. Klassikalisele võnkumisele vastava kvantotsillaatori energiatasemed on antud valemiga

$$E_n = \hbar\Omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Molekul võib siirduda ühelt võnketasemelt teisele, kiirates või neelates vastava energiavaha valguskandina  $\hbar\omega$ :

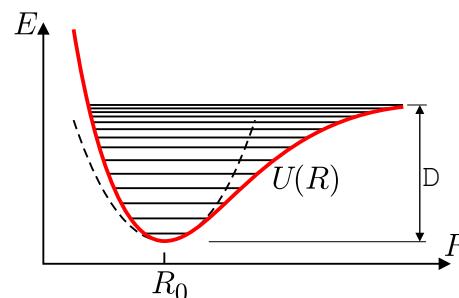
$$E_n - E_m = \hbar\omega.$$

Kvantmehaaniline analüüs näitab, et selline üleminek võib aset leida vaid kahe naabertaseme vahel (võnkeseisund võib muutuda ainult ühe võnkekandi võrra

<sup>23</sup>Põhimõtteliselt võib polariseeritud võnkuv molekul ka kiirata IP kiirgust, ent vähemalt kondenseeritud keskkondades hajub energia pigemini soojusena, mistöttu IP spektreid mõõdetakse valdavalt neeldumises. Lisaks on kiirgusspektreid keerulisem mõõta ja interpreteerida.

korraga), niisiis kehtib **valikureegel**  $\Delta n = \pm 1$ . Seega ainult kiirgus kvandi energiaga  $\hbar\Omega$  (ehk sagedusega  $\Omega$ ) saab indutseerida võnkeseisundi muutust, nagu näitas ka klassikaline analüüs.

Kaheaatomilise molekuli realistikum potentsiaalikõver on toodud joonisel 7.5. Nagu näha, toimub aatomituumade lähendamisel potentsiaalse energia järsk kasv tingituna aatomituumade vahelisest kuloonilisest töökumisest, mida elektronpilv ei suuda enam ekraneerida. Seestu aatomite vahekauguse piiramatu suurendamisel keemiline side katkeb (molekul laguneb), aatomite vahel interaktsioon lakkab ja süsteemi potentsiaalne energia läheneb konstantsele nivoole. Ainult tasakaaluasendi ümburuses on potentsiaalikõver aproksimeeritav harmoonilise ostsillaatori potentsiaaliga (parabooliga). Suuremate võnkeamplituudide korral pole võnkenivoode vahekaugus enam konstant. Lisaks muutuvad (väikese tõenäosusega) võimalikuks ka üleminekud, milles võnkeseisund muutub rohkem kui ühe võnkekandi võrra (ülemtoonid). Need annavad täiendavaid neeldumisribasid lähedases IP diapasoonis.

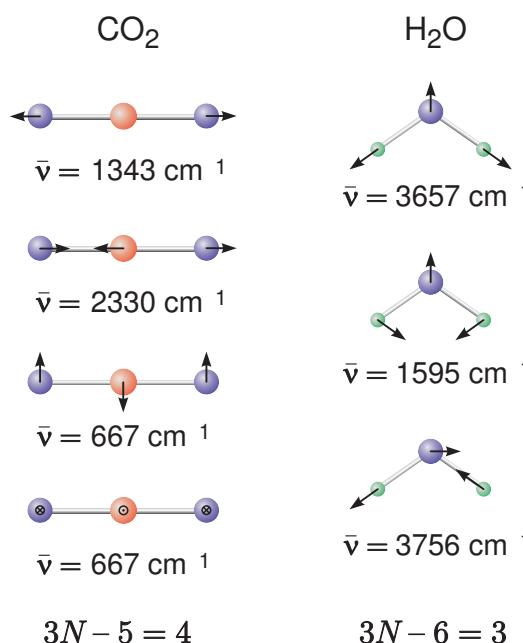


Joonis 7.5. Kaheaatomilise molekuli potentsiaalikõver. Potentsiaalikõvera miinimum determineerib tuumade tasakaalulise vahekauguse  $R_0$ , sügavus  $D$  väljendab molekuli dissotsiaatsioonenergiat ja kõverus miinimumi kohal kirjeldab keemilise sideme jäikust.

ÜLESANNE 23. CO molekuli infrapunaspektris on neeldumisriba keskkohat lainepikkusel  $4,6 \mu\text{m}$ . Leidke keemilise sideme jõukonstant.

**Paljuatomiline molekul.** Vaatleme nüüd molekuli, mis koosneb enam kui kahest aatomist. Kui sellist molekuli meelevaldsel viisil agiteerida, siis selle tulemusena tekiv võnkumine võib esmapilgul tunduda täiesti kaootiline. Osutub, et paljuatomilise molekuli suvaline väikese amplituudiga võnkumine on alati taandatav lõpliku arvu *statsionaarsete harmooniliste võnkumiste superpositioonile*. Selliseid konkreetsete molekulitüübile iseloomulikke spetsiaalseid võnkumisi nimetatakse süsteemi **normaalvõnkumisteks** e. **võnkemoodideks** ja nende sagedused on määratud molekuli tasakaalulise tuumakonfiguratsiooni ning keemiliste sidemete jäikusega.

$N$  osakesest koosneval süsteemil on kokku  $3N$  vabadusastet, st kõigi molekuli koosseisu kuuluvate aatomite ruumilise paiknemise (ehk molekuli tuumakonfiguratsiooni) täielikuks kirjeldamiseks on tarvis  $3N$  koordinaati (reaalarvu). Samas võib vaadelda, et nendest 3 vabadusastet kirjeldavad süsteemi kui terviku asendit ruumis (kulgliikumist) ja veel 3 vabadusastet kirjeldavad süsteemi kui terviku orientatsiooni (pöördliikumist). Seega ülejäävud  $3N - 6$  vabadusastet peavad kirjeldama aatomite omavahelist paiknemist molekulis ehk molekuli võnkeliikumist. Erandiks on lineaarne molekul, millel pöörlemisvabadusastmeid on ainult kaks ja võnkumisvabadusastmeid seega  $3N - 5$ . Mõningaid näiteid lihtsate molekulide normaalvõnkumistest on esitatud joonisel 7.6.



Joonis 7.6. Näiteid molekulide normaalvõnkumistest.

Niisiis üldjuhul on  $N$  aatomist koosneva molekuli mistahes võnkeseisund vaadeldav  $3N - 6$  normaalvõnkumise superpositsioonina. Kui ergastatud on üksainus normaalvõnkumine, siis kõik aatomid molekulis võnguvad *sünkroonsest* sellele normaalvõnkumisele vastava sagedusega  $\Omega_k$  ( $k = 1, 2, \dots, 3N - 6$ ). Kirjeldamaks sellist võnkumist, võib sisse tuua **normaalkoordinaadi**  $q_k$ , nii et

$$q_k(t) = A_k \cos \Omega_k t.$$

Normaalkoordinaatide defineerimise mõte seisneb selles, et kui kõik aatomid molekulis võnguvad kindla sagedusega  $\Omega_k$  (st ainult  $k$ -s normaalvõnkumine on ergastatud), siis ainult  $q_k(t) \neq 0$  ja kõik ülejäävad  $q_l(t) \equiv 0$ . Kaheaatomilisel molekulil on üksainus normaalvõnkumine ja normaalkoordinaadiks on tuumadevaheline kaugus. Kui molekul võnkumise käigus paindub, siis normaalkoordinaadiks võib osutuda keemiliste sidemete vaheline nurk. Keerulisemate molekulide korral ei pruugi nii lihtsaid vastavusi eksisteerida, sest konkreetsetest normaalvõnkumisest võtavad mingil määral osa kõik molekuli koosseisu kuuluvad aatomid. Põhimõtteliselt saab siiski molekuli kõigi normaalvõnkumiste kuju välja arvutada teades molekuli sümmeetriaelemente (st tasakaalulist tuumakonfiguratsiooni).

Normaalkoordinaatide komplekt on täielik selles mõttes, et neid saab kasutada tavaliste Cartesiuse koordinaatide asemel, selleks et kirjeldada tuumakonfiguratsiooni. Iga tuumakonfiguratsioonist sõltuv molekuli omadus on normaalkoordinaatide funktsioon. Näiteks molekuli staatiline dipoolmoment

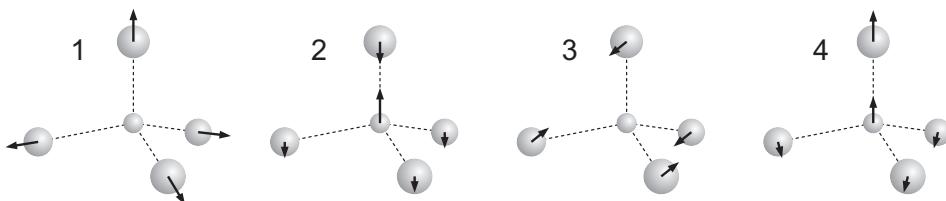
$$\mathbf{p} = \mathbf{p}(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}).$$

Kaheaatomilise molekuli jaoks sõnastatud valikureegli võib nüüd väljendada üldisemalt: normaalvõnkumine sagedusega  $\Omega_k$  on ilmutatud IP spektris tingimusel, et molekuli dipoolmoment muutub selle võnkumise käigus:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial q_k} \neq 0. \quad (7.2)$$

Kuigi iga normaalvõnkumise käigus võngub põhimõtteliselt kogu molekul, on vähegi suuremate molekulide korral mõttekam võnkemoode ja võnkesagedusi seostada siiski konkreetsete funktsionaalseste rühmadega (keemiliste sidemetega), mis lihtsustab spektrite interpreteerimist. Teiselt poolt on võimalik molekulaardünaamiliste simulatsioonidega üsna täpselt molekuli võnkespekter välja arvutada ja kõrvutada eksperimentiga.

**ÜLESANNE 24.** Milline süsiniktetrakloriidi ( $\text{CCl}_4$ ) molekuli neljast normaalvõnkumisest (joon. 7.7) kindlasti ei ole esindatud IP spektris (ja miks)?



Joonis 7.7.  $\text{CCl}_4$  molekuli normaalvõnkumised (vt ül. 24).

## 7.2.2 Molekuli pöörlemine

Klassikaliselt võime sellist elektromagnetvälja ja molekuli vahelist interaktsiooni, mis tingiks molekuli pöörlemahakkamise, ette kujutada ainult tingimusel, et molekulil on olemas staatiline dipoolmoment (tuginedes analoogilisele arutluskaigule nagu esitatud kaheaatomilise molekuli võnkumise korral). Samuti ei ole raske läbi näha, et selline molekul kiirgab või neelab ainult sellist kiirgust, mille sagedus on resonantsis tema pöörlemissagedusega. Siinkohal teeb kvantmehaanika mõningad korrektiivid, sest kvantmehaanika järgi võib pöörleva keha impulsimoment omandada ainult diskreetseid väärtsuseid, mis on määratud kvantarvuga  $J$  järgmiselt:

$$L = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Klassikalisest mehaanikast on teada, et pöörleva keha intertsi iseloomustab inertsimoment  $I$ . Analoogiliselt kulglükumise valemiga ( $E = p^2/2m$ ) avaldub pöörleva keha kineetiline energia kujul  $E = L^2/2I$  (massi rollis on inertsimoment ja impulsi rollis impulsimoment). Ümber oma masskeskme pöörleva kaheaatomilise molekuli jaoks  $I = \mu R^2$ , kus  $\mu$  on eespool defineeritud taandatud mass. Seega kokkuvõttes on kaheaatomilise molekuli pöörlemise energiatasemed järgmised:

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} = BJ(J+1), \quad B \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}. \quad (7.3)$$

Kvantmehaanikas näidatakse ka seda, et footoni neeldumise või kiirgamise käigus saab toimuda ainult üleminek kahe naabertaseme vahel (võib ette kujutada, et footon ise kannab ühe ühiku suurust impulsimomenti, mistöttu ka  $J$  saab muutuda ühiku võrra). Niisiis **valikureegel** pöörlemisüleminekute jaoks on  $\Delta J = \pm 1$ . See tähendab ühtlasi seda, et puhas vönkeüleminek (kus  $\Delta n = \pm 1$  aga  $\Delta J = 0$ ) on keelatud. Kuna

$E_J - E_{J-1} = 2BJ$ , siis vönkepöörlemisüleminekute võimalikud sagedused on

$$\omega = \Omega \pm \frac{2BJ}{\hbar}, \quad J = 1, 2, \dots$$

Järelikult spekter koosneb kahest ekvidistantsete joontega "kammist", mis paiknevad sümmeetriselt sageduse  $\Omega$  suhtes (joon. 7.8). Need "kammid" ei ole siiski ühetasased, sest termilise tasakaalu tingimustes on energiatasemed hõivatud vastavalt Boltzmanni jaotusele:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{-E_J/kT}.$$

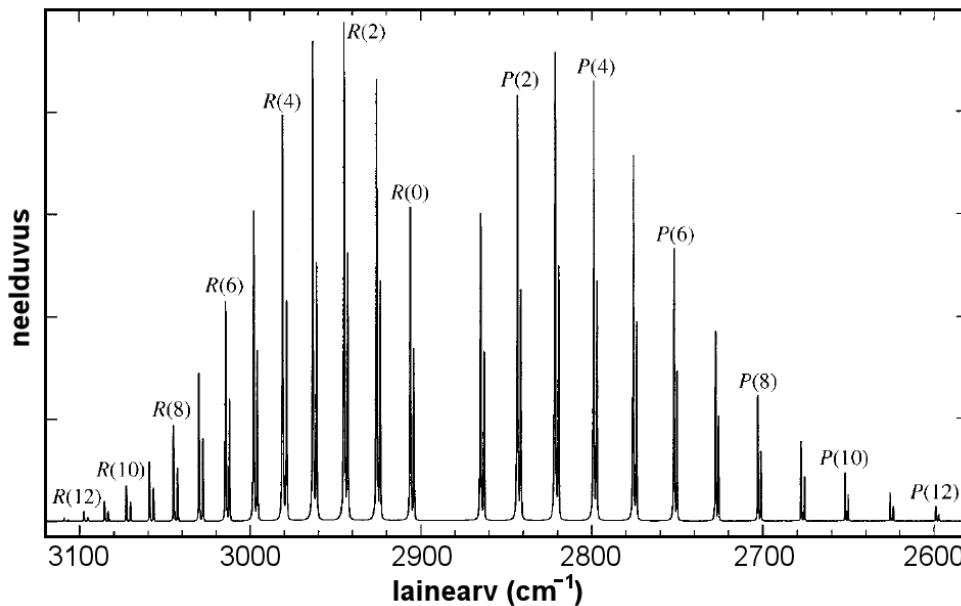
Sin 2 $J+1$  on  $J$ -nda taseme kõduvus (mida suurem  $J$ , seda rohkem on pöörlemisel erinevaid lubatavaid orientatsioone, mis on samuti kvantiseeritud). Viimasel avaldisel esineb maksimum teatava  $J$  väärtsuse juures, mis sõltub temperaturist.

Pöörlemisspektri arvutamisel oleme eeldanud, et keemiline side aatomite vahel on jäik. Kuid suurte  $J$  väärtsuste korral on alust oodata keemilise sideme venimist tingituna tsentrifugaaljõust. Lisaks ei saa vönke- ja pöörlemisseisundid vaadelda täielikult sõltumatutena, mis näiteks tähendab, et  $B$  valemis 7.3 võib sõltuda vönkeseisundist. Kõige selle tulemusena pöörlemisspekter ei ole päris sümmeetiline ja ühtlase sammuga, nagu võib märgata ka joonisel 7.8. Neid efekte on võimalik arvesse võtta sobilike parandusliikmete lisamisega valemissesse 7.3, kusjuures parameetrite väärtsused saab leida sobitamisel eksperimentaalse spektriga.

Mittelineaarse molekuli pöörlemisspekter on mõnevõrra keerukam sõltudes kahest kvantarvust ja molekuli peainertsimomentidest. Käesolevas me sellel ei peatu.

Viimaks märgime, et pöörlemisüleminekud on lihtsasti jälgitavad kergete molekulide korral gaasifaasis. Seevastu suurte molekulide pöörlemisüleminekuid on raske spektraalselt lahutada ja vedelikus on molekulide pöörlemine takistatud.

**ÜLESANNE 25.** Arvutage  $\text{HCl}$  molekuli jaoks (lähtudes spektrist joonisel 7.8) tuuma-de vahekaugus  $R$  ning keemilise sideme "jäikus"  $k$ . *Vastus:*  $R = 1,3 \text{ \AA}$ ,  $k = 480 \text{ N/m}$ .



Joonis 7.8. Gaasilise HCl IP spekter. Pöörlemisüleminekuid, kus  $\Delta J = +1$ , tähistatakse  $R(J)$ ,  $\Delta J = -1$  korral aga  $P(J)$ , kus  $J$  tähistab kummagi juhul algseisundile vastavat kvantarvu väärust. Joonte lõhenemine kaheks komponendiks on tingitud sellest, et looduslik Cl sisaldab valdavalt kahte erineva massiga isotoopi,  $^{35}\text{Cl}$  ja  $^{37}\text{Cl}$ .

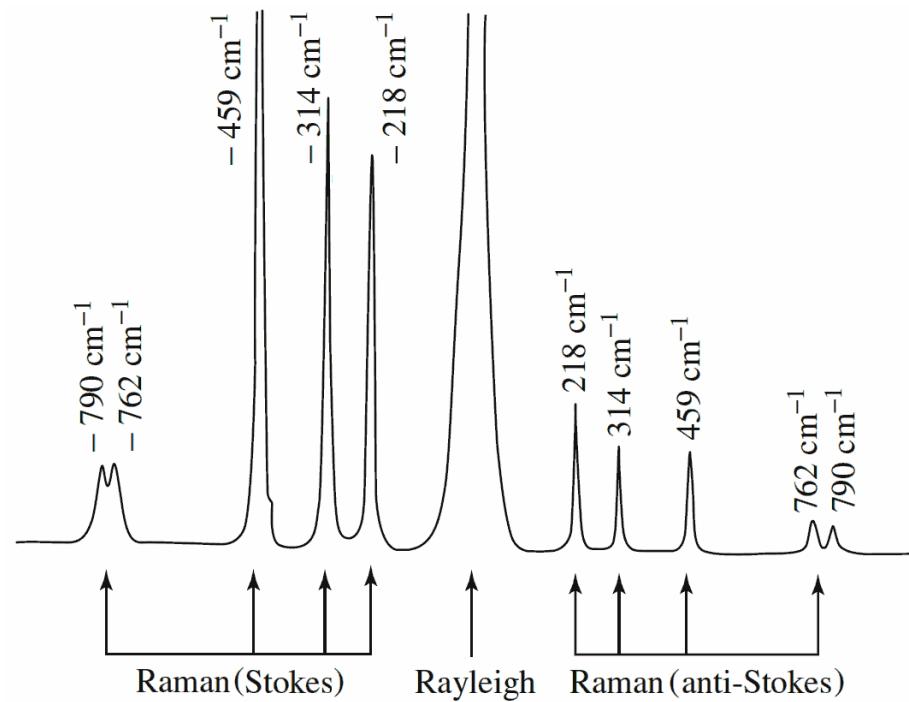
### 7.3 Kombinatsioonhajumine

#### 7.3.1 Kombinatsioonhajumise nähtuse olemus

Joonisel 7.9 on kujutatud süsiniktetrakloriidi molekulidelt hajunud monokromaatse kiirguse spekter. Peale primaarsageduse  $\omega_0$  on hajunud kiirguses tähdeldavad veel paarikaupa külgribad sagedustega  $\omega_0 \pm \Omega_1$ ,  $\omega_0 \pm \Omega_2$ , ... Need on hulga nõrgemad kui tsentraalne Rayleigh joon, moodustades reeglina vähem kui ühe miljondiku kogu hajunud kiirgusest (joonisel on Rayleigh joont näorgendatud). Selgub, et sagedusnihed  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ , ... ei sõltu ergastava kiirguse sagedusest  $\omega_0$ , vaid on karaktereeredi antud aine jaoks. Veel võib märgata, et väiksema sagedusega komponendid ( $\omega_0 - \Omega_k$ ) on tugevamad kui vastavad suurema sagedusega komponendid ( $\omega_0 + \Omega_k$ ). Lumino-

nestsentsspektroskoopia eeskujul nimetatakse esimesi **Stokes'i joonteks**, viimaseid aga **anti-Stokes'i joonteks**. Sagedused  $\Omega_k$  on võrreldavad (või koguni langevad kokku) IP spektrites leiduvate sagedustega, mis näitab, et nad on samuti seotud molekuli võnke- või pöörlemisseisundi muutusega.

Kirjeldatud nähtust nimetatakse selle avastaja järgi sageli Raman-hajumiseks kuigi termin "kombinatsioonhajumine" annab paremini edasi nähtuse sisu. Vastavalt ka külgribasid nimetatakse Raman-joonteks ja nende sagedusnihkeid  $\Omega_k$  (primaarsageduse suhtes) Ramani niheteks.



Joonis 7.9. Süsiniktetrakloriidi hajumisspekter (ergastatud elavhõbeda joonega 435,83 nm). Ramani joonte sagedused on antud Rayleigh joone suhtes ja väljendatud laineavu ühikutes.

ÜLESANNE 26. Millises lainepekkuste diapasonis peaks regstreerima Raman-spektrit (Stokes'i jooni), kui uuritava aine Ramani nihked jäävad vahemikku 400...900 cm<sup>-1</sup> ning hajumist ergastatakse laseriga, mille lainepekkus on 532 nm?

Vastus: 544...559 nm.

### 7.3.2 Kombinatsioonhajumise klassikaline elementaarkäsitus

Osutub, et hajumisspektris nähtavate külgrabade olemasolu on võimalik põhjendada lihtsa klassikalise mudeliga. Kuigi kombinatsioonhajumine võib ilmneda nii molekuli elektron-, vönke- kui ka pöörlemisseisundi muutustel, vaatleme siinkohal vaid molekuli vönkumistest tingitud kombinatsioonhajumist, mis on kõige levinum ja ka kõige lihtsamini analüüsitav.

Enne detailsema analüüsi juurde asumist märgime, et intuitiivne ettekujutus kombinatsioonhajumise mehhanismist on võimalik saada praktiliselt ilma ühegi valemita nagu kujutatud joonisel 7.10. Kujutleme, et pealelangev valgusvälvi sagedusega  $\omega_0$  interakteerub molekuliga, mis võngub sagedusega  $\Omega$ , kusjuures viimane on hulga väiksem kui  $\omega_0$ . Niisiis molekuli omadused (nt valguse hajutamise võime) muutuvad samuti perioodiliselt sagedusega  $\Omega$ . Seega pole raske ette kujutada, et kiirguse ja molekuli vastasmõju tulemiks on hajunud laine, mis ostsilleerib küll sama sagedusega nagu primaarlaine, kuid mille vönkeamplituud ei ole konstantne, vaid on omakorda moduleeritud sagedusega  $\Omega$ . On ilmne, et sellise täiendava tuiklemise lisamiseks ideaalsele siinulainele peab selle kiirguse spekter sisaldama peale põhisageduse  $\omega_0$  veel täiendavaid sageduskomponente, mis on  $\omega_0 + \Omega$  ja  $\omega_0 - \Omega$ , mis ilmnevad Raman-spektris.

Niisiis, vaatleme molekuli välises elektriväljas

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t. \quad (7.4)$$

Selle välja mõjul deformeeritakse aatomituumi ümbritsevat elektronpilve ja molekul muutub polaarseks (elektriväli töukab positiivseid ja negatiivseid laenguid vastasuuundades).<sup>24</sup> Seega elektriväli *indutseerib* molekulis dipoolmomendi (lisaks eespool vaadeldud *staatilisele* dipoolmomendile). Möistliku tugevusega valgusväljades on indutseeritud  $\mathbf{p}$  vordeline  $\mathbf{E}$ -ga:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}. \quad (7.5)$$

<sup>24</sup>Röhutagem, et siin on tegemist vaid elektronpilve deformeerimisega. Molekul ise (ehk selle tuumakonfiguratsioon) võib olla ka täiesti jäik.

Vördetegurit  $\alpha$  nimetatakse molekuli **polariseeritavuseks**. Polariseeritavus iseloomustab niisiis seda, kui kergesti on molekuli ümbritsev elektronpilv deformeeritav. Kuna väli ostsilleerib, siis ka  $\mathbf{p}$  ostsilleerib samas taktis:<sup>25</sup>

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 \cos \omega_0 t, \quad \mathbf{p}_0 = \alpha \mathbf{E}_0.$$

Eespool me leidsime, et ostsilleeriv laeng või dipool kiirgab sama sagedusega elektromagnetlaineid. Kui molekuli tuumakonfiguratsioon ei muutu, siis polariseeritavus on konstant ja dipool ostsilleerib kindla sagedusega  $\omega_0$ . Sel juhul oleks tegemist lihtsalt Rayleigh hajumisega. Kui aga aatomituumade vastastikune asend molekulis muutub (näiteks molekuli enda vönkumise töttu), siis see mõjutab vastavalt ka molekuli polariseeritavust.

Vaatleme esialgu kaheaatomilist molekuli, mille polariseeritavus  $\alpha$  on mõnesugune funktsioon tuumade vahekaugusest  $R$ . Väikeste vönkumiste puhul võime leppida lineaarse parandusega:<sup>26</sup>

$$\alpha(R) \approx \alpha(R_0) + \left( \frac{d\alpha}{dR} \right)_{R=R_0} (R - R_0), \quad (7.6)$$

kus  $R_0$  on tuumade tasakaaluline vahekaugus. Asendame nüüd selle valemi koos avaldistega 7.1 ja 7.4 valemissesse 7.5:

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 \cos \omega_0 t + \mathbf{p}_1 \cos \omega_0 t \cos \Omega t,$$

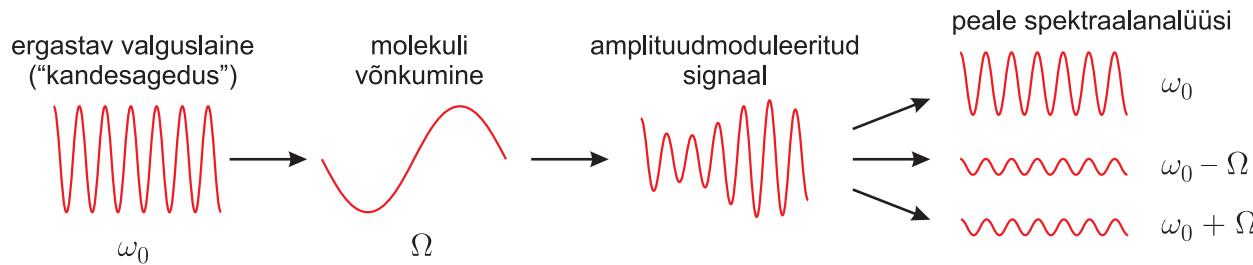
$$\text{kus } \mathbf{p}_0 = \alpha(R_0) \mathbf{E}_0, \quad \mathbf{p}_1 = A \mathbf{E}_0 \left( \frac{d\alpha}{dR} \right)_{R=R_0}.$$

Niisiis saime lisaks Rayleigh hajumist kirjeldavale liikmele veel ühe liikme. Viimast teisendame trigonomeetriast tuntud seosega

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \cos(A+B) + \frac{1}{2} \cos(A-B),$$

<sup>25</sup>Siinkohal oleme teinud tegelikult mitu lähendust. Esiteks oleme eeldanud, et  $\mathbf{p}$  ja  $\mathbf{E}$  on kollinearased, kuigi üldiselt ei pruugi see kehtida. Teiseks, aine ei suuda hetkeliselt reageerida valgusvälja kiiretele muutustele, seetõttu  $\mathbf{p}$  ja  $\mathbf{E}$  vönkumiste vahel võib olla faasinihe. Need detailid on aga antud kontekstis ebaolulised.

<sup>26</sup> $f(x + \Delta x) \approx f(x) + f'(x)\Delta x$ .



Joonis 7.10. Kombinatsioonhajumise kõige lihtsam tölgendus.

mis annab

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \mathbf{p}_1 [\cos(\omega_0 + \Omega)t + \cos(\omega_0 - \Omega)t].$$

Viimased kaks liiget kirjeldavadki kombinatsioonhajumist. Niisiis selliselt molekulilt hajunud kiirguse spektris võib lisaks algsagedusele  $\omega_0$  tähdada veel kahte piiki kombineeritud sagedustel  $\omega_0 - \Omega$  ja  $\omega_0 + \Omega$ .

Paljuatomilise molekuli korral võib polariseeritavust vaadelda funktsionina kõigist normaalkoordinaatidest:

$$\alpha = \alpha(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}).$$

Seega võime avaldist 7.6 üldistada järgmiselt:

$$\alpha(\mathbf{q}) \approx \alpha_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k.$$

Siin me oleme defineerinud tasakaaluasendis kõik  $q_k = 0$ . Jätkates nagu enne, jõuame tulemuseni

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} E_0 \sum_k A_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 [\cos(\omega_0 + \Omega_k)t + \cos(\omega_0 - \Omega_k)t]. \quad (7.7)$$

Niisiis igale normaalvõnkumisele vastab kahe Raman-piigi,  $\omega_0 \pm \Omega_k$ , tekkimine hajumisspektrisse.

Elektrodünaamikast on teada (valem 2.6), et võnkuva elektrilise dipooli kiirguse intensiivsus on võrdeline sageduse neljanda astmega. Järelikult nii Rayleigh kui ka Raman-hajumise efektiivsus kasvab võrdeliselt  $\omega_0^4$ -ga (sest kuna molekulide vónkesagedused  $\Omega_k \ll \omega_0$ , siis  $\omega_0 \pm \Omega_k \sim \omega_0$ ).

### 7.3.3 Kombinatsioonhajumise elementaarne kvantkäsitus

Klassikaline mudel jättis vastusesta küsimuse, miks anti-Stokes'i jooned on tunduvalt nõrgemad kui Stokes'i jooned. Sellele annab vastuse lihtne kvantteoreetiline käsitus. Olgu molekul alghetkel energiatasemel  $E_i$ . Kombinatsioonhajumise elementaarakt seisneb selles, et pealelangev footon energiaga  $\hbar\omega_i$  neeldub ja praktiliselt samal hetkel ( $\sim 10^{-14}$  s jooksul) kiirgub footon energiaga  $\hbar\omega_s$ , kusjuures molekul satub olekusse energiaga  $E_f$ :

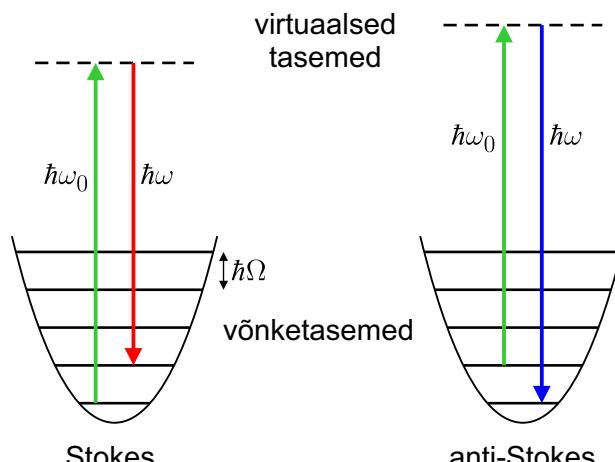
$$\hbar\omega_i + M(E_i) \rightarrow M(E_f) + \hbar\omega_s.$$

Energia jäÄvuse tõttu ilmselt  $E_i - E_f = \hbar\omega_s - \hbar\omega_i$ . Energiavahe  $E_i - E_f$  võib olla seotud nii molekuli elektron-, vönke- kui ka pöörlemisseisundi muutusega. Formaalselt võib kujutleda, et molekul viiakse hetkeks virtuaalsesse vaheseisundisse energiaga  $E_i + \hbar\omega_i$  (joon. 7.11). Kuna aga virtuaalne tase ei pruugi kokku langeda molekuli ühegi tegeliku energiatasemega, siis on hajumisakti välitel tegemist energia jäÄvuse rikkumisega (sellises ulatuses mida lubab määramatuse relatsioon). Selle tõttu on protsessi tõenäosus väike vörreldes Rayleigh hajumisega. Juhul kui virtuaalne tase langeb kokku mõne tegeliku energiatasemega molekulis, räägitakse **resonantset kombinatsioonhajumisest**. Viimane on suurusjärke suurema tõenäosusega protsess.

Nüüd on ka arusaadav, miks Stokes'i jooned omavad suuremat intensiivsust vörreldes anti-Stokes'i joontega. Anti-Stokes'i jooned saavad tekkida vaid siis, kui molekul on alghetkel juba ergastatud seisundis. Kui ergastatud seisundi energia põhioleku suhtes on  $\Delta E$ , siis selle asustamise tõenäosus põhiolekuga vörreldes on vastavalt Boltzmanni seadusele  $\exp(-\Delta E/kT)$ . Kui temperatuur on nii madal, et  $\Delta E \gg kT$ ,

siis enamus molekule viibivad põhiolekus ja anti-Stokes'i hajumine on väga nõrk. Vähesel määral mõjutab Stokes'i ja anti-Stokes'i joonte suhet ka hajumise efektiivsuse sõltuvus sagedusest (jaotis 3.6). Kokkuvõttes saame järgmisse avaldise Raman-joonte intensiivsuste suhte jaoks:

$$\frac{I(\omega_0 + \Omega)}{I(\omega_0 - \Omega)} = \left( \frac{\omega_0 + \Omega}{\omega_0 - \Omega} \right)^4 \exp(-\hbar\Omega/kT).$$



Joonis 7.11. Raman-hajumise elementaarakt.

ÜLESANNE 27. Molekuli Raman-hajumist ergastatakse 633 nm laseriga ning hajumisspektris nähakse piiki lainepikkusel 658 nm. 1) Kui suur on molekuli võnkusagedus? 2) Millisel lainepikkusel asub vastav anti-Stokes'i joon? 3) Mitu korda on viimane nõrgem vörreldes Stokes'i joonega?

#### 7.3.4 Valikureeglid

Avaldist 7.7 analüüsides selgub, et mitte iga normaalvõnkumine ei pruugi olla Raman-aktiivne. Nimelt mõningate normaalvõnkumiste puhul võib olla  $\partial\alpha/\partial q_k = 0$ , st sellise võnkumise käbus toimub molekuli selline venitamine/paindumine/väändumine, mis ei kutsu esile polariseeritavuse muutust. Niisiis

valikureegel, mis määrab, kas võnkumine  $\Omega_k$  on nähtav kombinatsioonhajumises, on järgmine:

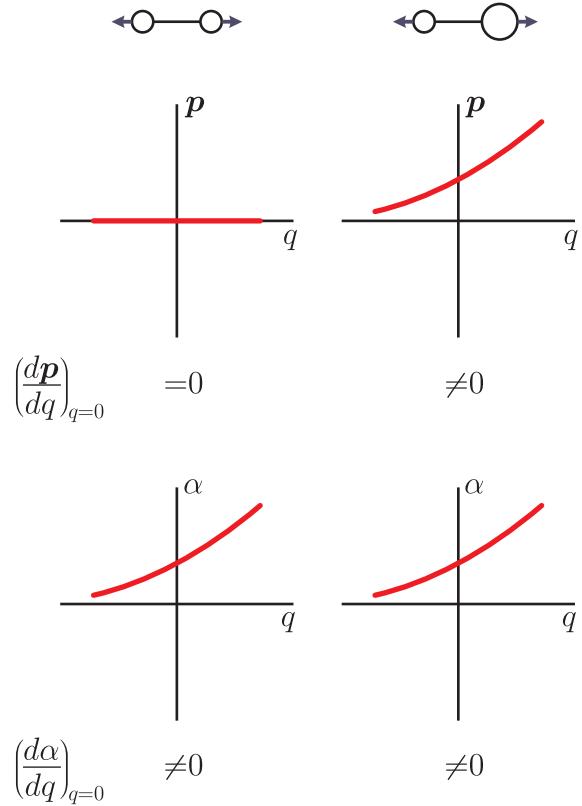
$$\frac{\partial\alpha}{\partial q_k} \neq 0. \quad (7.8)$$

Osatuletised avaldistes 7.8 ja 7.2 arvutatakse tasakaaluasendi juures.

Vaatleme võrdlevalt paari lihtsa näite varal valikureeglite 7.8 ja 7.2 rakendamist. Olgu meil kõigepealt kaheaatomiline homonuklearne molekul, nt O<sub>2</sub> (joon. 7.12). Sellise molekuli staatiline dipoolmoment on null sõltumata aatomitevahelisest kaugusest, seega ka  $d\mu/dq = 0$  ja järelikult neeldumises selline võnkumine ei avaldu. Küll aga võib tuumadevaheline kaugus mõjutada elektrontiheduse jaotust tuumade ümber ja sellest tulenevalt ka molekuli polariseeritavust, nii et võnkumine peaks avalduma Raman-hajumises. Võrdluseks vaatleme kaheaatomilist heteronuklearset molekuli, kus aatomid on erinevad (nt süsinikoksiid CO). Kombinatsioonhajumise kohta jääb kehtima sama arutlusväik. Seevastu sellisel molekulil on olemas staatiline dipoolmoment (keemiline side on veidi polaarne, kuna hapnik on suurema elektronegatiivsusega kui süsinik). Ei ole ka alust arvata, et see dipoolmoment peaks jääma muutumatuks kui tuumadevahelist kaugust muudetakse. Järelikult sellise molekuli võnkumine on neeldumises aktiivne. Joonisel 7.13 on toodud sama analüüs kolmeatomilise CO<sub>2</sub>-tüüpi molekuli kõigi kolme normaalvõnkumise jaoks. Võib täheldada tendentsi, et võnkumised, mis on Raman-aktiivsed, ei avaldu neeldumises ja vastupidi. Selline reegel kehtib vähemalt molekulide jaoks, mis sisaldavad inversioonitsentrit (sümmeetriakeskpunkti).

#### 7.3.5 Kombinatsioonhajumine kristallil

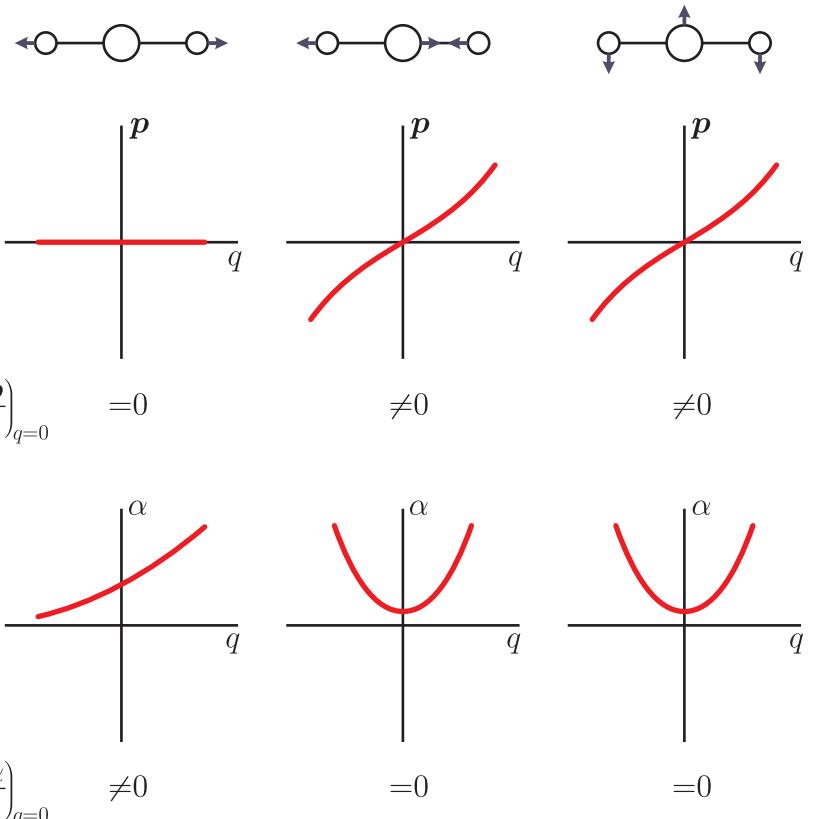
Kristalli vabadusastmete arv on väga suur (aatomite arv on suurusjärgus  $\sim 10^{23}$ ). Samapalju on ka erineva sagedusega võnkumisi. Kuid erinevalt suurest molekulist on kristallis aatomite paigutus korrapärane. Kristalli normaalvõnkumised kujutavad endast tasalaine kujul levivaid elastsuslaineid, mida võib iseloomustada sagedusega  $\Omega$  ja lainevektoriga  $\mathbf{q}$ . Sõltuvus  $\Omega(\mathbf{q})$  määrab ühe **võnkeharu** (joon. 7.14). Kui kristallvõre (primitiivses) ühikrakus on  $s$  aatomit, siis erinevaid võnkeharsuid on  $3s$  tükki. Võnkehارuga määratud sagedused  $\Omega$  moodustavad kvaasipideva tsooni; normaalvõnkumiste arv tsoonis on võrdne ühikrakkude arvuga kristallis. Erinevaid tsoone võivad eraldada keeluvöönid. Osutub, et eksisteerib kahte tüüpi võnkeha-



Joonis 7.12. Kaheaatomilise molekuli polariseeritavuse ja dipoolmomendi käitumine tasakaaluasendi ümbruses sõltuvana tuumadevahelisest kaugusest  $R$ .

rusid, nagu näidatakse lisas G lineaarse ahela näitel. Köige selgemalt on need võnkumised eristatavad pikalainelisel piirjuhul (so. kui  $qa \ll 1$ , kus  $a$  on võrekonsant). Kui ühikraku kõik aatomid võnguvad samas faasis ühesuguse amplituudiga (st. ühikrakk võngub kui tervik), nimetatakse võnkumist **akustiliseks**. Akustilise võnkeharu jaoks pikalainelisel piirjuhul  $\Omega(q) = cq$  kus  $c$  on heli kiirus aines. **Optiliste võnkumiste** korral  $\Omega(0) \neq 0$  ja  $q = 0$  puhul võib kujutleda, et alamvõred otsililleerivad üksteise suhtes kui tervikud. Akustilisi võnkumisi on kristallis 3, optilisi võnkumisi 3s – 3 tükki. Kui  $s = 1$ , siis optilised võnkumised puuduvad.

Kvantkäsitluses seotakse iga normaalmoodiga kvantotsillaator, mille vönkekvanne  $\hbar\Omega$  nimetatakse **foononiteks** ja neid võib vaadelda kui kristallis levivaid kvaasiosa-



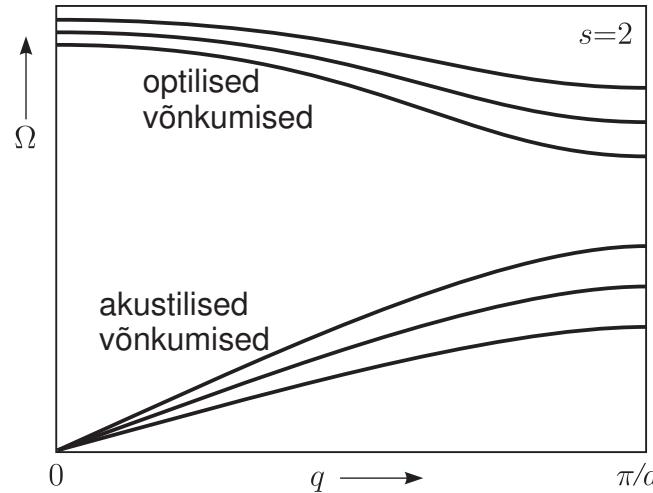
Joonis 7.13.  $\text{CO}_2$ -tüüpi molekuli polariseeritavuse ja dipoolmomendi käitumine tasakaaluasendi ümbruses erinevate normaalvõnkumiste jaoks.

kesi. Foononile saab omistada ka impulsi  $\hbar\mathbf{q}$ . Footoni Raman-hajumist kristallil võib vaadelda kui protsessi, mille käigus tekitatakse või neelatakse üks foonon. Selle protsessi käigus peab energia ja impulss säilima:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega \pm \hbar\Omega,$$

$$\hbar\mathbf{k}_0 = \hbar\mathbf{k} \pm \hbar\mathbf{q}.$$

Optilises diapasoonis on footoni lainepekkus aga palju suurem kui kristalli võrekonsant  $a$ , seega Raman-hajumises saavad osaleda ainult sellised foononid, mille  $q \ll \pi/a$ . Jooniselt 7.14 näeme, et piiril  $q \rightarrow 0$  on optiliste foononite dispersioon



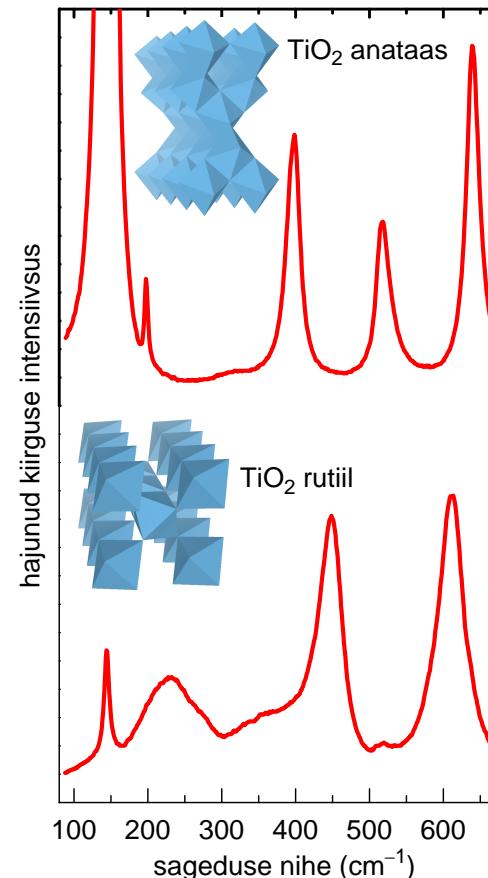
Joonis 7.14. Võnkehарud kristallis.

väike ja seega Raman-hajumises osalevate foononite sagedused on selgelt defineeritud.

### 7.3.6 Kombinatsioonhajumise mõõtmine

Kombinatsioonhajumise mõõteskeemi geomeetria võimalikud variandid on analoogilised nendele mida saab rakendada luminestsentsi mõõtmisel (joon. 4.10). Ergastusallikana kasutatakse kaasajal laserit, sest kuna Raman-jooned on nõrgad ja nende spektraalnihked väikesed, siis on tarvis väga intensiivset kuid samas hästi monokromaatset valgusallikat. Kuna kombinatsioonhajumise intensiivsus on väga väike, siis luminestsentsi mõõtmisega võrreldes märksa olulisem on siin Rayleigh hajumisest vabanemine. Traditsiooniliselt kasutatakse Raman-hajumise spektraalmõõtmiseks mitmekordset monokromaatorit. Alternatiivselt võib spektri kiireks (ilma skaneerimata) ülesvõtmiseks kasutada tundliku rividetektoriga varustatud spektrograafi, kuid sel juhul vajatakse iga kasutatava laseri korral selle lainepekkusele tiimitud üliselektiivset ribatökkefiltrit (vt nt joon. 3.4). Tähelepanu tuleb pöörata ka muust parasiitsest kiirgusest vabanemisele. Kuigi esmapilgul tundub mõistlik kasutada Raman-hajumise ergastamiseks võimalikult väikese lainepekkusega laserit (sest hajumise efektiivsus  $\propto \lambda^{-4}$ ), võib see paljude materjalide korral kaasa tuua

luminestsentsi ergastumise, mille foonil nõrkade Raman-joonte mõõtmine ei ole võimalik. Seetõttu on mõnikord tarvilik lausa infrapunase laseri kasutamine. Tüüpiliselt kasutatakse Raman-mõõtmistel selliseid lasereid nagu Nd:YAG 532 nm või Ar<sup>+</sup> 514 nm, mis on suhteliselt kvaliteetse ja intensiivse kiirgusega.



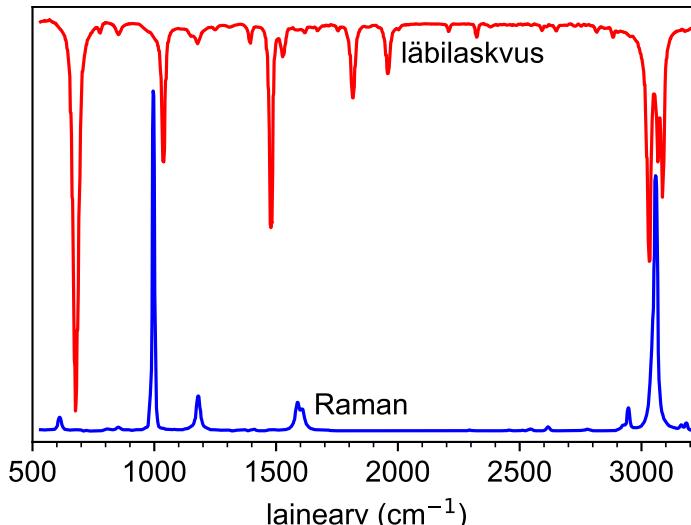
Joonis 7.15. Kombinatsioonhajumine tiitaanoksiidi erinevatelt kristallifaasidel (viimased on kujutatud TiO<sub>6</sub> oktaeedrite võrgustikuna). Piki abstsissitelge jookseb hajunud valguse sageduse nihe ergastava laseri sageduse suhtes (Raman nihe).

## 7.4 Raman- ja infrapunaspektroskoopiate võrdlus

Nii IP kui ka Raman-spektroskoopia põhiülesanne on molekuli omavõnkesageduste või kristalli foononspektri kindlakstege mine. Teiselt poolt, võnkesagedused on küllalt spetsiifilised ja võimaldavad enamasti üheselt identifitseerida konkreetse molekuli,

radikaali või kristallstruktuuri, mistõttu neid saab kasutada aine koostise analüüsimeisel (joon. 7.15). Mõningal määral kajastab Raman-spekter ka kristalli kvaliteeti (nt amorfse ja kristallilise faasi vahekorda), lisandite olemasolu, sisepingeid, kristalliitide suurust nanokristallilises materjalis jms.

Kuigi nii Raman- kui ka IP spektroskoopia kombivad aine võnkeseisundeid, osutuvad praktikas sageli määrvaks ka mitmed tehnilised aspektid:



Joonis 7.16. Benseeni neeldumisspektri ja Raman-spektri võrdsus.

- Nagu eelnevas selgus, realiseerub vähemalt inversioonisümmeetriaga molekulide korral olukord, kus konkreetne võnkumine ilmutab ennast ainult ühe meetodiga (joon. 7.16). Isegi kui võnkumine on ilmutatud nii neeldumises kui ka hajumises, on ta enamasti ühel juhul väga nõrk (nt ioonilised sidemed avalduvad tugevalt neeldumises, kovalentsed sidemed aga Raman-hajumises). Seetõttu kombinatsioonhajumist ja IP neeldumist tuleb vaadelda kui komplementaarseid meetodeid.
- Laserkiire tugeva fokuseerimisega mikroskoobi all on võimalik piiritleda uuritava aine ruumala  $\sim 10 \mu\text{m}^3$  suurusjärku. Teiselt poolt, intensiivse laser-ergastuse kasutamine võib lokaalselt kuumutada katseobjekti ja kutsuda esile keemilisi muutusi või faasiüleminekut.

- IP spektrite mõõtmisel on sageli probleemiks proovi ettevalmistamise keerukus, sest tuleb kasutada spetsiaalsest materjalist akendega küvette ja ei leidu solvente, mis oleksid hästi läbipaistvad kogu IP diapasoonis. Lisaks häirib akende niiskumine, sest vesi neelab tugevasti IP piirkonnas. Seevastu nii vesi kui ka klaas on nõrgad Raman-hajutajad, mis võimaldab uurida aineid vesilahuses ja klaasküvetis.
- Raman-hajumises on kogu sagedusdiapasoon  $50\dots 4000 \text{ cm}^{-1}$  registreeritav ühe mõõtmisaktiga, samas kui IP-spektromeetris tuleb spekter registreerida jupp-haaval kasutades erinevaid kiirgusallikaid, detektoreid jm komponente.
- Nähtava või UV diapasooni laserergastuse kasutamine võib paljude katseobjekti-de korral tingida niivõrd intensiivse luminestsentsi, mis välistab Raman-hajumise vaatllemise.

## 7.5 Vibroonsiirded: UV-Vis neeldumine ja fluoresents

Kuigi juba selle peatüki alguses mainiti molekulide elektronseisundite olemasolu, tuleb vastavate optiliste spektrite kirjeldamisel arvestada ka molekuli võnkumisega. Karakteersed võnkeenergiad on võrdlemisi väikesed, nii et võnkenivood paiknevad energiaskaalal suhteliselt tihedalt. Sellised nn **vibroonsed** üleminekud (mille käigus muutub molekuli elektronseisund) tingivad intensiivset neeldumist ja fluoresentsi nähtava piirkonna ümbruses (sageli nähtav palja silmaga).

Kujutleme lihtsuse huvides, et molekuli iseloomustab vaid üks (domineeriv) võnkumine, sagedusega  $\Omega$ . Siis molekuli iga elektronseisundi kaasneb hulk ekvidistantseid võnkeseisundeid, kus võnkekandi suurus on  $\hbar\Omega$ . Kui molekul siirdub mõnda ergastatud elektronseisundiisse, siis keemilise sideme pikkus (ja võib-olla ka jäikus) muutub. Järelikult nimetatud võnkumise tasakaalupunkt nihkub (ja mingil määral ka sagedus muutub). Selle illustreerimiseks joonestame molekuli potentsiaalikõverad mölemas elektronseisundis ühe ja sama võnkekoordinaadi kaudu (joon. 7.17).

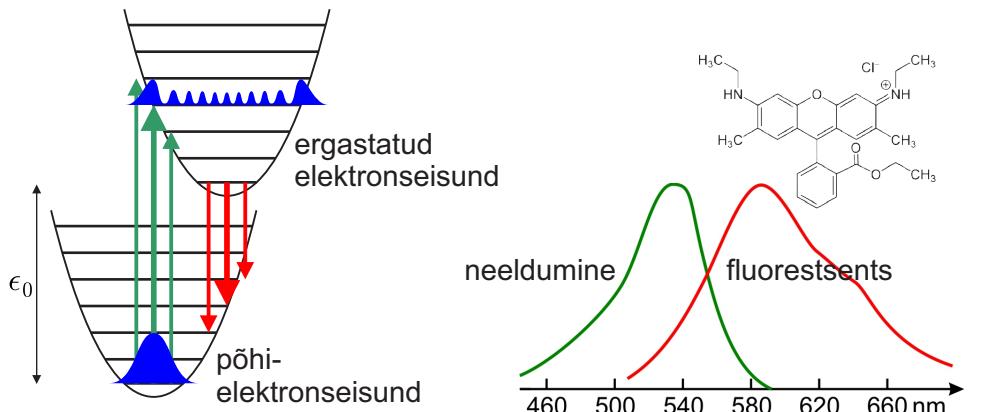
Vibroonsiirde reeglite formulieerimiseks paneme esmalt tähele, et aatomituumad on elektronidest oluliselt raskemad (isegi vesinikutuma jaoks on see suhe 1840). Seetõttu on õigustatud ette kujutada, et elektronseisundi muutus toimub nii kiiresti, et võnkelikumises osalevate aatomituumade asend ei jõua selle lühikese aja jooksul märgatavalt muutuda (nn **adiabaatiline lähendus**). Järelikult molekuli ener-

giatasemete skeemil (joonisel 7.17) tuleks sellist optilist siiret kujutada vertikaalse noolega. Kui nüüd selles lähenduses analüüsida vibroonseid dipoolsiirdeid, siis selgub, et sellise siirde töenäosus on seda suurem, mida paremini alg- ja lõppseisundi lainefunksioonid kattuvad (nn Francki-Condoni printsip).

Madalatel temperatuuridel on asustatud vaid põhielektronseisundi madalaim vönkenivo. Selles seisundis on kvantotsillaatori lainefunksioon Gaussi kellukese kujuiline, st suurima töenäosusega võib ostsillaatori leida viibivana tasakaaluasendi läheduses. Kuna ergastatud elektronseisundis on ostsillaatori tasakaaluasend veidi nihkes, siis vibroonsiire madalaimasse vönkeseisundisse on vähetöenäoline. Küll on aga teada, et ergastatud kvantotsillaator veedab suurema osa ajast pöördepunktide läheduses<sup>27</sup> (üks selline lainefunksioon on kujutatud joonisel 7.17). Järeliliku suurima intensiivsusega siirded toimuvad ergastatud elektronseisundi mõnele kõrgemale vönkenivoole, nii et siiret kujutav vertikaalne nool lõpeb ostsillaatori pöördepunkti läheosal.

Igatahes pärast footoni neeldumist järgneb väga kiire ( $\sim 10^{-12}$  s jooksul) **termalisatsioon** (ilma kiirguseta relaksatsioon) madalaima energiaga vönkeseisundisse. Seejärel toimub kiirgusüleminek (jällegi samade reeglite järgi) eelistatult mõnele põhielektronseisundi kõrgemale vönkenivoole ja sealt edasi termalisatsioon tagasi põhialekusse. Nagu joonisel näha, on kiirusele vastavad nooled keskmiselt lühemad kui neeldumisele vastavad nooled. Termalisatsioon seletab ka seda, miks molekul "unustab" ergastuse lainepikkuse ja seega kiirgusspekter on sellest sõltumatu. Suuremas molekulis on palju erinevaid vönkemoode ja sageli on kõik vönkenivood tugevasti laienenud (molekuli interaktsiooni tõttu ümbrusega), seetõttu optilised spektrid tunduvad võrdlemisi struktuuritud, kus üksikud vibroonsiirded pole eristatavad (vt näidisspektrit joonisel 7.17).

Oletagem nüüd konkreetsemalt, et molekuli elektronseisundi muutumisel tuuma-de tasakaaluasend küll muutub, aga vönkesagedus säilib (nn lineaarne lähendus). Teiste sõnadega, joonisel 7.17 kujutatud paraboolid on küll nihkes, aga identse kujuga. Igal vibroonsiirdel tekib teatav arv  $n$  vönkekvantere, kus  $n$  võib põhimõtteliselt varieeruda nullist lõpmatuseni. Teades vönkesagedust ja nihet, saaksime arvutada sellise vönkekvantide arvu  $S$ , mis tekib (Francki-Condoni printsibi järgi) kõige



Joonis 7.17. Vasakul on kujutatud molekuli energiaseisundid, mis tekivad elektronseisundite interakteerumisel ühe domineeriva vönkumisega, ja vastavad vibroonsiirded (horisontaalsihis kulgeb vönkekoordinaat). Paremal on näidatud ühe tundud fluoresceeriva värvaine (Rodamiin 6G) optilised spektrid.

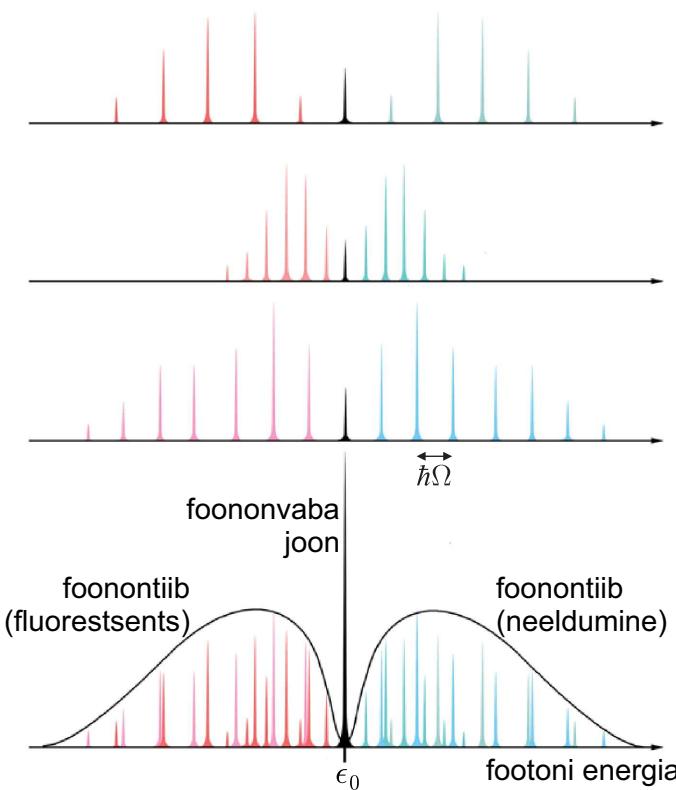
töenäolisemal optilisel siirdel. Suurus  $S$  on seda laadi energiatasemete skeemi iseloomustav karakteristik. Vastavas lähenduses kvantteooria annab tulemuseks töepooltest Poissoni jaotuse, st sellise vibroonsiirde intensiivsus, mille käigus tekib  $n$  vönkekanti, on võrdeline suurusega  $S^n e^{-S} / n!$ . Kui  $S$  on väike, siis märkimisväärse tugevusega on nn **foononvaba joon**, kus  $n = 0$ . Veelgi enam, mainitud lineaarses lähenduses kõigi erinevate vönkemoode foononvabad jooned on spektris sama koha peal. Piisavalt madalatel temperatuuridel tuleb foononvaba joon spektris esile (mõnesugusel footoni energial  $\epsilon_0$ ), samas kui ülejäänud vibroonsiirded (energiatel  $\epsilon_0 + n\hbar\Omega$ ) moodustavad **foonontiiva** (joon. 7.18). On ka ilmne, et neeldumises ja kiirguses on spektrid üksteise peegelpildid (foononvaba joone suhtes).

## 8 KRISTALLILISTE AINETE OPTILISED OMADUSED

### 8.1 Sissejuhatus

Kristalliliste ainete teooria kuulub tahkisefüüsika valdkonda, mis omakorda moodustab osa kondensaine füüsikast. Viimane tegeleb väga suurest arvust üksteisega

<sup>27</sup>Tugevasti ergastatud kvantotsillaator sarnaneb klassikalise ostsillaatoriga, mis töepooltest viibib suurema osa ajast pöördepunktide läheduses, kus vönkuva osakese kiirus on nullilähedane.

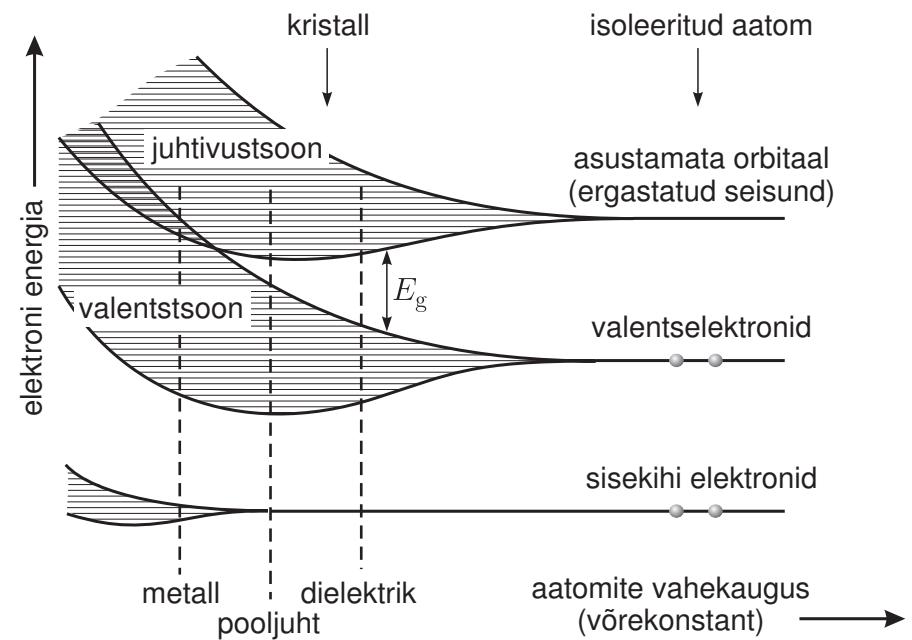


Joonis 7.18. Ülemised graafikud kujutavad vibroonsiirdeid (neeldumises ja kiurguses) mitmesuguste erinevate võnkemoodide jaoks. Alumine graafik kujutab resultatiivsete spektrite moodustumist.

võrdlemisi tugevasti interakteeruvatest osakestest (aatomid, ioonid, aatomituumad, elektronid) koosnevate süsteemide käitumise analüüsimeesega. Erinevalt hõredast gaasilisest keskkonnast võib sellistes süsteemides tähdada märksa rikkalikumaid ilminguid (sh näiteks ülijuhtivus, ülivoolavus, Bose-Einstein kondensaat jms). Käesolevas kursuses piirdume ainult kristalliliste kehade spektraalkarakteristika analüüsimeesega.

## 8.2 Kristalli tsooniteooria

Järgnevalt püüame luua üldise ettekujutuse kristalliliste ainete energeetilisest struktuurist. Nagu eespool selgus, on kvantfüüsika seadustest tulenevalt isoleeritud aatomite energeetilised seisundid diskreetsed, mis avaldub optilistes spektrites kindla lainepikkusega teravate spektrijoontena. Kondensaines sellised diskreetsed energiatasemed üldiselt ei säili, vaid moodustuvad **energiatoonid**. Seda üleminekut võib ette kujutada nõnda, et algsest isoleeritud (üksteisest väga kaugele viidud) aatomeid lähendataks üksteisele seni kuni moodustub kristall (joon. 8.1). Selle käigus aatomite vastasmöju töttu algsed diskreetsed energianivood peavad lõhenema, sest Pauli keelu kohaselt ei saa elektronid viibida identseis kvantolekuis. Kui aatomite arv kristallis on  $N$  ( $\sim 10^{23} \text{ cm}^2$ ), siis iga algse diskreetse seisundi asemele moodustub  $N$  energeetiliselt väga lähestikku assetsevast energiatasemest (kvaasipidev) tsoon.



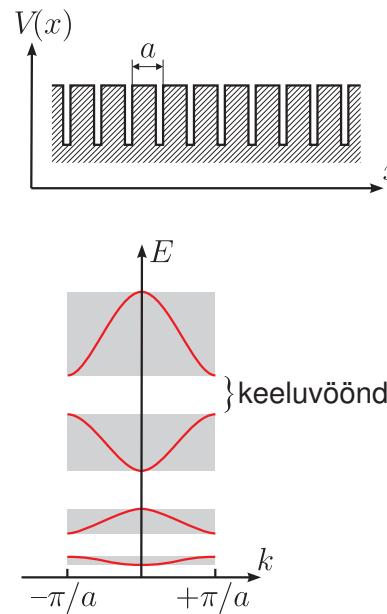
Joonis 8.1. Energiatoonide moodustumine aatomite ühinemisel kristalliks.

Energiatoonide tekkimise kvantmehaanilise mudeli püstitamiseks on tarvilik teha

rida füüsikalisi lähendusi (nagu ka aatomite ja molekulide korral). Ülesande esmane lihtsustumine tuleneb adiabaatilisest lähendusest: aatomituma ja elektroni masside suur erinevus võimaldab nende liikumised üksteisest mingis mõttes eraldada (taan-dada ülesande kahe võrdlemisi sõltumatu alamsüsteemi uurimisele). Elektronide liikumise seisukohalt on aatomituumade reaktsioon väga aeglane mistõttu viimaseid võib lugeda oma positsioonidele fikseerituks. Seevastu aatomituumade seisukohalt reageerib elektrongaas peaagut hetkeliselt tuumade asendi mistahes muutusele ja seega aatomitumi võib vaadelda liikuvana efektiivses potentsiaaliväljas, mis saadakse elektronide liikumise ajalisel keskmistamisel. Järgmine lähendus on sama, mis mitmeelektroniliste aatomite korral: iga üksiku elektroni liikumist vaadeldakse keskmistatud väljas, mida tekitavad ülejää nud elektronid. Viimaks, kristallide korral on lihtsustavaks faktoriks asjaolu, et aatomite paigutus aines (arvestamata tuuma-de võnkumisi tasakaaluasendi ümbruses) on perioodiline (translatoorse sümmeetriaga).

Niisiis kristalli energеetilise struktuuri kõige lihtsam kvantmehhaaniline mudel kä-sitleb elektroni liikumist ühemõõtmelises perioodilises potentsiaaliväljas (joon. 8.2). Vastav analüs näitab, et üksiku potentsiaaliaugu diskreetsed seisundid lõhenevad tsoonideks, kusjuures elektroni iga seisundit antud tsooni piires võib karakteriseerida kvantarvuga  $k$ , mis omandab väärteid vahemikus  $-\pi/a$  kuni  $+\pi/a$ , kus  $a$  on vörrekonstant. Seega iga tsooni struktuuri kirjeldab sõltuvus  $E(k)$ . Näiteks juhul kui potentsiaaliaugud on piisavalt sügavad (nii et elektron vaid aeg-ajalt hüppab ühest august teise), on elektroni energia sõltuvus  $k$ -st aproksimeeritav järgmiselt:  $E(k) = E_0 - A \cos(ka)$ , kus  $E_0$  on algne (isoleeritud seisundi) energiatase ja  $2A$  on tsooni laius. Erinevad tsoonid on üksteisest eraldatud nn **keeluvöönditega**, kus ei paikne ühtegi energiataset.

Kristalli kui kolmemõõtmelise süsteemi korral kirjeldab elektroni seisundeid tsoonis  $\mathbf{k}$ -vektor. Analoogiliselt vaba osakesega võib läbi  $\mathbf{k}$ -vektori omistada kristallis liikuva osakesele samuti teatava impulsisarnase karakteristiku vastavalt tuntud seosele  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Kuigi sellise nn kvaasi-impulsi olemasolu ei pruugi tähendada, et kristalli kui terviku impulss oleks nullist erinev, saab seda siiski kasutada nt impulsi jäävuse seaduses osakestevahelise interaktsiooni kirjeldamisel. Seos energia ja impulsi vahel on sama, mida kirjeldab  $E(\mathbf{k})$  ja seega kristalli puhul üldiselt erinev sellest, mis kehtib vabas ruumis liikuva elektroni jaoks ( $E = p^2/2m$ ). Jooniselt 8.2 on siiski näha, et oleku  $k = 0$  ümbruses (st elektroni väikeste kiiruste korral) on sõltuvus  $E(k)$



Joonis 8.2. Elektroni energia perioodilises potentsiaaliväljas. Punaste kõveratega on kujutatud  $E(k)$  sõltuvused tsoonides.

lokaalselt approksimeeritav parabooliga, mida kirjeldab  $E = p^2/2m$ , ent parameeter  $m$  tuleb erinev vaba elektroni massist, mistõttu seda nimetatakse **efektiivseks massiks**. Viimane võib olla seejuures ka negatiivne (kui elektron liigub tsooni lae lähedal, joon. 8.2), mis tähendab seda, et välisjõudude ja kristalli poolt avaldatavate jõudude resultant on vastassuunaline välisjõuga. Efektiivne mass on üsna üldine ja kasulik mõiste, mis sisuliselt koondab endas kõik tundmatud või keerukad detailid süsteemi ehituse kohta (nt perioodilise potentsiaali täpsuse kuu) ja seeläbi lubab kirjeldada (teatud lähenduses) osakesesarnase moodustise liikumist lihtsatel valemitel abil.

### 8.3 Elektrijuhtivus vs tsoonistruktuur

Kui temperatuur on lähedane absoluutsele nullile, hõivavad elektronid kristallis kõik madalamad energiasemed (igale tasemele mahub kaks vastassuunalise spiniga e. paardunud elektroni) kuni teatava kõrgeima tasemeni, mida nimetatakse **Fermi nivooks**. Tsooni, kuhu paigutuvad aatomi valentselektronid, nimetatakse **valentstsooniks**. Juhul kui valentstsoon on ainult poolenisti täidetud, on ta ühtlasi ka **juhtivustsooniks**, sest elektronide liikumine selles tsoonis annab ainele elektriju-

tivuse. Kui valentstsoon on täielikult täidetud, nimetatakse juhtivustsooniks sellele järgnevat, ergeetiliselt kõrgemal paiknevat tühja tsooni. Kuivõrd aatomite välised elektroniseisundid mõjutavad üksteist kõige tugevamini (laine funktsioonide kattumine on kõige ulatuslikum), on nimetatud tsoonid suhteliselt laiad. Aatomite sisemised elektronikhid on valentselektronide poolt ekraaneeritud ja nende lõhestumine on väike (joon. 8.1). Kristalli keeluvööndi e. keelutsooni all peetakse tavaliselt silmas valents- ja juhtivustsooni vahelist ala. Selle laiust tähistatakse  $E_g$  (indeks g tuleneb i.k. sõnast *gap*).

Ainete optilised ja elektrijuhtivuslikud omadused on põhiliselt määratud elektronprotsessidega, mis toimuvad valents- ja juhtivustsoonis. Ainete jaotumuse juhtideks, pooljuhtideks ja dielektrikuteks määrab nimetatud tsoonide elektronidega täitumus ja neid tsoone eraldava keeluvööndi laius. Kristall, milles kõik tsoonid on kas täiesti täidetud või täiesti tühjad, on halb elektrijuht, kuna täielikult täidetud tsoonides laengukandjad ei saa elektrivälja toimel siirduda kõrgema energiaga olekusse, sest need on juba hõivatud. Tüüpilises metallis (nt Na,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) on valentstsoon ainult poolenisti täidetud, sest aatomi välises elektronikhis on ainult üks elektron. Valents- ja juhtivustsoon võivad ka osaliselt kattuda, nii et osa kõrgema energiaga seisundeid resulteerivas tsoonis jäab vabaks. Dielektrikus on keeluvöönd piisavalt lai vörreldes toatemperatuurse karaktere vönkekandiga ( $k_B T \approx 0,025 \text{ eV}$ ) ja juhtivustsoon seega praktiliselt täiesti tühi. Pooljuhis on keeluvöönd kitsam ja kristallvõre vönkumised suudavad ka toatemperatuuril ergastada väheses koguses elektrone valentstsoonist juhtivustsoon. Selline üleminek on seda töenäolisem, mida kõrgem on temperatuur, nii et puhastel pooljuhtidel, vastandina metallidele, elektrijuhtivus kasvab temperatuuriga.

## 8.4 Kvaasiosakesed

Kristallis likuva elektroni käitumine (nt reageerimine välisele elektriväljale) on märksa erinev vaba elektri omast tingituna sellest, et peale välisjöudu mõjutavad tema liikumist ka muud interaktsioonid ümbritsevate osakestega. Senise käsitluse (sõltumatute elektronide mudel) raames on kõik need interaktsioonid koondatud kristalli perioodilise potentsiaali sisse. Täpsemas käsitluses tuleks arvesse võtta ka asjaolu, et elektron kui laetud osake võib polariseerida ja deformeerida enda lähiümbrust kristallis. Elektroni koos ümbritsevaga polarisatsiooniväljaga kutsutakse

**polaroniks**. Nagu eepool juba mainitud, saab formaalselt säilitada analoogia vaba osakese liikumisega kui tuua sisse efektiivse massi mõiste.

Osutub, et leidub ka rida keerukamaid kondensaine ergastusi (millele vabas ruumis ei pruugi üldse vastet olla), mis käituval nagu diskreetsed osakesed, mida iseloomustab elektrilaeng, spinn, efektiivne mass ja liikuvus ning mille liikumisele kristallis saab omistada kineetilise energi ja impuls. Selliseid osakesetaolisi häiritusi kristallis nimetatakse **kvaasiosakesteks**. Mõiste vijab ka sellele, et tegemist ei ole püsivate moodustistega. Lisaks kvaasiosakestele eksisteerivad kondensaines ka **kollektiivsed ergastused**, mille tüüpiliseks näiteks on kristallvõre vönkumised (sh helilained). Kvantmahaanika vaatleb igasuguseid vönkumisi koosnevana elementaarsetest energiaportsonitest e. vönkekvantidest. Mõnikord haaratakse ka viimased kvaasiosakeste mõiste alla. Kristallvõre vönkekanti nimetatakse **foononiks**.

Üks lihtsamaid kvaasiosakesi, mis eksisteerib vaid kristallis, on elektroni **auk** ehk üksik vakantne (elektroni poolt hõivamata) tsooniseisund. Peaaegu täielikult täidetud tsoonis elektronide samm-sammulise ümberpaiknemise tulemusena on selline vakantne seisund võimeline kristallis edasi liikuma nagu positiivse laenguga (+e) osake.<sup>28</sup> Sarnaselt elektronidele moodustavad ka augud koos ümbritsevaga polarisatsioonipilvega polaronseisundi. Aukude efektiivne mass on reeglina hulga suurem kui elektronidel (ja liikuvus vastavalt väiksem). Augud on põhiliselt relakseerunud valentstsooni lae lähedusse (kui elektronide energiatelg on suunatud üles, siis aukudel on see suunatud alla).

Kui juhtivustsoon elektron ja valentstsoon auk juhtuvad samasse ruumipiirkonda, siis nad võivad **rekombineeruda**, st elektron relakseerub juhtivustsoonist valentstsooni. Samas võivad elektron ja auk moodustada ka kulooniliselt seotud elektroneutraalse seisundi, mida nimetatakse **eksitoniks** (varem või hiljem toimub siiski rekombinatsioon).

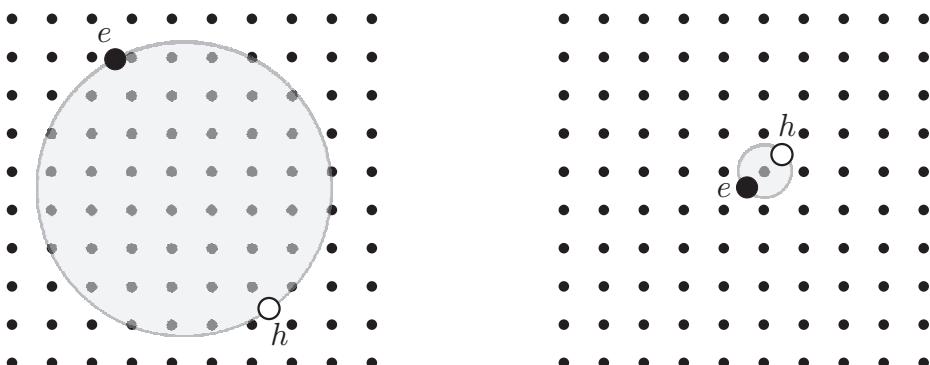
Aines levivat **footonit** tuleb samuti eristada vaakumis levivast footonist. See avaldub näiteks selles, et valguse kiirus aines (ja selle sõltuvus lainepekkusest) on erinev valguse käitumisest vaakumis. Elektromagnetväli aines kutsub esile viimase polariseerumise, nii et resultatiivse footonilaadse ergastuse (**polariton**) energia on jaotunud elektromagnetvälja ja aine sisemiste vabadusastmete vahel. Vastavalt

<sup>28</sup>Aukude teatav mehaanikaline analoog on vedelikus liikuv õhumull, mis reageerib näiteks raskusjõule liikudes seejuures vastassuunas nagu negatiivse massiga osake.

aine ergastuse liigile võib polaritone täiendavalt klassifitseerida. Näiteks ioonkristallis tingib elektromagnetvälgi põhiliselt kristalli vönkeergastusi, seega räägitakse foonon-polaritonist. Footon võib tugevasti interakteeruda ka eksitoniga moodustades eksiton-polaritonit. Metallides, kus on palju vabu elektrone (ehk elektrongaas), eksisteerivad elektrongaasi tiheduse vönkumised, mille kvante nimetatakse **plasmoniteks**. Vastavalt metallis levitat footonit nimetatakse plasmon-polaritoniks.

## 8.5 Eksitonid

Nagu mainitud, on elektron ja auk võimelised moodustama kulooniliselt seotud seisundi, eksitoni. Sellist seotud seisundit iseloomustab seoseenergia ja teatav ruumiline ulatus. Kuna eksiton on neutraalne kvaasiosake, siis elektrijuhtivusse ta panust ei anna. Eristatakse kahte liiki eksitoni. Kui eksiton seoseenergia on väike ja elektrona augu vahekaugus suur, on tegemist vaba ehk **Wannier eksitoniga**. Selline eksiton on suuteline kristallis ringi liikuma. Suure seoseenergiaga ja väikese raadiusega eksitoni nimetatakse **Frenkeli eksitoniks**. Viimane on tavaliselt lokaliseeritud mõne aatomi lähedusse ja on sageli vaadeldav selle aatomi ergastatud olekuna. Siiski ka Frenkeli eksitonid võivad olla suutelised migreeruma hüpates ühelt vörresõlmelt teisele.



Joonis 8.3. Kulooniliselt seotud elektron-aukpaar kristallis. Vasakpoolne joonis kujutab vaba (Wannier) eksitoni, parempoolne aga seotud (Frenkeli) eksitoni.

Wannier eksiton seoseenergiat võib kergesti hinnata, vaadeldes eksiton kui vesinikuatomi laadset süsteemi, kus elektri ja augu vaheline kulooniline tõmme on

osaliselt ekraneeritud keskkonna polarisatsiooni töttu. Viimast saab arvesse võtta aine dielektrilise läbitavuse  $\epsilon$  kaudu. Eksitoni energiatasemed avalduvad niisiis valemiga 6.3, mida on veidi modifitseeritud:

$$E_n \approx -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} \times \frac{\mu}{m_e} \times \frac{1}{\epsilon^2},$$

kus  $\mu$  on elektri ja augu taandatud mass. Sama teoria annab ka eksiton karakteerise raadiuse, mis valemi 6.4 eeskujul tuleb

$$r \approx 0,53 \text{ \AA} \times \frac{m_e}{\mu} \times \epsilon.$$

Tüüpilise pooljuhi GaAs korral  $\epsilon = 13$ ,  $\mu/m_e = 0,058$ , nii et eksiton seoseenergiaks tuleb 4,5 meV ja raadiuseks 115 Å. Viimane on töepoolest märksa suurem vörerekonstandist ( $\sim 6$  Å). Laiema keelutsooniga materjalides eksiton seoseenergia kasvab ning raadius väheneb. Frenkeli eksitonid ongi rohkem levinud isolatorites.

Eksiton püsib stabiilne (kuni elektri ja augu rekombineerumiseni) vaid tingimusel, et selle seoseenergia on suurem kui kristallvõre vönkumiste energia (mis püüab eksitonit lõhkuda). Toatemperatuuril on kristallvõre vönkekantide (foononite) karakterne energia  $k_B T \sim 25$  meV, mis on märksa suurem kui tüüpiline vaba eksiton energi. Seetõttu on viimased reeglina vaadeldavad vaid madalatel temperatuuridel. Frenkeli eksitonid, mille seoseenergia on tüüpiliselt suurem kui 100 meV, võivad olla jälgitavad ka toatemperatuuril. Vaba eksiton moodustumist takistab ka vabade laengukandjate olemasolu. Seetõttu on Wannier eksitonid vaadeldavad vaid piisavalt puhasates materjalides.

## 8.6 Pooljuhtide ja dielektrikute neeldumisspektrite üldised iseärasused. Fundamentaalneeldumisserv.

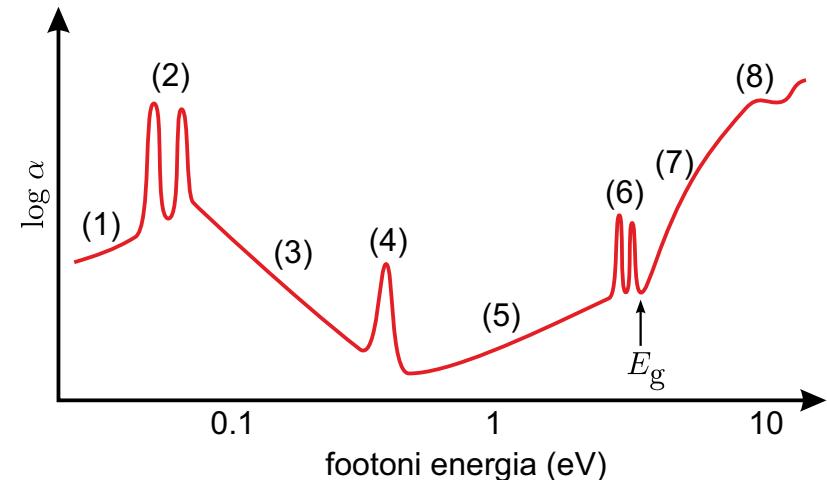
Dielektriliste ja pooljuhtkristallide neeldumisspekter on optilises diapasoonis küllalt rikkaliku struktuuriga (joon. 8.4). Samas on erinevatest optilistest protsessidest tingitud neeldumised üksteisest spektraalselt eraldatavad, mistõttu selline spekter võib kajastada üsna konkreetset informatsiooni aine kohta. Kõige suurematel lainepekkustel ehk väiksematel footoni energiatel on neeldumine põhiliselt tingitud vabade

laengukandjate tsoonisestest üleminekutest. Veidi suurematel energiatel infrapunases diapasoonis ergastuvad kristallvõre võnkumised ehk foononid (foononiks nimetatakse kristalli kindla võnkemoodi energiakanti). Pooljuhtide korral lähedases infrapunases piirkonnas ning dielektrikute korral ka nähtavas ning UV diapasoonis mahub footoni energia keeluvööndi sisse. Seetõttu ei ole selline footon suuteline põhiaines elektronergastusi tekitama. Küll aga võib see esile kutsuda neeldumist mitmesugustes lisandites, mille energiatasemed paiknevad põhiaine keeluvööndis. Kui footoni energia saab võrdseks vähemalt keelutsooni laiusega  $E_g$ , muutub võimalikuks tsoon-tsoon neeldumine, mille käigus üks valentstsooni elektron siirdub juhtivustsoonile. Neeldumiskoeffitsiendi järsku suurenemist  $E_g$  ümbruses nimetatakse aine **fundamentaalneeldumisservaks**. Tüüpilistel pooljuhtidel (Si, Ge) on keeluvööndi laius 1 eV suurusjärgus, mistõttu nad neelavad intensiivselt nähtavas diapasoonis (1,6...3 eV). Seega on pooljuhid reeglina läbipaistmatud. Dielektrikute korral (nagu kvarts  $\text{SiO}_2$ , teemant, safiir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jms) on  $E_g$  suurem kui 3 eV ja sellised materjalid on hästi läbipaistvad. Dielektrike keelutsooni laiused küündivad kuni  $\sim 14$  eV-ni (LiF).  $E_g$ -st mõnevõrra väiksematel energiatel võib aset leida ka eksitonide moodustumine. Kitsad vesinikusarnased vaba eksitoni tekkimisest tingitud neeldumisjooned on märgatavad vaid ülipuhastes pooljuhtmaterjalides väga madalatel temperatuuridel. Frenkeli eksitonid ilmnevad laia keelutsooniga dielektrikutes ka toatemperatuuril (joon. 8.5).

## 8.7 Tsoonistruktuur ja selle avaldumine neeldumisspektris

Lähtudes joonisel 8.1 kujutatud lihtsustatud tsooniskeemist, võiks järel dada, et kristalli tsoon-tsoon ergastused avalduvad neeldumisspektris suhteliselt laiade ja ilma iseärasusteta neeldumisribadena. Tegelikkuses on nimetatud neeldumisribad siiski mõnesuguse struktuuriga tingituna sellest, et energianivoode paiknemise tihedus tsooni ulatuses ei ole ühtlane ja lisaks siirde töenäosused sõltuvad alg- ja lõppolekust.

Nagu eespool selgus, on elektri iga olekut tsoonis võimalik iseloomustada lainevektoriga  $\mathbf{k}$ , mis määrab elektri kvaasi-impulsi  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Lainevektori kõikvõimalikud väärtsused on määratud kristalli ühikraku suuruse ja kujuga.  $\mathbf{k}$  kõigi vääruste hulka nimetatakse **esimeseks Brillouini tsooniks**.  $\mathbf{k}$ -vektori ruumis näeb see välja



Joonis 8.4. Kristalliliste isolaatorite ja pooljuhtide neeldumisspektri üldised iseärasused. (1) Neeldumine vabadel laengukandjatel (tsoonisene neeldumine); (2) neeldumine foononitel (kristalli võnkeergastused); (3) multifoonon-neeldumine; (4) neeldumine lisanditel; (5) Urbachi saba (tsooniservade laialivalgumisest); (6) neeldumine eksitonidel; (7) fundamentaalneeldumisserv; (8) tsoon-tsoon neeldumine.

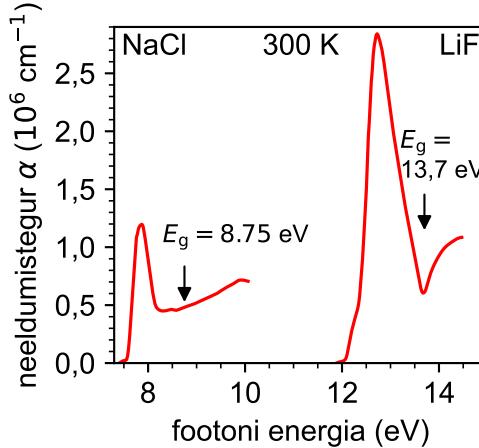
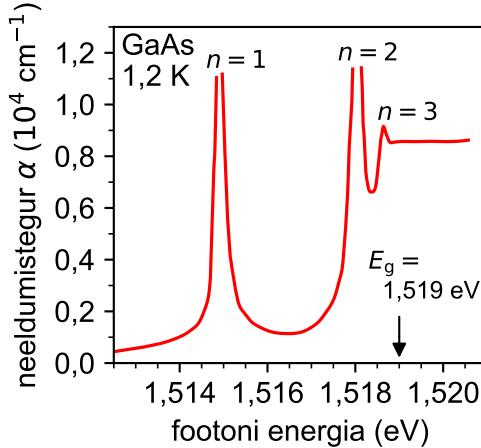
nagu teatava sümmeetriaga kolmemõõtmeline hulktahukas (joon. 8.6). On tavaks tähistada  $\mathbf{k}$  väärtsusi esimese Brillouini tsoonni sümmeetrilistes punktides spetsiaalsete sümbolitega. Iga  $\mathbf{k}$ -ga määratletud elektri olekut iseloomustab kindel energia  $E$ . Sõltuvus  $E(\mathbf{k})$  moodustab pideva energiatsooni. Erinevad tsoonid võivad ka kattuda. Kui esitada vaid spetsiaalseid läbilõikeid esimesest Brillouini tsoonist, on võimalik ka kolmemõõtmelise kristalli tsoonistruktuuri esitada kahemõõtmeliselt. Joonisel 8.7 on näitena toodud tsoonistruktuur GaAs ja räni jaoks.

Otilises protsessis (footoni neeldumine või kiirgus) osalevate (kvaasi)osakeste summaarne energia ja impuls peavad säilima. Üldjuhul võib protsessis osaleda peale elektri ja footoni ka foonon (ehk kristalli võnkekvant). Kui elektron siirdub algseisundist  $\mathbf{k}_i$ ,  $E_i$  lõppseisundisse  $\mathbf{k}_f$ ,  $E_f$ , siis energia ja impulsi jäädvuse võib kirja panna järgmiselt:

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega \pm \hbar\Omega,$$

$$\hbar\mathbf{k}_f = \hbar\mathbf{k}_i \pm \hbar\mathbf{k} \pm \hbar\mathbf{q},$$

kus  $\omega$  on valguse sagedus,  $\mathbf{k}$  on footoni lainevektor,  $\Omega$  on foononi sagedus ja  $\mathbf{q}$



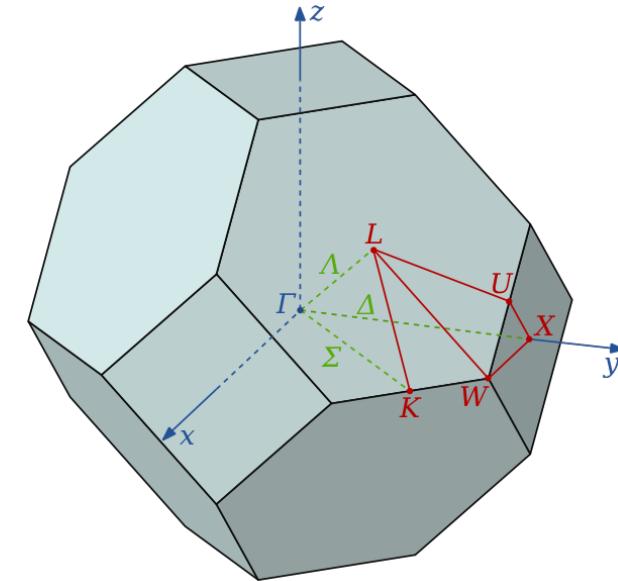
Joonis 8.5. Näiteid neeldumisspektritest fundamentaalneeldumiserva lähedal, kus avaldub eksitonide tekkimine.

on foononi lainevektor (pluss- või miinusmärk valitakse vastavalt sellele, kas osake tekib või kaob). Nii elektroni kui ka foononi lainevektorid on mooduli poolest  $\pi/a$  suurusjärgus, kus  $a$  on vörerekonstant. Foononi lainevektori moodul  $2\pi/\lambda$  on neist märksa väiksem, kuna optilises diapasoonis  $\lambda \gg a$ . Järelkult impulsi jäävuse tingimus lihtsustub:

$$\mathbf{k}_f \approx \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}.$$

Niisiis ilma foononite osaluseta võivad toimuda vaid sellised optilised üleminekud, mille käigus elektroni lainevektor ei muudu. Selliseid siirdeid nimetatakse **otsesteeks**. Foononi osalust nõudvaid siirdeid nimetatakse **kaudseiks** ja need on märksa väiksema intensiivsusega kui otseted siirded.

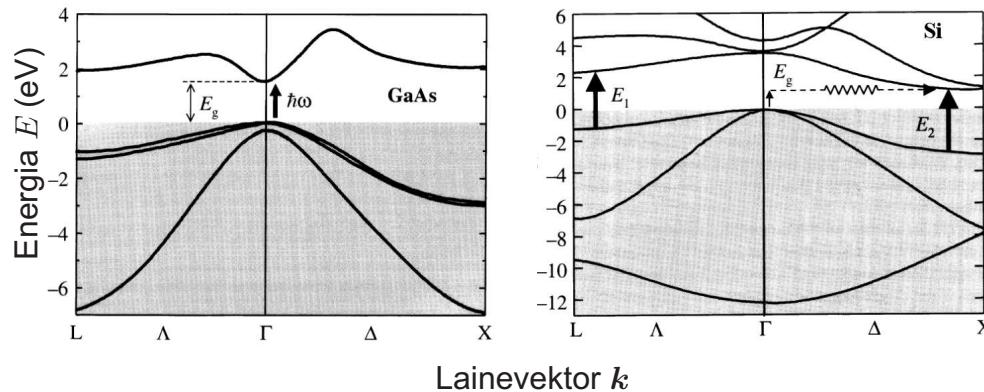
Joonisel 8.8 on näitena toodud räni neeldumisspekter, mida tuleb seostada räni tsoonistruktuuriga joonisel 8.7. Nagu näha, on räni kaudse siirdega materjal, mis tähendab seda, et elektroni lainevektorid valentstsooni lae ja juhtivustsooni põhja juures on erinevad. Seega neeldumine fundamentaalneeldumiserva  $E_g$  juures on suhteliselt nõrk. Nooltega  $E_1$  ja  $E_2$  märgistatud suurema energiaga siirded vastavad aga otsestele üleminekutele ja avalduvad spektris tugevate neeldumisribadena tingituna sellest, et valents- ja juhtivustsiooni dispersioonikõverad nimetatud energiate ümbruses on ligilähedaselt paralleelsed, mis vastab suure hulga erinevate (kuid praktiliselt sama energiaga) siirete võimalikkusele.



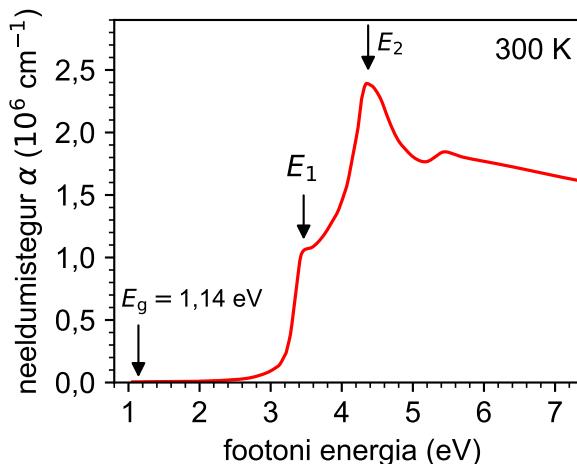
Joonis 8.6. Tahksentreeritud kuubilise kristallstruktuuri (nt GaAs) esimene Brillouini tsoon.

## 8.8 Fundamentaalneeldumiserva kuju

Kõige lihtsam on modelleerida (ja sageli ka mõõta) neeldumiskoeffiendi käiku fundamentaalneeldumiserva juures. Nagu jooniselt 8.7 nähtub, on tsooni serva juures sõltuvus  $E(\mathbf{k})$  approksimeeritav parabooliga, mis võimaldab lihtsasti arvutada energiatasemete paiknemise tihedust. Fundamentaalneeldumiserva iseloom sõltub ka sellest, kas tegemist on otseese või kaudse üleminekuga ja kas üleminek on dipollähenduses lubatud või mitte. Viimane on määratud eelkõige sellega, millistest aatomiorbitaalidest valentstsoon ja juhtivustsoon pärinevad. Siinkohal me süüvi vastavatesse arvutustesse vaid esitame ainult tulemused:



Joonis 8.7. GaAs ja räni tsoonistruktuur. Horisontaalteljel kujutatud sümbolid tähistavad läineteekordi spetsiaalseid väärtsusi Brillouini tsoonis.

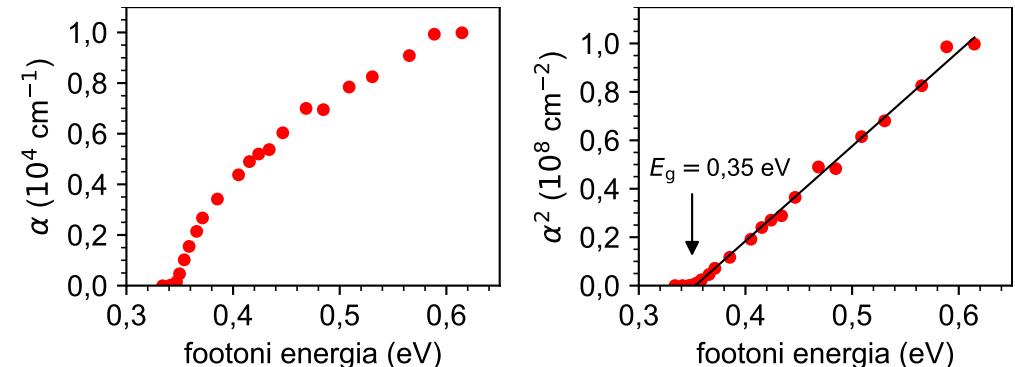


Joonis 8.8. Räni tsoon-tsoon neeldumisspekter.

Siirde tüüp	Neeldumistegur
Otsene lubatud siire	$\alpha(h\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$
Otsene keelatud siire	$\alpha(h\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{3/2}$
Kaudne lubatud siire	$\alpha(h\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \pm \hbar\Omega)^2$

( $\Omega$  tähistab kaudsel siirdel osaleva foononi sagedust.) Keelutsooni laiuse määra-

misel on tüüpiliseks võtteks eksperimentaalse neeldumisspektri lähendamine ühele nendest sõltuvustest (joon. 8.9).



Joonis 8.9. InAs neeldumisspekter fundamentaalneeldumiserva lähedal. Parempoolsel joonisel on andmed esitatud sellises skaalas, mis näitab, et energiatel, mis ületavad keelutsooni laiust, on  $\alpha(h\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ .

Katsed näitavad siiski, et enamuse materjalide korral ja eriti kõrgematel temperatuuridel keelutsooni laius ei avaldu neeldumisspektris teravalt nagu joonisel 8.9. Selle asemel registreeritakse  $\hbar\omega < E_g$  korral sageli neeldumiskoeffitsiendi eksponentsialset vähenedmist vastavalt seadusele

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 e^{-\sigma \frac{E_g - \hbar\omega}{kT}},$$

kus  $\sigma$  on temperatuurist sõltuv parameeter. Sellist neeldumist nimetatakse **Urbachi sabaks**. Urbachi saba on tingitud staatilistest või dünaamilistest häiritustest kristallis, mis viivad tsooniservade "laialivalgumisele". Teisisõnu, tsooni elektronseisundite tihedus ei muutu järult nulliks tsooni serva juures vaid ulatub ka keeluvööndi sisse. Madalatel temperatuuridel on põhjuseks mitmesugused defektid kristallvõres, kõrgematel temperatuuridel annab põhipanuse termiliselt indutseeritud korras (aatomite võnkumine).

# SPEKTROSKOPIA APARATUUR

Läbivaks teemaks spektroskoopilises eksperimentis on optilise kiirgusega manipuleerimine. Selleks vajatakse mitmesuguseid komponente (üles loetletud valguse leviku järjekorras):

- **Kiirguse tekitamiseks** on tarvis mõnesugust **kiirgusallikat**. Nendeks on valdavalt mitmesugused lambid ja laserid. Lisaks spektroskoopiliste nähtuste (neeldumise, hajumise, luminestsensi) vaatlemisele vajatakse kindlate omadustega kiirgust ka aparatuuri kalibreerimiseks.
- **Kiirguse juhtimiseks** ühest ruumipunktist teise vajatakse mitmesuguseid **optilisi elemente** nagu peeglid, läätsed, prismad, kiirejagajad, fiibrid ja lainejuhid. Neid käsitletakse optika kursuses.
- **Spektraalriista** ülesandeks on *kiirguse spektraanalüüs* või *spektraalse selektiooni teostamine*. Lihtsamal juhul võib spektraalriista ülesannet täita ka **valgust dispergeeriv element** (prisma, difraktsioonvõre) üksinda. Samuti võib spektraalriistade alla liigitada **optilised filtripid**.
- **Kiirguse intensiivsuse kvantitatiivseks registreerimiseks** on tarvis **fotodetektorit**. Fotodetektor on sensor, mis konverteerib neeldunud valgusenergia mõneks otsesemalt mõõdetavaks (eelstatult elektriliseks) signaaliks.

Nende komponentide valik sõltub spektraaldiapasonist (tabel 4).

## 9 KIIRGUSALLIKAD

### 9.1 Kiirgusallikate liigitus ja spektroskoopiline otstarve

Kiirgusallikaid võib liigitada kahte kategooriesse vastavalt sellele, kas nad genereerivad pideva või joonspektriga kiirgust. Tüüpilised **pideva spektriga** kiirguse allikad on

hõõgkehad, samuti kõrgel rõhul ja temperatuuril töötavad gaaslahenduslambid. Seevastu **joonspektriga** on spektraallambid ja laserid. Ligilähedaselt monokromaatset kiirgust saab ka pideva spektriga kiirguse monokromatiseerimisel, kuid sel juhul on raske saavutada piisavalt kitsast spektraallaiust ning suurt spektraalset kiirustustihedust. Kitsaid spektrijooni vajatakse samuti spektraalriistade kalibreerimisel (st skaala näidule lainepekkuse vastavusseseadmisel) ja lahutusvõime (aparaatfunktsiooni) määramisel. Pideva spektriga kiirgusallikaid vajatakse juhul kui on tarvis timmida kiirguse lainepekkust ulatuslikus spektraalvahemikus (nt läbilaskvus-, peegeldus- ja luminestsensi ergastusspektrite mõõtmisel) või määraata süsteemi spektraalkostet. Väiksemate spektrivahemike katmiseks võib kasutada ka timmitava lainepekkusega lasereid.

Hõõgkehad ja mõningad gaaslahenduslambid (nt ksenoonlamp) kiirgavad **ligilähedaselt tasakaalulist** kiirgust, mille spekter on üldjoontes kirjeldatav Plancki seadusega. Muudel juhtudel (spektraallambid, valgusdioodid, laserid) on tegu **oluliselt mittetasakaalulise** kiirgusega.

Kiirgusallikad võivad opereerida **pidevas** või **impulssrežiimis**. Näiteks mõningat tüüpilisi laserid ei ole võimalised toimima pidevalt. Impulssallikatel on oluline roll **aeglahutusega spektroskoopias** (nt luminestsensi kustumiskineetika mõõtmisel), mittelineaarsete protsesside esilekutsumisel, laserablatsioonis jne. Sageli opereerivad mõningad impulssallikad detektori reaktsioonikiirust arvestades nii suure sageusega, et neid võib lugeda kvaasipidevaiks. Ja vastupidi, normaalselt pidevas režiimis töötavaid kiirgusallikaid on mõnikord otstarbekas kasutada impulss- või moduleeritud režiimis lülitades neid perioodiliselt sisse-välja.

Peatume viimaks ka kiirgusallikast saadava valgusvihi geomeetrial. Argistes valgusvihtsuseadmetes on valgusallika kvaliteedi põhilisteks kriteeriumiteks valgusviljaku ja spekter (värvus), samas kiirgava ala kuju ja suurus on võrdlemisi ebaolulised (näiteks luminestsentstoru puhul kiirgab kogu lambi pind). Spektroskoopilises eksperimentis on viimane asjaolu aktsepteeritav vaid kalibreerimiseks kasutatavate (väikese intensiivsusega) kiirgusallikate puhul. Seevastu suure intensiivsusega kiirgust on reeglina tarvis ruumiliselt kontsentreerida (nt uuritava aine pinnale) või juhtida võrdlemisi pikade vahemaade taha, mistöttu vastav kiirgusallikas peaks ideaaljuhul olema kas **punktallikas** või tekitama **kollimeeritud** valgusvihi. Sellised kiirtekimbid on läätse või nõguspeegli abil üksteiseks üle viidavad. Punktallika sarnasena võib vaadelda mõningaid gaaslahenduslampe (kus gaaslahenduse kuju on

Tabel 4. Optilises diapasoonis kasutatav aparatuur (FEK=fotoelektronkordisti).

Spektraalpiirkond	Valgusallikas	Akna, prisma või läätse materjal	Dispergeeriv element	Detektor
Infrapunane	hõõglamp, Nernst'i varras, globar	NaCl, KBr	difraktsioonvõre, interferomeeter	termopaar, bolomeeter, fototakisti, püroelektriline detektor
Nähtav	hõõglamp, Xe-lamp	klaas	difraktsioonvõre, prisma, interferomeeter	FEK, CCD-sensor, fotodiood
Lähiultraviolett	D <sub>2</sub> -lamp, Xe-lamp	kvarts, safiir		
Vaakumultraviolett	sünkrotron	LiF, MgF <sub>2</sub>	difraktsioonvõre	

sobivalt formeeritud). Ideaalilähedaselt kollimeeritud kiurguse allikad on aga laserid.

## 9.2 Höögkehad

### 9.2.1 Tasakaaluline kirgus

Nagu jaotises 4.1 mainitud, nimetatakse **soojuskiirguseks** sellist kirgust, mida objekt emiteerib ainuüksi soojusenergia arvel. Soojuskiirgus on üks soojusülekande vormitest. Seejuures soojuskiirgus on ainus kirgus, mis saab olla ainega tasakaalus. See on võimalik tänu sellele, et keha soojuskiirguse intensiivsus kasvab temperatuuri tõustes.

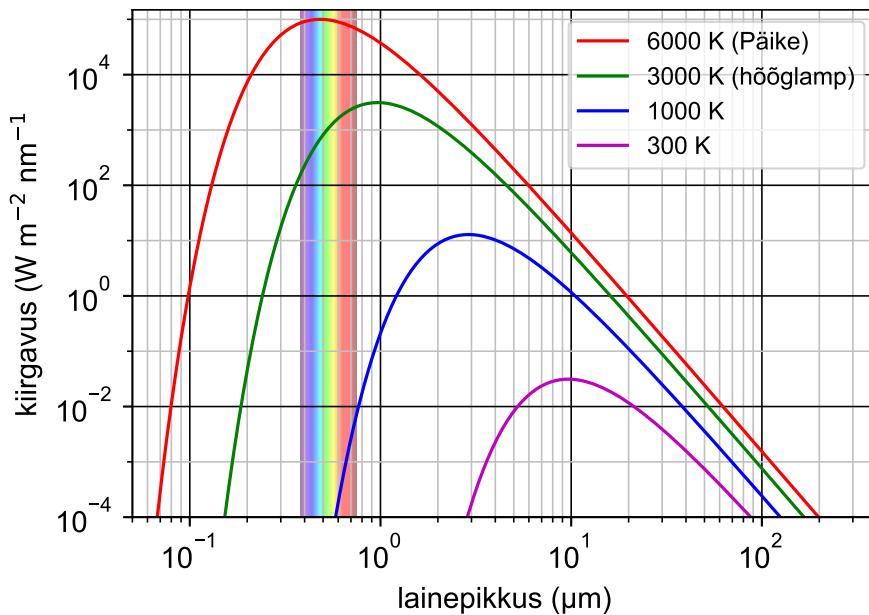
Kujutleme näiteks, et mitmesugused erinevad kehad on asetatud vaakumisse sulitud õönsuses, mille seinu hoitakse kindlal temperatuuril  $T$ . Seega kehad vahetavad omavahel ja õönsuse seintega energiat vaid soojuskiirguse vahendusel. Selgub, et mõne aja pärast kõik kehad õönsuses omandavad sama temperatuuri  $T$ . Kuna kõik kehad on erinevate omadustega (kiirgamise ja neelamise mõttes), siis ainus võimalus on, et kirgus õönsuses on kõikjal ühetaolist, universaalsete omadustega, mis on määratud vaid temperatuuriga  $T$ . Sel juhul öeldakse, et *kirgus on ainega tasakaalus* ja seega kirgust ennast võib iseloomustada samuti temperatuuriga  $T$ .

Konkreetse aine/pinna spektraalseid omadusi temperatuuril  $T$  võib iseloomustada tema spektraalse kiirgamisvõime ehk **kiirgavusega**  $M(\lambda)$  ja spektraalse neelamisvõi-

me ehk **neelavusega**  $a(\lambda)$ . Korruitis  $M(\lambda)d\lambda$  annab kirgusvõimsuse pindalaühiku kohta laineplikkuste vahemikus  $\lambda \dots \lambda + d\lambda$ . Neelavus  $a(\lambda)$  näitab aga seda, kui suure osa pinnale langevast monokromaatsetest kirgusest (laineplikkusega  $\lambda$ ) antud pind neelab. Seega  $0 \leq a(\lambda) \leq 1$ . Kui  $a(\lambda) \equiv 1$ , on tegu **absoluutsest musta** kehaga (midagi ei peegeldu tagasi). Kui  $a(\lambda) \equiv \text{Const} < 1$ , nimetatakse keha **halliks** (igal laineplikkusel peegeldub valgus ühtemoodi, seega mingit spetsiifilist värvitooni objektil ei ole).

Aine ja kirgus saavad tasakaalus olla vaid siis, kui iga pind neelab igal laineplikkusel täpselt samapalju kui ta kiirgab (vastasel korral ei saaks ilmselt tekkida sellist soojuskiirguse kaudu vahendatavat tasakaalu, kus iga keha saavutaks sama temperatuuri). Niisiis suhe  $M(\lambda)/a(\lambda)$  peab olema kõikide kehade jaoks ühesugune, universaalne funksioon (**Kirchoffi seadus**). Tähistame selle funksiooni  $f(\lambda)$ . Seega siis  $M(\lambda) = f(\lambda)a(\lambda)$ . Kui  $a(\lambda) \equiv 1$ , siis  $M(\lambda) = f(\lambda)$ , järelikult  $f(\lambda)$  pole midagi muud kui absoluutsest musta keha kiirgavus,  $a(\lambda)$  väljendab aga ühtlasi ka keha **suhitelist kiirgamisvõimet** (võrrelduna absoluutsest musta kehaga). Niisiis intensiivseima kirgusega antud temperatuuril on must (nt tahmatud) pind, millel  $a(\lambda) \approx 1$ ; seevastu hästipeegeldav (nt poleeritud metall-) pind kiirgab väga nõrgalt, sest  $a(\lambda) \approx 0$ .

Klassikaline füüsika võimaldab funksiooni  $f(\lambda)$  kuu leida ainult pikalainelisel piirjuhul. Funksiooni  $f(\lambda)$  täielikuks määramiseks on tarvis Plancki hüpoteesi kiirkuskantide olemasolust. Vastava analüüsiga tulemusena (vt lisa H) saadakse **Plancki**



Joonis 9.1. Absoluutsest musta keha kiurgusspekter ja selle sõltuvus temperatuurist (valem 9.1). Punktirjoon, mis ühendab spektrite maksimume, kirjeldab Wieni nihkeseadust.

**kiurgusseadus:**

$$f(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (9.1)$$

Selle funktsiooni graafik mitmesugustel temperatuuridel on kujutatud joonisel 9.1.

Plancki kiurgusseadusest järeltub kaks spetsiifilisemat seaduspärasust. Graafikult 9.1 on näha, et summaarne kiurgusvõimsus (st integreeritud üle spektri, aga endiselt pindalaühiku kohta) kasvab väga kiiresti temperatuuri tõustes. Vastav arvutus annab

$$\int_0^\infty f(\lambda) d\lambda = \sigma T^4, \quad \sigma \equiv \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}.$$

Seda nimetatakse **Stefan-Boltzmanni seaduseks**. Samuti näeme graafikult, et tem-

peratuuri tõustes spektri maksimum nihkub lühemate lainepekkuste poole:

$$\lambda_{\max} T = \text{Const} \approx 0,2014 \frac{hc}{k} \approx 2898 \mu\text{m K}$$

Seda seost nimetatakse **Wieni nihkeseaduseks**. Niisiis madalatel temperatuuridel (mõnisada kraadi) on hõõgumine vaevumärgatav ja on punaka tooniga. Temperatuuri tõstmisel soojuskiirguse intensiivsus kasvab ja kiirgav keha omandab alguses kollaka (hõõglamp), seejärel valge (Päike) ja lõpuks sinaka tooni (üle 7000 °C).<sup>29</sup> Toatemperatuurile vastav soojuskiirguse foon on valdavalt infrapunane ja väga nõrk.

## 9.2.2 Hõõglamp

Nähtavas ja lähedases infrapunases diapasoonis on parimaks soojuskiirguse allikaks osutunud volfram-sulamist hõõgniidi lamp. Seda võib vaadelda ligikaudu hallkeha kiirgurina; volframi suhteline kiirgamisvõime (võrreldes absoluutsest musta kehaga) on ~0,45. Volfram on oma kõrge sulamistemperatuuri ja madala aururõhu tõttu osutunud ka praktiliselt ainsaks sobilikuks hõõgniidimaterjaliks.

Hõõgniiti kuumutatakse elektrivooluga (Joule'i efekt) temperatuurini ~3000 K. Sellele temperatuurile vastab  $\lambda_{\max} \sim 1 \mu\text{m}$ , seetõttu hõõglambi spekter katab nähtava ja lähedase infrapunase piirkonna. Ultravioletses spektriosas on hõõglambi kiirgus võrdlemisi nõrk. Spektroskoopia seisukohalt on hõõglambi eelisteks võrreldes muude samas diapasoonis toimivate pideva spektriga valgusallikatega (nagu gaaslahenduslambid) odavus, ekspluatatsiooni lihtsus ja sile spekter, mis ei sisalda spektrijooni ega muid iseärasusi. Samas on vähegi võimsama lambi hõõgniit suhteliselt suur ja seda ei saa vaadelda punktvalgusallikana.

Tavalises hõõglambis ei ole hõõgniidi temperatuuri tõstmise otstarbekas, sest hõõgniidi intensiivistunud aurustumise tõttu väheneks oluliselt lambi tööiga. Hõõgniidi töoea pikendamiseks täldetakse hõõglamp mõnesuguse inertgaasiga (näiteks krüptoon), mis takistab volframi aatomite lendumist hõõgniidi pinnalt (nn **krüptoontlamp**).

<sup>29</sup>Wieni seadusest ei maksa teha ekslikku järedust nagu peaks hõõgkeha värvus vastama täpselt lainepekkusele  $\lambda_{\max}$ , sest viimane viitab vaid spektri maksimumi asukohale samas kui spekter tervikuna võib olla väga lai. Seega temperatuuril 5500 K ( $\lambda_{\max} \sim 530 \text{ nm}$ ) ei ole soojuskiirgus mitte roheline, vaid valge, sest spekter katab üsna ühtlaselt kogu nähtava diapasooni.

Veelgi suuremat edu on võimaldanud saavutada väheses koguses halogeeni (I, Br) lisamine täitegaasi (nn **halogeenlamp**). Halogeeni molekulid reageerivad aurustunud volframi aatomitega ja transpordivad need tagasi hõogniidini, kus tekkinud ühend kõrge temperatuuri käes laguneb. Sellisel viisil saavutatakse värvustemperatuuriks kuni 3300 K nii et lambi tööiga jäab aktsepteeritavaks. Halogenitsükkel väl dib ka kolvi sisepinna tuhmumist volframi ladestumise töttu.

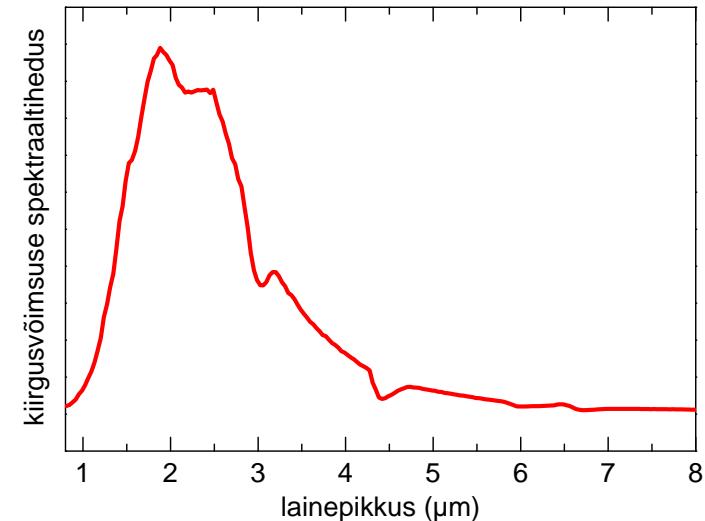
**ÜLESANNE 28.** Hinnake, kui suur on hõoglambi ( $T = 3000\text{K}$ ) kasutegur nähtava valguse produtseerimise suhtes lugedes nähtavaks spektraalpiirkonnaks  $400\dots750\text{ nm}$ .

**ÜLESANNE 29.** Kui suure intensiivsusega (vattides ja footonite arvus) monokromaatset (spektraallaiusega  $1\text{ nm}$ ) kiirgust  $600\text{ nm}$  ümbruses annab  $100\text{ W}$ -ne hõoglamp, mille töötemperatuur on  $3000\text{ K}$ ? See oleks siis intensiivsus, mille saaksime, kui õnnestuks selle lambi kogu kiirgus suunata läbi ideaalse monokromaatori, mille spektraalpilu on  $1\text{ nm}$ . *Vastus:*  $\sim35\text{ mW}$ ,  $\sim10^{17}\text{ footonit/s}$ .

### 9.2.3 Nernsti varras ja globar

Infrapunases diapasonis kasutatakse mitmesuguseid vardakujulisi hõögkehi, mida kuumutatakse elektrivooluga temperatuuride ni kuni  $2200\text{ K}$ . **Nernsti varras** koosneb mitmesuguste oksiidide segust ( $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Er}_2\text{O}_3+\text{ThO}_2$ ). Seevastu **globar** (nimetus tuleneb terminist *glow bar*) on valmistatud ränikarbiidist. Materjalide valiku määraavad kiirgusomadused infrapunases piirkonnas, vastupidavus kõrgatel temperatuuridel ja elektrijuhtivus (kuumutamine toimub endiselt elektrivooluga). Ränikarbiidil on erakordne vastupidavus oksüdeerumisele, seevastu Nernsti varda materjal juba koosnebki oksiidist ja ei saa õhu käes kaugemale oksüdeeruda. Selle töötu erinevalt tavalisest hõoglambist mõlemad nimetatud hõögkehad saavad opereerida otse õhukeskkonnas.

Kaasajal kasutatakse valdavalt globari, mis juhib elektrit juba toatemperatuuril ja seetõttu ei vaja eelkuumutamist. Joonistel 9.2 ja 9.3 on toodud näited mõlemale kiergusallikale spektritest.



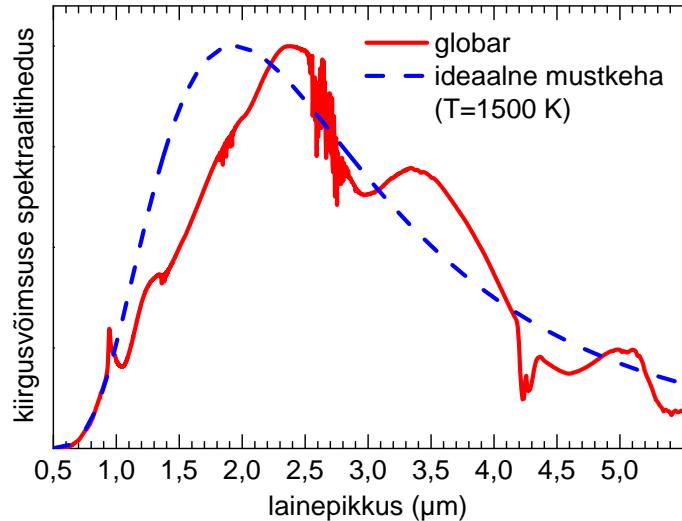
Joonis 9.2. Võimsuse spektraalne jaotus Nernsti varda ( $2200\text{ K}$ ) kiurguses.

## 9.3 Gaaslahenduslambid

Gaaslahenduslampides on kiirguse allikaks gaas (plasma), milles juhitakse läbi elektrivoolu. Selle kiirguse omadused sõltuvad gaasist ja eriti gaaslahenduse ise-loomust, seetõttu eksisteerib rida erinevate omadustega gaaslahenduslampe.

### 9.3.1 Spektraallambid

**Spektraallampides** on gaasi rõhk madal (mõned mm Hg) ja elektroni vaba tee suhteliselt pikk. Küllalt kõrge pinge ( $\sim10^2\dots10^3\text{ V}$ ) rakendamisel saavutab elektron kahe põrke vahel elektriväljas kiirendades piisava kineetilise energiaga atomi ioniseerimiseks viimasega kokku põrkudes. Sellise mehanismi toimel elektronide ja ioonide arv kasvab laviinina ja gaasis tekib **läbilöök**. Positiivsed ioonid lõövad katoodist välja elektrone ja tagavad sel viisil püsiva voolu läbi gaasi. Samas väligne vooluahel hoiab voolutugevuse võrdlemisi madala ( $\sim10\text{ mA}$ ), nii et gaas muutub ainult nõrgalt ioniseeritud plasmaks. Sellist gaaslahenduse vormi nimetatakse **huumlahenduseks**. Huumlahenduse iseärasuseks on see, et aatomid ja elektrongaas ei ole üksteisega termilises tasakaalus. Elektronide keskmine kineetiline energia on  $1\text{ eV}$  suurusjärgus



Joonis 9.3. Võimsuse spektraalne jaotus globari kiirguses ja selle võrdlus absoluutsest musta keha kiirgusega.

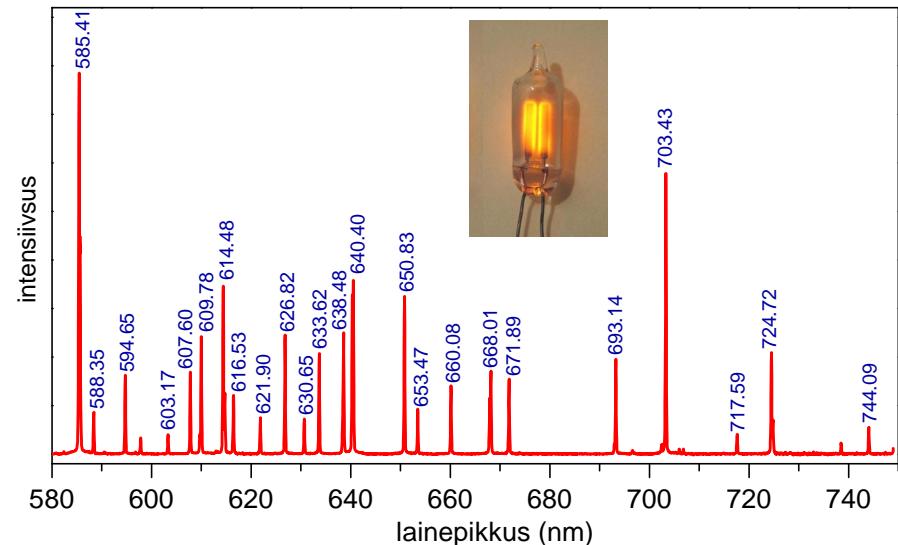
ja temperatuur seega  $10^4$  K suurusjärgus. Aatomid ja ioonid püsivad aga praktiliselt ümbruskeskkonna temperatuuril (300 K).

Pörgete käigus toimub ühtlasi aatomite ergastamine kõrgematele energiatasemetele. Siirdudes tagasi põhiolekusse, kiirgavad nad iseloomulike laine pikkustega spektrijooni. Tänu madalale röhule ja temperatuurile on nii Doppleri kui ka põrkelaienemine väikesed (vt ptk 5) ja spektrijooned on kitsad. Selliseid jooni võib kasutada laine pikkuste absoluutse etalonina spektraalriistade kalibreerimisel. Spektraallampides kasutatakse põhiliselt metalliaure (Hg, Na, Cd, ...) ning väärисgaase (Ne, Ar, He).

Laialdaselt kasutatav lihtne kiirgusalikas spektrijoonte saamiseks punases spektrosas on neonlamp (joon. 9.4). Sarnast valgusalikat kasutatakse muuseas ka reklaamtuledes, pingendikaatorites jm.

### 9.3.2 Kõrgröhulambid

**Kõrgröhulampides** on gaas reeglina kõrgel röhul (vahemikus 10...100 at) ja temperatuuril (~6000 K) tugevalt ioniseeritud plasmana, millest juhitakse läbi üsna tuge-



Joonis 9.4. Neonlambi spekter (spektrijoonte intensiivsuste vahekord võib sõltuda konkreetse lambi töörežiimist).

vat voolu (>10 A). Seejuures elektroodidele rakendatud pingi on suhteliselt väike (~10 V). Erinevalt huumlahendusest on ioonid ja elektrongaas termilises tasakaalus. Elektronide emissioon katoodist on valdavalt termiline. Sellist gaaslahenduse vormi nimetatakse **kaarlahenduseks**.

Kõrgröhulambi spekter koosneb pidevast foonist, mille peal paiknevad tugevalt lainenud spektrijooned (joon. 9.5). Pideval foonil on kaks põhjust, mõlemad seotud vabade elektronide olemasoluga plasmas. Esiteks leiab aset ioonide ja vabade elektronide rekombinatsioon. Energiatasemete skeemil (joon. 9.6) väljendab seda protsessi elektroni siire vabast olekust seotud seisundisse. Erinevalt seotud elektronidest võib aga vaba elektron omada mistahes energiat ja rekombinatsioonikiirguse spekter on seega pidev. Teiseks, ioonidega kokkupõrgates muudavad elektronid oma liikumisolekut. Kineetilise energia muutus kiiratakse footoni näol. Klassikalise füüsika terminoloogias liiguavad elektronid põrke hetkel hästi suure kiirendusega ja kiirgavad selle käigus intensiivselt elektromagnetlaineid. Kui gaasi tihedust veelgi suurendada, valguvad ka diskreetsed spektrijooned laiali ja hakkavad kattuma ning spekter hakkab sarnanema mustkeha kiirguri spektrile.

Tüüpiline körgröhulamp koosneb kvartskolbi suletud kahest volfram-elektroodist, mis asuvad teineteisest kuni mõne mm kaugusele. Katood on suhteliselt terava tipuga, mis soodustab elektronide emissiooni ja vormib elektrilahenduse kuju. Anood seestast on suhteliselt suure pinnaga, et paremini hajutada elektronide põrgetel tekkivat soojust. Suurem osa valgust genereeritakse tillukeses plasmatombus katoodi läheosal, seetõttu selline lamp toimib peaaegu kui punktvalgusallikas (kiirgus on hästi suunatav, fokuseeritav jne). Kvartskolvi kasutamine on ühelt poolt vajalik mehaanilise ja termilise stabiilsuse huvides, teiselt poolt võimaldab ka sügava UV kiirguse väljapääsu. Nn osoonivabades lampides kasutatakse sellist kvartsklaasi, mis neelab sügavamat UV kiirgust ( $<220\text{ nm}$ ) vähendamaks osooni tekkimist (ja ruumi ventileerimise vajadust).

Körgröhulampides kasutatakse valdavalt ksenooni ja elavhöbedat. Ksenoonlambi spekter on valdavalt sile ja seetõttu sobiv rakendusteks, kus vajatakse pidevalt timmitava lainepeikkusega kiirgust, mida saadakse valge kiirguse monokromatiseerimisel. Elavhöbedat sisaldava lambi spektris on aga rida intensiivseid spektrijooni, mida kasutatakse mõnikord intensiivse monokromaatse kiirguse allikaina (eriti UV piirkonnas, kus laserid on haruldased) Selleks suunatakse lambi kiirgus läbi kitsa ribapääsfiltri, mis valib välja sobiva spektrijoone ja summutab ülejäänud kiirguse.

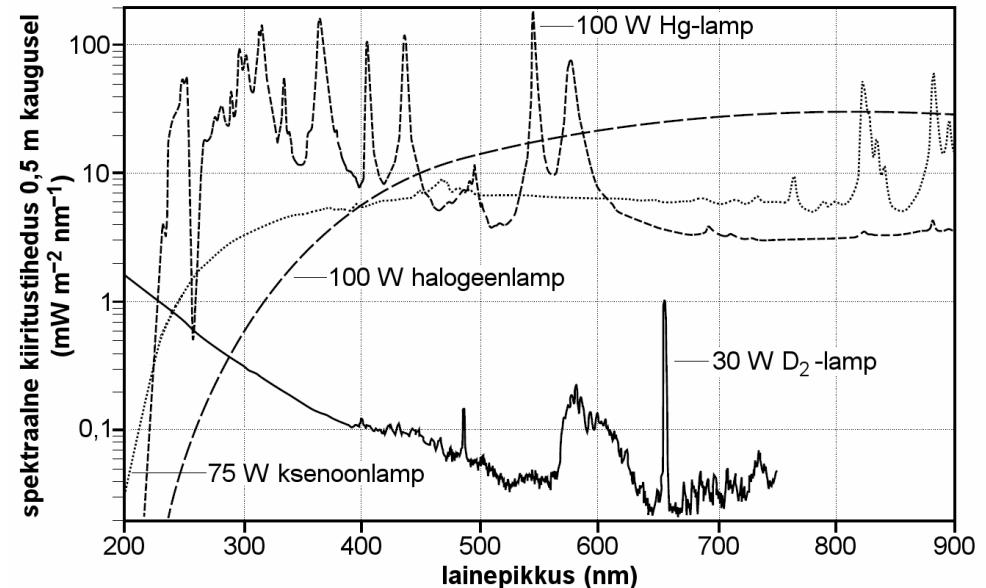
Körgröhulampe hoitakse alati kaitsvas ümbrisest ja nendega opereerides kantakse kaitseprille juhuks kui lamp peaks purunema.

**ÜLESANNE 30.** Heledaim piirkond ksenoonlambi elektrilahenduses on läbimõõduga suurusjärgus 1 mm ja temperatuur selles on  $\sim 6000\text{ K}$ . Hinnake sellise lambi summaarse kiirgusvõimsuse spektraalset tihedust spektri maksimumi ümbruses. *Vastus:*  $\sim 0,3\text{ W nm}^{-1}$ .

### 9.3.3 Vesinik- ja deuteeriumlamp

Kasulik kiirgusallikas UV piirkonnas on vesiniklamp. Selles lambis leiab aset kaarlahendus vesinikus ( $\text{H}_2$ ) madalal rõhul. Deuteerium ( $\text{D}_2$ ) annab mõnevõrra intensiivsemat kiirgust, mistõttu seda kasutatakse sagedamini. Spektraalselt lai kiirgusspekter (joon. 9.5) tuleneb vibratsioonüleminekustest vesinikumolekulis (joon. 9.7).

Deuteeriumlambi kiirguse olulisim piirkond on  $180\dots 400\text{ nm}$ , kus spekter on võrdlemisi sile ja kasvab lühemate lainepeikkuste poole. Seetõttu kasutatakse deutee-



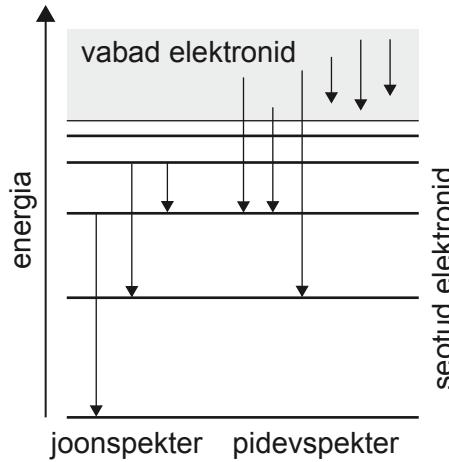
Joonis 9.5. Näiteid körgröhulampide spektritest [16]. Võrdluseks on toodud ka hõõglambi spekter.

riumlampi sageli spektrofotomeetrites UV-kiirguse allikana, mis kombinatsioonis halogenlambiga võimaldab katta kogu optilise diapasooni pideva spektriga (joon. 9.5). Kalibreeritud deuteeriumlamp on kasulik ka spektraalseadmete tundlikkuse määramiseks UV-piirkonnas.

Töötamise ajal hoitakse ka deuteeriumlampi valgustpidavas kestas, kuna intensiivne UV kiirgus on silmadele kahjulik.

### 9.4 Valgusdioodid

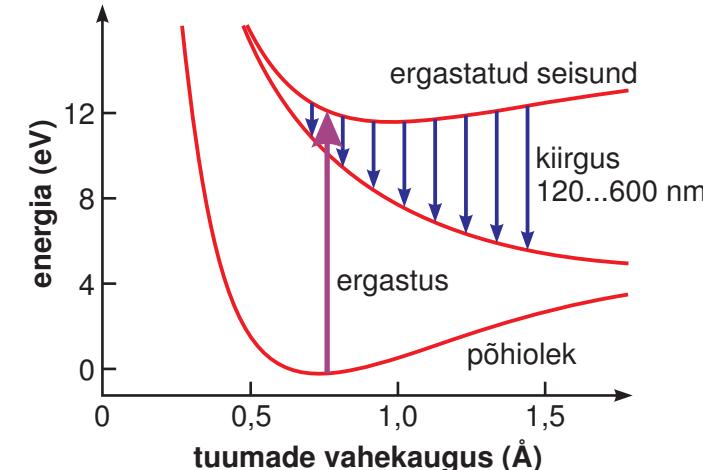
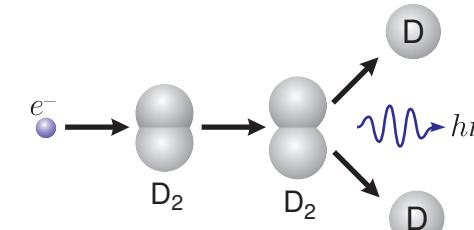
Valgusdiood on pooljuhtseadis, kus kiirgus tekib elektriliselt ergastatud laengukandjate rekombineerumisel pooljuhis. Pooljuhid on teatavasti sellised ained, kus keelutsoonli laius on mõne eV suurusjärgus. Pooljuhtide eripära ja rakendused tulenevad sellest, et nende elektrilised ja optilised omadused on väga tugevasti mõjutatavad hästi vähesse koguse lisanditega, mille aatomeis on kas veidi vähem või veidi rohkem



Joonis 9.6. Joon- ja pidevspektri tekkimise mehhanism gaaslahenduslampides.

valentselektrone kui põhiaine aatomites. Puhta pooljuhi elektrijuhtivus on suhteliselt väike ja määratud sellega, kuipalju ergastatakse elektrone termiliste fluktuatsioonide poolt valentstsoonist juhtivustsoonni (toatemperatuuril on vönkekvandi karakterne energia  $kT \approx 25 \text{ meV}$ , seevastu pooljuhi keelutsoonni laius on suurusjärgus 1 eV). Elementaarsed pooljuhid on neljavalentsed elemendid (Si, Ge, ...), kus iga aatom loovutab oma neli valentselektroni nelja sideme moodustamiseks naaberaatomitega (joon. 9.8). Kui sellises kristallis üks põhiaine aatom asendada 5-valentse elemendi-ga (nt fosfor), siis selle lisandiaatomi viies elektron muutub "üleliigseks" ja jäab oma aatomiga suhteliselt nõrgalt seotuks. Soojusvõnkumiste toimel muutub see elektron kergesti vabaks ehk juhtivuselektroniks (protsess 2 joonisel 9.8). 5-valentne lisand on seega **elektronide doonor**. Sellisel viisil legeeritud pooljuhti nimetatakse **n-tüüpi pooljuhiks**, selle juhtivusomadused on määratud elektronidega, mis on **enamuslaengukandjateks**. Kui aga viia pooljuhi kristalli 3-valentne lisand (nt boor), jäab nelja sideme moodustamisel üks elektron puudu. See võidakse haarata naaberaatomilt (protsess 3), mis omakorda võib haarata vakantsele kohale elektroni enda naabrilt jne. Seega elektroni vakants hakkab mööda kristalli liikuma, käitudes nagu positiivse laenguga osake. Nagu jaotises 8.4 selgus, nimetatakse sellist kvaasiosakest **auguks**. Lisandit, mis seob endaga täiendava elektroni, nimetatakse **aktseptoriks**. Aktseptoritega legeeritud pooljuhi nimetatakse **p-tüüpi pooljuhiks**, enamuslaengukandjateks on seal augud.

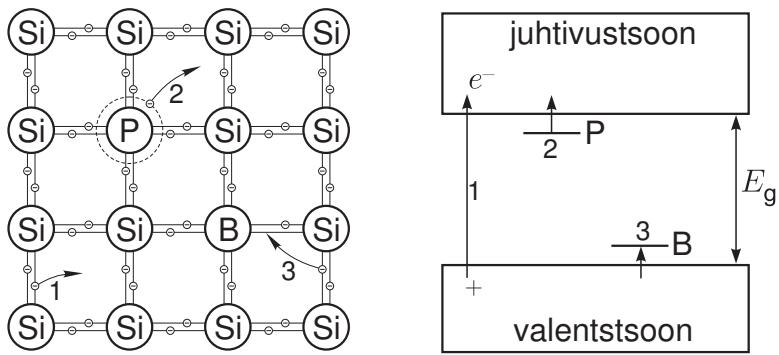
Enamus pooljuhtseadiseid (dioodid, transistorid jms) põhinevad nn. **p-n siirdel**, mis



Joonis 9.7. Kiirguse tekkimine deuteeriumlambis.

moodustub p- ja n-tüüpi pooljuhi kontaktpiirkonnas (joon. 9.9). Alguses toimub enamuslaengukandjate massiline difusioon läbi p-n siirde ja teisel pool p-n siiret rekombineerumine vastasmärgiliste laengukandjatega. Laengu selline ümberpaiknemine tingib ruumlaenguga kihि moodustumise, mis tekitab omakorda potentsiaalbarjääri, mis lõpuks tasakaalustab enamuslaengukandjate ümberpaiknemise.<sup>30</sup> Välise pingi rakendamisega saab selle potentsiaalbarjääri kõrgust kontrollida. p-n siirde päripingestamisel barjääri alaneb ning tekib püsiv vool läbi siirde. Üksteisele vastu suunduvad elektronid ja augud rekombineeruvad. Otsese siirdega pooljuhtides tekib rekombinatsiooni tulemusena suure töenäosusega valguskvant. Valgusdioodi kiirgus kujutab seega endast elektroluminestsentsi. Valguskvandi energia on ligikaudu

<sup>30</sup>Olgu märgitud, et dioodi (metallist) väljundklemmidel see sisemine siirdepinge ei avaldu, kuna on komponeeritud metalli-pooljuhi kontaktidel moodustuvate siirdepingete poolt.



Joonis 9.8. Pooljuhi legeerimise tõlgendus keemiliste sidemetega kaudu ja tsooniskeemis. Fosfor on ränis elektroni doonoriks, boor aga aktseptoriks.

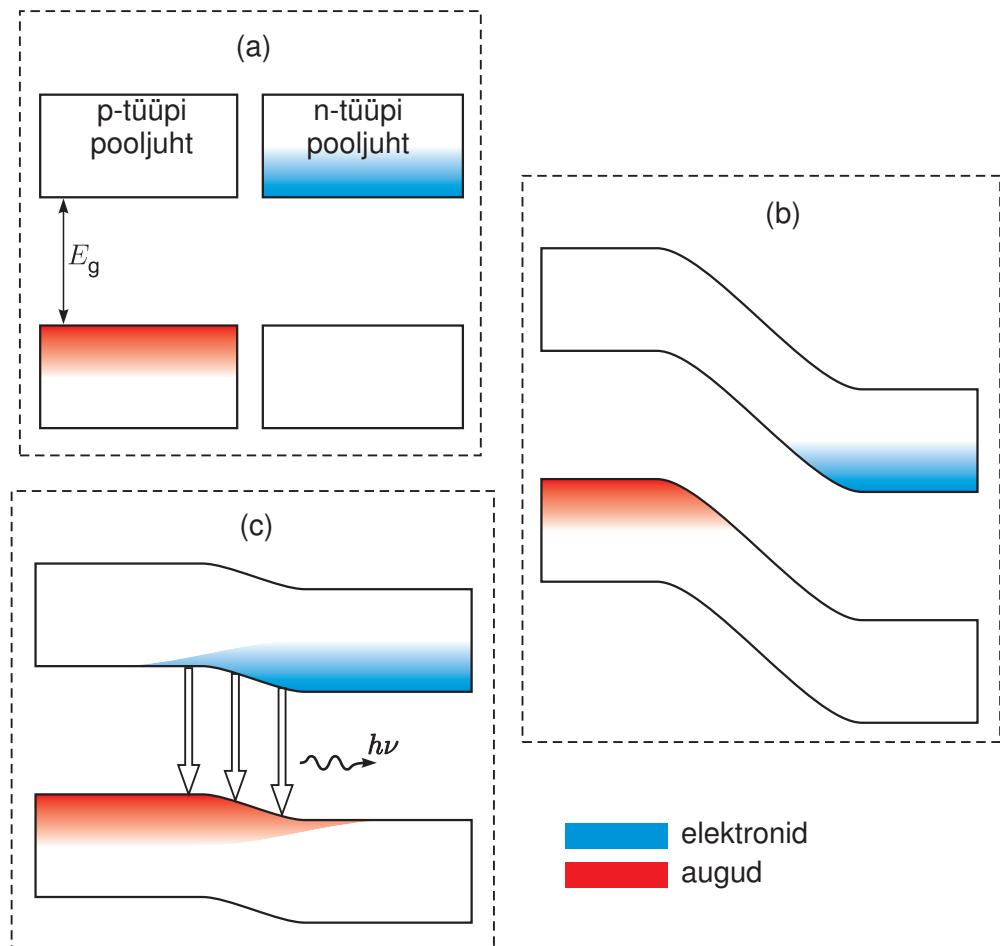
võrdne keelutsooni laiusega  $E_g$ , sest elektronid on relakseerunud juhtivustsooni põhja juurde, augud aga valentstsooni lae juurde. Kuna aga laengukandjad võivad termiliselt asustada ka kõrgemaid energiatasemeid, siis dioodi spektri laius on vähemalt mõne  $kT$  suurusjärgus. Kaudse siirdega pooljuhtides on kiirgusliku rekombinatsiooni tõenäosus väike, kuid sageli on võimalik sellise pooljuhi kiirguslikku kvantsaagist suurendada legeerides teda sobiliku lisandiga.

Näiteid valgusdioodide spektritest on toodud joonisel 9.10. Nagu näha, on kiirguse spektraallaius tüüpiliselt 20...30 nm, mis võib olla piisav valgusdioodi kasutamiseks lihtsamates spektroskoopilistes mõõtmistes ligilähedaselt monokromaatse kiirguse allikana. Samas võib siiski tarvilik olla valgusdioodi (ja ka laserdiode) kiirguse "puhastamine" sobiva ribapääsfiltri abil.

Erinevate pooljuhtühendite (nt GaAs ja GaP) segamisel on võimalik tekitada **tahkeid lahuseid**, mille keelutsooni laius on koostisega timmitav. See lubab valgusdioodidega pidevalt katta kogu nähtava ja infrapunase piirkonna (joon. 9.11).

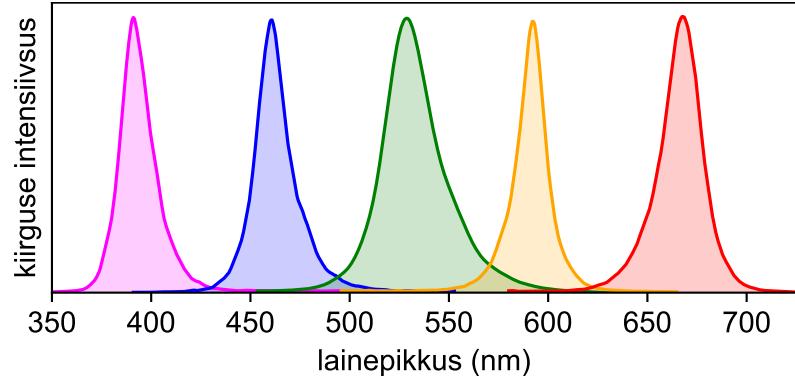
## 9.5 Sünkrotron

**Sünkrotroniks** nimetatakse teatavat tüüpi osakestekiirendit, kus laetud osakesi (elektronid, prootonid või ionid) hoitakse sobivalt valitud magnetväljaga püsival trajektooril. Sünkroonselt osakeste energia kasvuga suurendatakse ka magnetvälja

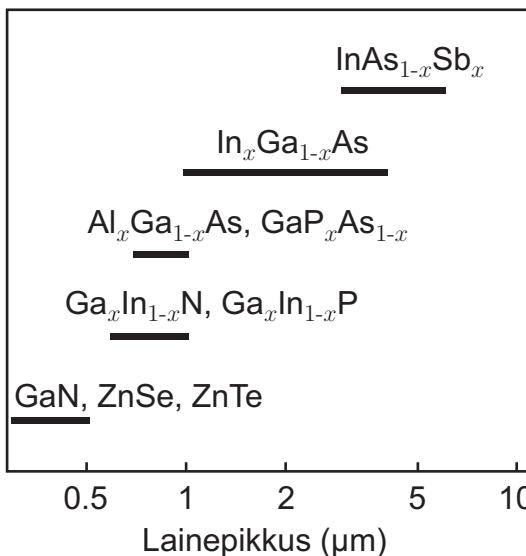


Joonis 9.9. (a) Elektronide ja aukude jaotus p- ja n-tüüpiga pooljuhtides enne kontakti viimist. (b) p-n siire pingestamata ja (c) päripingestatud olekus.

tugevust ja kiirendava elektrivälja sagedust (sellest ka seadme nimetus). Kuivõrd ringorbiidil liikuvad laetud osakesed liiguval paratamatult kiirendusega (tsentripeetaalkiirendusega), siis nad emiteerivad teatava hulga elektromagnetkiirgust. Algselt ehitati sünkrotrone osakestefüüsika eesmärke silmas pidades, kus könealune kiirgus on lihtsalt tarbetu energiakadu. Hiljem leidis **sünkrotronkiirgus** rakendusi mitmetes valdkondades (nagu tahkisefüüsika). On ehitatud hulk kiirendeid, mille puhul



Joonis 9.10. Näiteid valgusdiodide kiirgusspektritest.



Joonis 9.11. Erinevate pooljuhtmaterjalide baasil valmistatud valgusdiodide (ja pooljuhtlaserite) tööpiirkonnad.

sünkrotronkiirguse saamine ongi omaette eesmärk. Selleks kiirendatakse peamiselt kergeid elektrone/positrone, kuna nende kiirendamine suurte kiirusteni on kõige lihtsam.

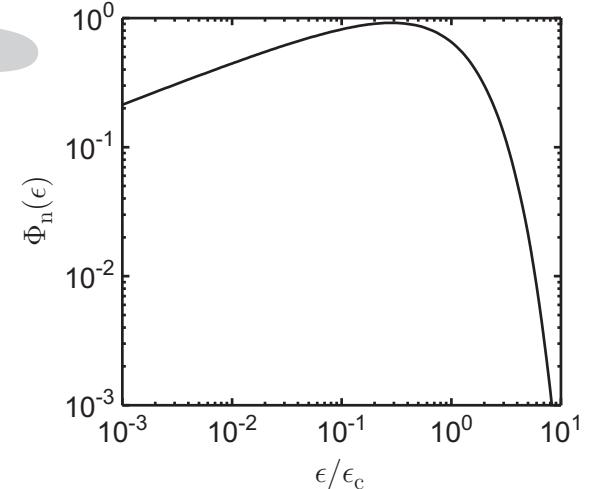
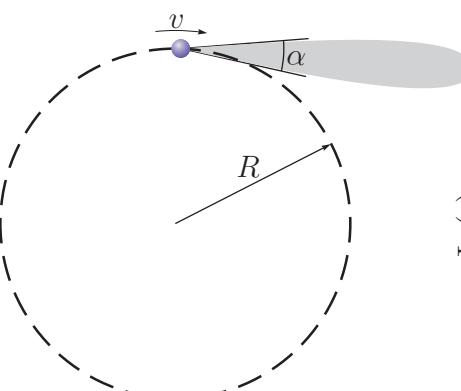
Mitterelativistlike kiiruste puhul kiirgab elektron kaunis hajutatult kõigis suundades. Vaatleja tajub siinuseiselt ostsilleerivat elektrivälja, järelkult kiirguse spektris on tähdeldatav üksainus sagedus. Seevastu ultrarelativistlike kiiruste ( $\nu \sim c$ ) korral on osakese kiirgus suunatud üpris teravalt piki trajektoori puutujat (risti kiirendusega)

koonusesse tipunurgaga  $\alpha \sim 1/\gamma$ , kus  $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ . Sellise kiirguse spekter on küllaltki avar ulatudes infrapunasest kuni kauge röntgenkiirguseni (kuni mõne-kümnetuhande eV-ni). Valdavalt kasutatakse sünkrotoni siiski just ultraviolett- ja röntgendiapasoonides kuna seal puuvad konkureerivad (võrreldava heledusega) valgusallikad.

Sünkrotronkiirguse spektri kirjeldamisel on mugav defineerida karakterne footoni energia

$$\epsilon_c = \frac{3\hbar\gamma^3 c}{2R},$$

kus  $R$  on elektroni trajektoori raadius. Pool kiirgusvõimsusest emiteeritakse  $\epsilon_c$ -st väiksema energiaga footonite näol, ülejäänu aga suurema energiaga footonite. Spektri kuju on toodud joonisel 9.12. Spektri maksimum asub ligikaudu  $0,29\epsilon_c$  juures.

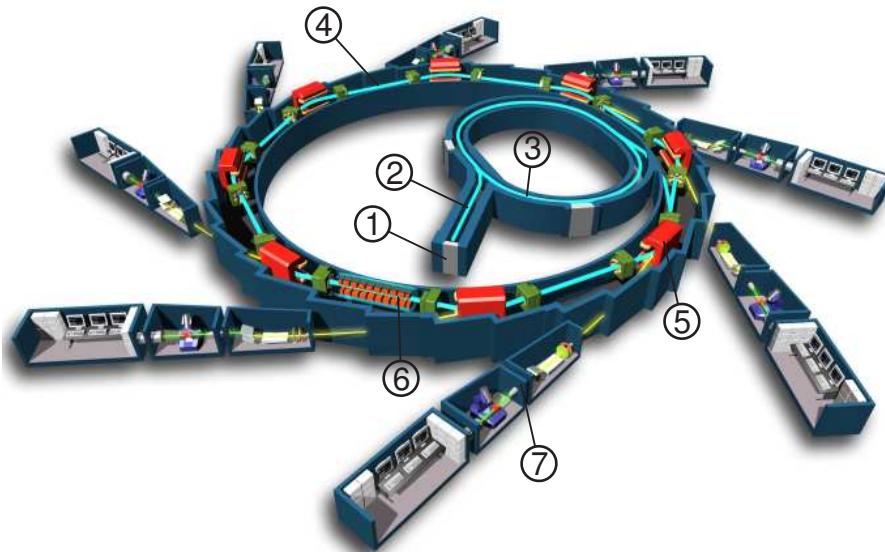


Joonis 9.12. Sünkrotronkiirguse suunadiagramm ja spekter.

Tüüpilise sünkrotronkiirgusallika skeem on kujutatud joonisel 9.13. Elektronkahurist pärinev elektronide kimp suunatakse lineaarkiirendisse, kus elektron saavutab energia suurusjärgus  $10^2$  MeV. Lineaarkiirendile järgneb kiirendusring, kus elektronid kiirendatakse lõppenergiani (suurusjärgus 1 GeV) ja suunatakse seejärel kogujaringi, kus toimub elektronide paketi pikemaajalisem tsirkuleerimine (mitmeid tunde). Kogujaring (mille diameeter võib suurtel sünkrotronkiirgusallikatel ulatuda üle

100 m) koosneb tükati sirgetest lõikudest, mis on ühendatud kallutusmagnetitega. Elektroni trajektoori köverdumine kallutusmagnetites kutsubki esile kiurguse. Kiirguse tekitajaiks võivad olla ka sirgetele lõikudele paigutatud rivimagnetseadmed, kus kiirgust tingib elektronide liikumine ostslilleerival trajektooril. Seda laadi seadmete abil saab kogujaringi lühikestel lõikudel esile kutsuda võrdlemisi intensiivse, suunatud kiurguse, mida saab juba kasutada eksperimentis. Kiirgusena kaotatud energia kompenseeritakse raadiosagedusliku elektriväljaga. Kogujaringiga on ühendatud rida kiirekanaleid, mis funktsioneerivad sõltumatute laboritena, milles on vajalik aparatuur siseneva sünkrotronkiirguse monokromatiserimiseks ja saadud kiirgusega spetsiifiliste eksperimentide teostamiseks.

Kuna osakesed liiguvalt sünkrotronis pakettidena, siis kiirgus saabub kiirekanalisse impulssidena. Nende kestus on tüüpiliselt 100 ps suurusjärgus, kordusintervall võib aga jäda vahemikku 1 ns...1 μs sõltuvana pakettide arvust ja kogujaringi pikkusest. Vastavates ajamastaapides saab teostada aeglahutusega spektraaluuringuid.



Joonis 9.13. Sünkrotronkiirgusratjatise üldine skeem: (1) elektronkahur, (2) lineaarkiirendi, (3) kiirendusring, (4) kogujaring, (5) kallutusmagnet, (6) rivimagnetseade, (7) kiirekanal.

## 10 LASERID

### 10.1 Stimuleeritud kiirgus, pöördhõive ja valguse võimendamine

Laseri toimimise seisukohalt võtmetähtsusega on **stimuleeritud kiirgus** (jaotis 6.3.1), mis võimaldab valgust võimendada. Selle protsessi matemaatiliseks kirjeldamiseks lähtume neeldumisristlõike mõistest (jaotis 3.3). Kuna stimuleeritud kiirgamine ja neeldumine on võrdtöenäosed, siis stimuleeritud kiirgamise ristlõige on võrdne neeldumisristlõikega. Seega neeldumiskoeffitsiendi avaldist (Beeri seadust 3.2) tuleb veidi üldistada:

$$\alpha = \sigma(N_1 - N_2), \quad (10.1)$$

kus  $N_1$  on põhiseisundis viibivate aatomite arv ning  $N_2$  on ergastatud seisundisse viitud aatomite arv. Tavaolukorras (sh termilise tasakaalu tingimustes) enamus aatomeid viibavad põhiolekus ( $N_2 \ll N_1$ ), järelikult stimuleeritud kiirguse osakaal on tühine ja ülekaalus on valguse sumbumine neeldumise töttu. Kui õnnestub mingi mehhanismiga saavutada **pöördhõive** ehk  $N_2 > N_1$ , siis stimuleeritud kiirgus ületab neeldumist ja  $\alpha < 0$ . Sel juhul suurust  $\gamma = -\alpha$  on sobilik nimetada **võimendusteguriks**:

$$I(x) = I_0 e^{\gamma t}.$$

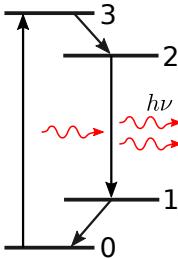
Valem 10.1 ei võta tegelikult arvesse asjaolu, et alumise ja ülemise nivoo kõduvused e statistilised kaalud ( $g_1, g_2$ ) võivad erineda. Üldisemalt tuleks kirjutada

$$\alpha = \sigma \left( N_1 - \frac{g_2}{g_1} N_2 \right).$$

### 10.2 Laseri tööpõhimõte

Laser on seade, kus toimub valguse võimendumine stimuleeritud kiirguse kaudu.<sup>31</sup> Laserprotsessi algatavad need spontaanse kiirguse footonid, mis juhtuvad kiirguma

<sup>31</sup> LASER=Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation.



Joonis 10.1. Töötsükkel neljanivoolises laserisüsteemis.

“õiges suunas” ja “õige sagedusega”. Laserit võib vaadelda kui valgusvõimendit, mis läheb genereerima tänu positiivsele tagasisidele (vt lisa J).

Laser koosneb kolmest komponendist: aktiivainest, ergastist ja resonaatorist.

**Aktiivaine** on keskkond, kus toimub valguse võimendumine pöördhöive tekitamise tulemusena. Ideaaljuhul võiks aktiivaine realiseerida joonisel 10.1 kujutatud neljanivoolise süsteemi. Siin energiatase 0 vastab põhiolekule, nivoode 1 ja 2 vahel hakkab toimuma laseri generatsioon, ning aktiivaine ergastamine toimub nivoole 3. Selleks, et nimetatud skeem töötaks efektiivselt (st saavutatakse kergesti pöördhöive tase- mete 1 ja 2 vahel), peavad olema rahuldatud järgmised nõuded:

- I Ainet on võimalik efektiivselt ergastada seisundisse 3 (valgusega kiiritamisega, gaaslahendusega vms). Seisund 3 võiks näiteks tähistada mitmete lähestikku asetsevate nivoode kompleksi, mis neelab ergastavat kiirust efektiivselt.
- II Seisundilt 3 toimub kiire relaksatsioon tasemele 2.
- III Seisund 2 on metastabiilne, st elektronid jäavad suhteliselt pikemaks ajaks püsima sellesse seisundisse, mistõttu on suurem töenäosus, et nad ei relakseeru tasemele 1 spontaanselt vaid stimuleeritud kiirgusakti tulemusena.
- IV Seisund 1 relakseerub kiiresti põhiolekuisse 0, nii et elimineeritakse needumisakti  $1 \rightarrow 2$  võimalus.

**Ergasti** e. **pump** on seade, mis mõnesuguse protsessi abil (elektrivool, kiirgus, gaaslahendus, keemiline reaktsioon) tekib ja hoiab aktiivaines ülal pöördhöivet.

**Resonaator** on mõnesuguse kuju ja suurusega peegeldav õönsus, mille ülesandeks on suurendada võimendustee efektiivset pikkust ning tekitada vähestel diskreetsetel resonantsagedustel positiivne tagasiside. Lihtsaima resonaatori moodustavad

kaks tasaparalleelset peeglit. Nagu näidatakse lisas J, on sellisel juhul resonantsitingimuseks, et peeglite vaheline mahuks täisarv poollaine pikkusi

$$m \frac{\lambda}{2} = nL,$$

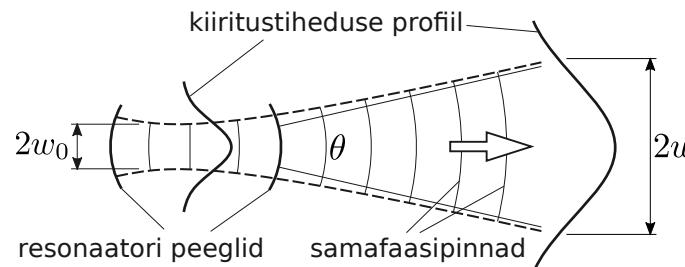
kus  $L$  on peeglitevaheline kaugus ja  $n$  on keskkonna murdumisnäitaja. Üldiselt võib laserisirde võimendusribasse mahtuda mitu resonantsi. Sel juhul, ilma täiendavaid meetmeid tarvitusele võtmata, läheb laser genereerima korraga mitmel lähestikusel sagedusel. Mitmed laserikiirguse unikaalsed omadused avalduvad aga alles siis kui laser töötab üksikus moodis.

### 10.3 Laserkiirguse omadused

Üksikus moodis ostsilleeriva laseri kiire ruumilise struktuuri leidmiseks tuleb lahendada lainevörrand, rakendades resonaatori kujuga fikseeritud ääretingimusi. Kõige lihtsam ja kasulikum on nn **Gaussi kiir**, mis vastab laseri ostsillatsioonile üksikus piki-moodis kahest sfäärilisest (piirjuhul tasapinnalisest) peeglist koosnevas resonaatoris (joon. 10.2). Gaussi kiire mistahes ristlõikes kiirustihedus läheneb teljest eemaldumisel sujuvalt nullile vastavalt Gaussi funktsioonile  $I(r) = (2P/\pi w^2)e^{-2r^2/w^2}$ , kus  $P$  on laserkiire koguvõimsus ja  $w$  on kiire karakterne raadius. Eemaldumisel kiire teljest kaugusele  $w$  ilmselt kiirustihedus kahaneb  $e^2$  korda, seetõttu suurust  $w$  nimetatakse kiire  $1/e^2$  raadiuseks. Teatavas ruumipunktis (kiire vöökohas) omab  $w$  vähimat väärust  $w_0$ . Gaussi kiire geomeetria on täielikult määratud parameetritega  $\lambda$  ja  $w_0$ .

Asümptootiliselt  $w$  kasvab lineaarselt kaugusega vöökohast, nii et laserkiirt võib iseloomustada **lahknevusnurgaga**  $\theta$ . Laserkiirt võib pidada hästi **suunatuks** e. **kollimeerituks**, sest kiire lahknevusnurk on reeglina väga väike. Valguse laineolemus ei võimalda siiski realiseerida rangelt kollimeeritud kiirt, difraktsioonist tingituna on kiire lahknevusnurk seda suurem, mida peenem on kiir:  $\theta = 2\lambda/(\pi w_0)$ . Gaas- ja tahkislaserite puhul tüüpiliselt  $w_0 \sim 1 \text{ mm}$  ja  $\theta \sim 10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ rad}$ .

Asjaolu, et laine faas Gaussi kiire ristlõike ulatuses on täpselt fikseeritud, on näide heast **ruumilisest koherentsusest**. Viimane tingib muuhulgas ka hea **fokuseeritavuse**, mis on piiratud ainult difraktsiooniga. Laserkiire lahknevusnurgaga  $\theta$  saab läätse



Joonis 10.2. Gaussi kiir.

(fookuskaugus  $f$ ) abil fokuseerida täpiks diameetriga  $\theta f$ .<sup>32</sup>

Järgmine laserkiirust iseloomustav aspekt on kõrge **monokromaatsus**. Fundamentaalse piiri laserkiiruse spektraallaiusele seab spontaanne kiirgus, mis konkureerib stimuleeritud kiirusega. Praktilise piiri seavad aga resonaatori ning laserkeskkonna akustilised jm fluktuatsioonid. Gaaslaseri kiiruse spektraallaius on tüüpiliselt  $10^{-3}$  nm suurusjärgus.

Monokromaatsus on omakorda seotud **ajalise koherentsusega**. Nagu spektrijoonte laienemist käsitledes selgus, on tasalaine **koherentsiaeg**  $\tau_c$  (st karakterne ajavahemik, mille vältel valgusvälja võnkumist võib lugeda siinuseks) ja spektraallaius  $\Delta\omega$  pöördvõrdelises seoses:  $\tau_c \sim 1/\Delta\omega$ . Vastavalt **koherentsipikkus** (so ruumiline ulatus piki kiirt, mille jooksul laine kuju võib lugeda siinuseks)  $L_c = c\tau_c$ .

Juhime tähelepanu, et koherentsipikkus on seotud ajalise, mitte ruumilise koherentsusega. Ajaline ja ruumiline koherentsus on kiiruse sõltumatud omadused. Kui näiteks valge valguse teele asetada hästi väike apertuur, siis apertuurist väljub (tugeva difraktsiooni töttu) praktiliselt keralaine — on tekkinud kõrge ruumiline koherentsus, kuigi ajaline koherentsus puudub peaegu täielikult.

Laserkiir on enamasti **lineaarselt polariseeritud**. Polarisatsioonitasand on sageli resonaatoriga määratud (nt kui resonaator sisaldab Brewsteri nurga all olevat akent).

Impulsslaserite puhul on saavutatavad kõrged **hetkvõimsused** lühikeste impulsside näol. Võttes tüüpilise laseri jaoks energia impulsis 1 mJ, impulsi kestuse 10 ns,

<sup>32</sup>Siit ei maksa järelidata, et laserkiirt saab fokuseerida kuitahes väikeseks täpiks, kui  $f \rightarrow 0$ . Toodud valem kehtib paraksiaalses lähenduses ideaalse optika korral. Kuitahes tugeva läätsega ei saa kiirust koondada oluliselt väiksemasse ruumipiirkonda kui on kiiruse lainepekkus. Näiteks mikroskoobi objektiiviga õnnestub kiir koondada täpiks diameetriga  $\sim \lambda/NA$ , kus NA on objektiivi apertuurarv.

saame hetkvõimsuse 100 kW. Sellise võimsusega kiirt fokuseerides võib kergesti näiteks aine pinnalt välja lüüa aatomeid, mida ei oleks võimalik teostada samasugust keskmist võimsust omava pideva laseriga (100 Hz kordussageduse juures oleks keskmise võimsus kõigest 0,1 W).

**ÜLESANNE 31.** Laseri lainepekkus on 532 nm, kiiruse võimsus 500 mW ja kiire  $1/e^2$  raadius 1 mm. Kui suur on kiirustiheduse maksimaalne väärthus 100 m kaugusel?

**ÜLESANNE 32.** Kui suur on hetkeline kiirustihedus, mis saavutatakse impulsslaseri kiiruse (lainepekkus 355 nm, kiire diameeter 0,8 mm, impulsi energia 50 mJ, impulsi kestus 5 ns) fokuseerimisel läätsega, mille fookuskaugus on 100 mm? Kas sellest piisaks läbilöögi tekitamiseks õhus, arvestades et optilistel sagedustel on selleks tarvilik elektrivälja tugevus suurusjärgus  $10^7$  V/cm?

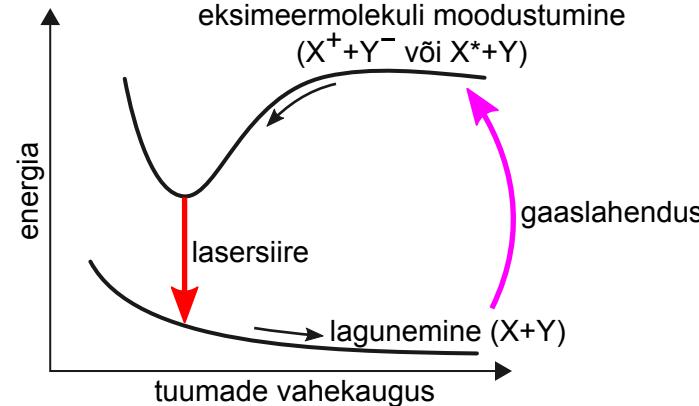
## 10.4 Laserite tüübidi

Lasereid võib liigitada mitmeti.

**Töörežiimi järgi.** **Alalislaserites** on generatsioon pidev. Seevastu **impulsslaserites** genereeritakse kiirust lühikeseid impulsside kaupa. Tüüpiliselt on impulsi pikkus 10 ns suurusjärgus, aga eksisteerib ka lasereid, mis annavad femtosekundilisi välkeid.

**Ergasti järgi.** Aktiivaine ergastamine võib toimuda optiliselt (välklamp, valgusdiode, teine laser), gaaslahenduse kaudu, elektrivooluga pooljuhis, keemilise reaktsiooniga.

**Aktiivkeskkonna järgi.** **Gaaslaseris** on aktiivaineks mõnesugune atomaarne, ioniseeritud või molekulaarne gaas või metallaurud (näiteks He-Ne, Ar<sup>+</sup>, CO<sub>2</sub>, Cu) ja pumpamine toimub gaaslahenduse näol (optiline pumpamine pole gaasikeskkonna puhul efektiivne). Aktiivkeskkond võib sisaldada mitme gaasi segu, mille koostise valikuga saab laseri tööd optimeerida. Näiteks He-Ne laseris ergastatakse gaaslahendusega He aatomeid, viimased annavad aga põrke käigus oma energiaga Ne



Joonis 10.3. Eksimeerlaseri töötsükkel.

aatomitele, kus toimub laserisiire. Kui laserisiire toimub erinevate elektronseisundi te vahel, siis kiirguse laine pikkus on enamasti nähtavas diapasoonis. Eksisteerib ka lasereid, kus laserisiire toimub molekuli sama elektronseisundi erinevate vörketasemetega vahel. Sel juhul on kiirguse laine pikkus infrapunases piirkonnas. Tüüpiline näide on CO<sub>2</sub> laser, mis paistab silma suure efektiivsusega (~ 30%). Paljud gaaslaserid (nagu Ar<sup>+</sup> ja He-Ne) on võimalised genereerima mitmel laine pikkusel (konkreetse laine pikkuse selekteerimiseks pannakse resonaatorisse prisma vms). Gaaslaserid töötavad põhiliselt alalisrežiimis. Nähtavas diapasoonis on kõige intensiivsema kiirgusega gaaslaser reeglina Ar<sup>+</sup> laser (mõned W), millele järgneb He-Cd laser (100 mW) ja He-Ne laser (mõned mW).

**Eksimeerlaserid** on sarnased gaaslaseritele, ent pöördhöive saavutatakse tänu eksimeermolekulidele (nt ArF\*), mis püsivad koos ainult ergastatud seisundis, pärast laserisiire põhisundisse nad lagunevad kiiresti (joon. 10.3). Seega formaalselt toimib siin neljaniovooline skeem. Eksimeerlaserid töötavad ainult impulssrežiimis (eksimeermolekulid moodustuvadki gaaslahenduse kestel) ja kiirgavad põhiliselt UV piirkonnas.

**Pooljuhtlaser e. laserdiood** on valgusdioodi lähedane sugulane. Tugeva legeerimise ja tugeva pärivoolu juures võib p-n siirde piirkonnas saavutada pöördhöive, st. juhtivustsooni põhja lähedal on kõik seisundid elektronide poolt hõivatud ja samal ajal valentstsooni lae lähedal on kõik seisundid vakantsed. Laine pikkus on määratud,

nagu valgusdioodi korralgi, keelutsooni laiusega. Resonaatoriks on lihtsamal juhul pooljuhtkristalli poleeritud otspinnad. Pooljuhtlaserite kiirguse laine pikkus on väikeses ulatuses (mõned nm) timmitav. Selleks tuleb varieerida mingit parameetrit, millest sõltub keelutsooni laius (nt. siirde temperatuuri).

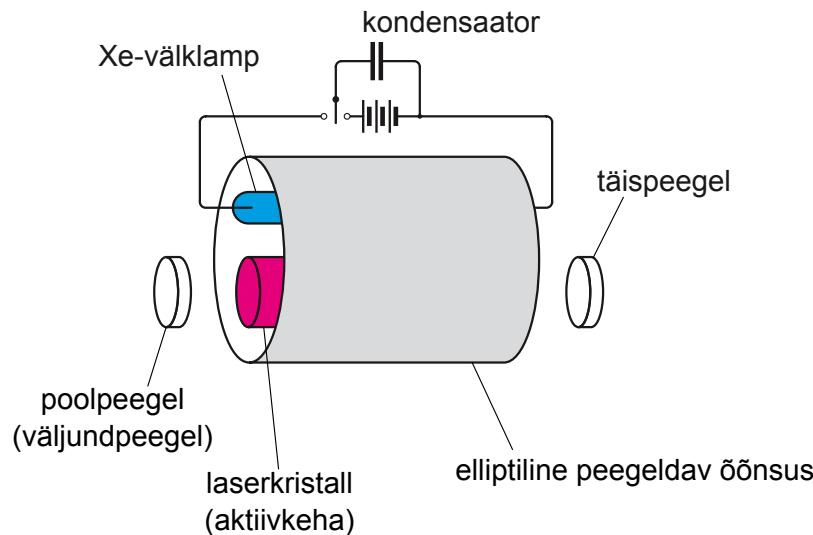
**Tahkislaseris** on aktiivkeskkonnaks mõnesugune läbipaistev dielektriline materjal (kristall või klaas), kus suhteliselt väike osa põhiaine aatomeid on asendatud teatava optiliselt aktiivse lisandiga. Viimasteks on peamiselt mitmesugused haruldaste muldmetallide ionid (nt Nd<sup>3+</sup>), siirdemetallide ionid (nt Cr<sup>3+</sup>) või nn värvitsentrid (teatavad kristallvõre defektid). Haruldaste muldmetallide ionides toimuvad lasersiirded sisemises elektronkihis, mis on kristallivälja eest varjestatud. Seetõttu on siirded sellistes ionides spektraalselt teravad ja leiavad aset kindlatel laine pikkustel sõltumata põhiaine valikust. Siirdemetallide ionides toimuvad siirded aga välises elektronkihis, mis on vahetus kontaktis ümbritseva kristalliga. Siirded sellistes ionides on vönkeüleminekute tõttu tugevalt laienenud. See asjaolu võimaldab realiseerida timmitava laine pikkusega tahkislasereid.

Tahkislaserit pumbatakse optiliselt (välklambi, valgusdioodi või pooljuhtlaseriga, vt. joon. 10.4). Laserkristalli põhiaine rolliks ongi kindlustada lisandi efektiivne ergastamine pumpava kiirgusega. Selle tingivad kas lisandiaatom spektraalselt laienenud üleminekud või ergastamine läbi põhiaine neeldumise. Tahkislasereid ei maksa segi ajada laserdioodidega, mida pumbatakse alati elektriliselt.

Mitmete tahkislaserite puhul on osutunud tulusaks **sageduse kordistamine** mittelineaarse kristalli abil. Sellisel viisil saadakse nt Nd:YAG laseri kõrgemad harmoonikud 532 nm, 355 nm ja 266 nm.

Tahkislaserite tüüpiliste esindajatenena võib ära märkida Nd:YAG (samuti ka Nd:YVO<sub>4</sub> jt) ja Ti:safiir lasereid. Neodüumi-põhised süsteemid on saanud väga populaarseks; neid suudetakse konstrueerida väga suure võimsusega kui ka väga suure efektiivsusega. Saadava 1064 nm või 946 nm laserkiirguse sagedust osatakse mittelineaarsete kristallidega ka üsna efektiivselt kahe-, kolme- ja isegi neljakordistada. Igapäevakasutusse on jõudnud juba patareitoitel rohelised (532 nm) ja sinised (473 nm) laserviibad.

Ti:safiir laser on spektroskoopia seisukohalt tähelepanuväärne selle tõttu, et selle kiirguse laine pikkus on timmitav üsna laias spektrivahemikus, mida annab omakorda laiendada sageduse kordistamise teel. See võimaldab realiseerida nn laserspekt-



Joonis 10.4. Välklambiga pumbatava tahkislaseri tüüpiline ehitus.

romeetri, kus ülikõrge lahtusega spekter saadakse ergastava laseri laine pikkuse skaneerimise teel.

**Värvilaserites** on aktiivkeskkonnaks orgaanilise värvaine molekule sisaldatav lahus. Sellise molekuli fluoresentsentsomadusi kirjeldab joonis ??, kus toodud üleminnekute skeem realiseerib põhimõtteliselt neljanivoolise lasersüsteemi. Värvaine fluoresentspekter on üldiselt väga lai; ligilähedaselt sama ulatusega on ka võimendusprofiil, mille piires on võimalik laseri laine pikkust timmida. Erinevate värvainete kasutamisega saab katta valdava osa optilisest diapasoonist.

Loetelu mõningatest tuntumatest laseritest on toodud tabelis 5.

Tabel 5. Mõningad optilises spektroskoopias kasutatavad laserid.

Laser	Laine pikkused (nm)
<b>Gaaslaserid</b>	
He-Ne	3391, 1152, 633, 612, 594, 543,5
Ar <sup>+</sup>	514, 488, 476, 458
Kr <sup>+</sup>	647
He-Cd	442, 325
Cu	511, 578
N <sub>2</sub>	337
<b>Eksimeerlaserid</b>	
XeF*	350
XeCl*	308
KrF*	248
ArF*	193
<b>Tahkislaserid</b>	
Nd <sup>3+</sup> :YAG, Nd <sup>3+</sup> :YVO <sub>4</sub>	1064, 532, 473, 355, 266
Ti <sup>3+</sup> :safiir	660...1180 (timmitav)
Rubiinlaser	694
<b>Värvilaserid</b>	
Rodamiin 6G	560...640 (timmitav)
Kumariin 102	460...515 (timmitav)
<b>Pooljuhtlaserid</b>	
GaN	400
Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As	630...900

## 10.5 Impulsslaserid

Kaks kõige lihtsamat ja levinumat laserimpulsside genereerimise viisi on **impulssergastuse** kasutamine ja **resonaatori hüveteguri moduleerimine** (i.k. *Q-switching*). Impulssergastus tähendab konkreetsest seda, et näiteks tahkislaserit pumbatakse välklambiga, laseridoodi pumbatakse vooluimpulssidega, gaaslaserit pumbatakse

sädelahendusega (läbilök gaasis) jne. Ainult impulssergastusele tuginedes ei õnnestu aga alati genereerida piisavalt lühikesi ja intensiivseid impulsse.

Hüveteguri moduleerimise all peetakse silmas resonaatori kadude moduleerimist. Alguses hoitakse kaod resonaatoris kõrged, mistõttu laserprotsess ei toimu. Samal ajal toimub aga aktiivkeskkonna pumpamine, mistõttu viimases saavutatakse

märksa suurem pöördhõive kui normaalse režiimi korral (valgusväli on suhteliselt nõrk ja indutseeritud üleminekuid vähe). Ühel hetkel viiakse resonaator järsult normaalsesse, väikeste kadudega režiimi. Sel hetkel vabaneb eelnevalt pöördhõivesse salvestunud energia lühikese võimsa impulsina.

Hüveteguri moduleerimiseks on mitmeid võimalusi. Sageli viiakse selleks resonaatoriisse optiline element, mis neelab efektiivselt nõrga valguse kuid mis piisavalt tugeva valguse jaoks muutub läbipaistvaks (neeldumine küllastub). Sagedamini kasutatakse aga elektrooptilisi elemente, mille kaksikmurdvaid (valguse polarisatsioonitasandit pööravaid) omadusi on võimalik välise elektriväljaga kontrollida. Kombineerituna polarisaatori ja analüsaatoriga loob see võimaluse läbilaskvuse elektriliseks tüürimiseks.

## 11 SPEKTRAALRIISTAD

### 11.1 Spektraalseadmete otstarve, tööpõhimõte ja liigitus

**Spektraalriist** on seade, mis võimaldab analüüsida kiirguse spektraalkoostist. Kitsamas tähduses võib spektraalriista ülesandeks olla ka (intensiivse valge valgusallika) kiirgusest piisavalt konkreetse lainepikkusega komponendi väljaeraldamine, ehk kiirguse **monokromatiseerimine**.

Niisiis spektraalriista realiseerimiseks on tarvis kokku panna selline optiline skeem, mis oleks mingis mõttes **spektraalselt selektiivne**. Klassikaline idee on erinevate lainepikkustega komponentide *ruumiline eraldamine* üksteisest ehk **dispergeerimine**. Vastavat optilist komponenti nimetame **dispergeerivaks elemendiks**. Seejärel saaks monokromaatsed komponendid üksteisest mehaaniliselt isoleerida (näiteks kitsa pilu abil) ja nende intensiivsused registreerida. On olemas mitmeid füüsikalisi printsiipe ruumilise dispersiooni tekitamiseks, millega kaks põhilist on järgmised (joon. 11.1):

1. Valguse faasikiirus läbipaistvas optilises materjalis sõltub valguse sagedusest (vähemalt mingis spektraalvahemikus). Nähtavas piirkonnas harilikult läbipaistvate materjalide murdumisnäitaja kasvab kui liikuda suuremate sageduste ehk väiksemate lainepikkuste poole. Seega sinine valgus murdub tugevamini kui

punane. Järelikult dispergeeriva elemendina toimib **prisma** (või prismade kombinatsioon), mida läbides valgus langeb vähemalt ühele optilisele pinnale nurga all, nii et tekib murdumine.

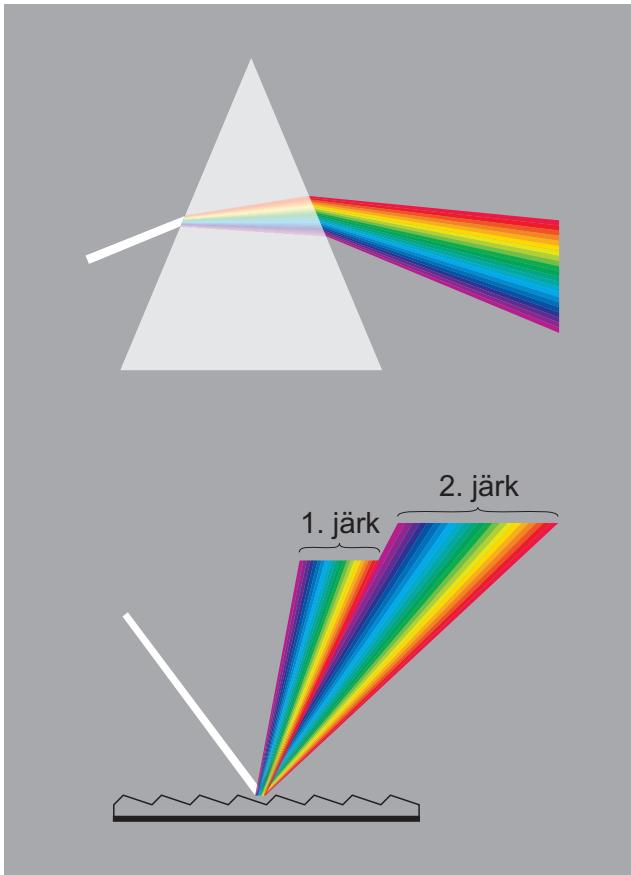
2. Kui valguse tee osaliselt tökestada või mingil muul moel *deformeerida lainefronti*, siis valgus kaldub kõrvale sirgjooneliselt teelt, st tekib valguse **difraktsioon**. Kõige drastilisem efekt saavutatakse siis, kui valguse teele asetada perioodiline struktuur, mille ruumiline periood on valguse lainepikkuse suurusjärgus. Sel juhul valgus koondub ainult üksikutesse kindlatesse suundadesse, ja need suunad omakorda hakkavad sõltuma lainepikkusest, viies ruumilise dispersiooni tekki-misele. Sellise efekti realiseerib **difraktsioonvõre**.

Optilises diapasonis toimivad **üldotstarbelised spektraalriistad** (st sellised spektraal-seadmed, mille lahutusvõime on keskpärane, kuid mis katavad see-eest avara spektraaldiapasoni) kasutavadki dispergeeriva elemendina valdavalt kas prisma või difraktsioonvõre. Suure spektraallahutusega mõõtmistes (spektri peenstrukturi uurimine, laserkiirguse spektri lahutamine, jms) leiavad rakendust interferomeetrili-sed seadmed (Fabry-Pérot etalon, Lummer-Gehrcke plaat).

On võimalik realiseerida ka teisel põhimõttel töötavaid spektraalriistu, kus mõõdetakse korraga kiirguse intensiivsust kogu spektri ulatuses, kuid kiirguses sisalduvaid spektraalkomponente moduleeritakse lainepikkusest sõltuva sagedusega. Saadud mõõtmistulemusest spektraalkoostise taastamine toimub seejärel matemaatiliselt. Tuntuimaks sellisel põhimõttel töötavaks seadmeks on **Fourier' spektromeeter**, mis on levinud töövahend infrapunases diapasonis.

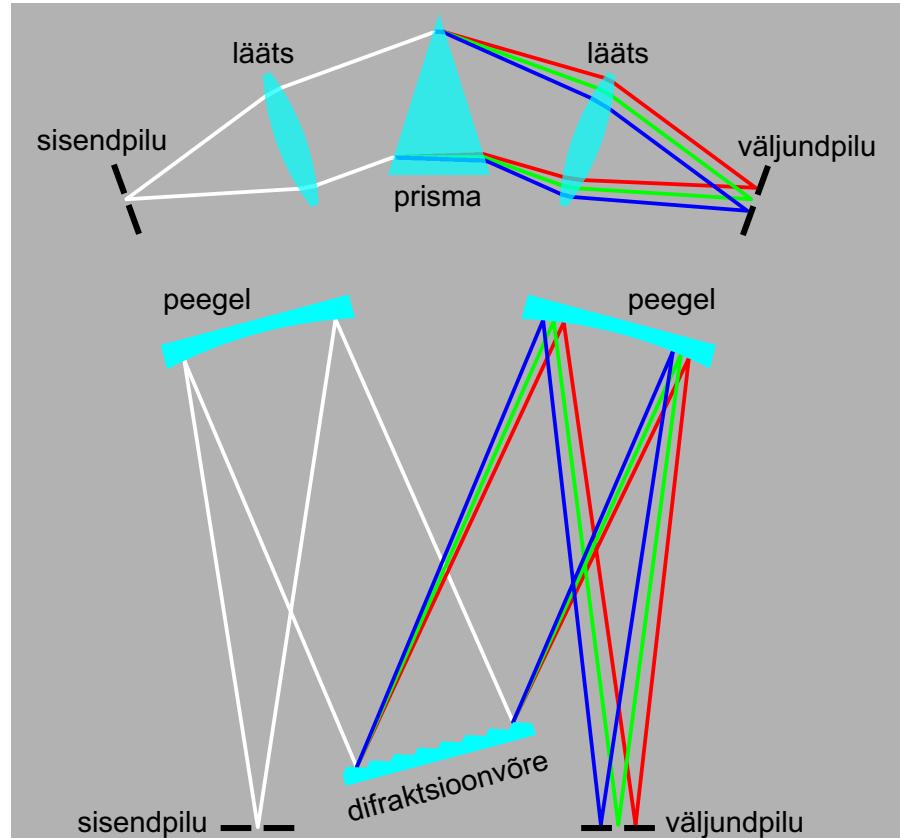
Ühegi tavalise valgusallikaga (mis kiirgab valgust igasse suunda või pole isegi mitte punktvalgusallikas) joonisel 11.1 kujutatud valguse spektraalse dispergeerumise efekti ei teki. Spektraalseadme realiseerimiseks läheb lisaks tarvis vähemalt ühte kitsast pilu või apertuuri. Kui viimane asetada valguse teele ja viia valgusallikas pilust piisavalt kaugele, siis pilust väljub peaaegu kollimeeritud kitsas valguskiir. Varasemalt ongi optilistes skeemides kujutatud sellist lihtsustatud olukorda (jooni-sed 2.15 ja 3.7). Selline lahendus on mõistagi äaretult ebaefektiivne, sest enamus valgusenergiast läheb kaotsi (ei sisene spektraalriista). See oleks sisuliselt sama mis *camera obscura* kasutamine fotografeerimisel.

Probleemi lahendamiseks tuleb süsteemi koosseisu lisada valgustkoondavaid optili-si elemente (kumerläätsed või nõguspeeglid). Kõige lihtsamini mõistetavad optilised



Joonis 11.1. Prisma ja difraktsioonvõre kui dispergeerivad elemendid.

skeemid on toodud joonisel 11.2. Võimalikult suur osa valgusallika kiirgusest püütakse teravalt fokuseerida spektraalseadme **sisendpilule**, nii et viimasesest väljub mitte enam üksik kitsas valguskiir, vaid intensiivne hajuv valgusvihk. Seega pilu ise muutub punkt- või joonvalgusallikaks. Pilu asetseb kollimeeriva optilise elemendi (**sisendobjektiivi**) eesmises fookuses, nii et pärast sisendobjektiivi tekib paralleelne kiirkimp. Viimane suunatakse edasi dispergeerivale elemendile, mis murrab/peegeldab erineva laineplikkusega komponente erinevalt, kuid säilitab nende kollimeerituse. Edasi langeb kiirgus fokuseerivale elemendile (**väljundobjektiivile**), mis koondab kiirguse enda fokaaltasandisse nii, et erineva laineplikkusega komponendid (mis peale



Joonis 11.2. Dispergeerivat elementi kasutavate spektraalseadmete kõige lihtsamad optilised skeemid.

prismat/võre levisid erinevas suunas) fokuseeritakse erinevatesse ruumipunktidesse. Saadava **spektraalkujutise** heledus (ja tavaliselt ka teravus) on nüüd märksa suurem kui see oleks ainuüksi pilu ja dispergeeriva elemendi kombineerimisel.

Saadud spektraalkujutist võib vaadelda palja silmaga läbi okulaari. Sel juhul nimetatakse seadet **spektroskoobiks**. Spektroskoopi saab mõistagi kasutada ainult nähtavas diapasoonis. Spektraalkujutise kõrvale saab formeerida lainepikkuste skaala spektrijoonte lainepikkuste määramiseks.

**Spektromeeter** on üldnimetus spektraaliistade kohta, kus kiirguse intensiivsust mõõ-

detakse mõnesuguse detektoriga (mitte silmaga). Kõige ilmsem lahendus spektromeetri realiseerimiseks on spektraalkujutist fotografeerida. Tänapäevases mõistes tähendab see fotokaamera digitaalse maatrikssensori paigutamist väljundobjektiivi fokaaltasandisse (vanasti kasutati selleks fotoplaati). Sellist seadeldist nimetatakse **spektrograafiks**. Teine, mõnevõrra üldisem lahendus on asetada väljundobjektiivi fokaaltasandisse **väljundpilu**, mis laseb läbi vaid kitsast piirkonda spektraalkujutistest (ühe lainepekkuse ümbruses). Saadud kiirguskomponendi intensiivsust saab mõõta juba mõne lihtsama detektoriga (fotodiood või fotoelektronkordisti), mis tuleb asetada väljundpilu taha. Spektraaljaotuse saamiseks tuleb seadet **skaneerida**, st samm-haaval pöörata dispergeerivat elementi, nii et kõik vajalikud lainepekkused jooksevad väljundpilu eest läbi.

Mainitud kahe piluga spektraalseade moodustab ühtlasi **monokromaatori**, st lubab uuritavast kiirgusest välja võtta kitsa spektraalvahamiku. Tavaliselt kollimeeriv ja fokuseeriv element on identsete fookuskaugustega, järelikult sisendpilu valgustatud osast tekib üks-ühele suurendusega spektraalkujutis ning spektraalse läbilaskeria ba laius hakkab sarnasel viisil sõltuma nii sisend- kui ka väljundpilu laiusest. Pilu laiuseid saab reguleerida vastavalt vajadusele (spektraallahutus, valguse hulk). Dispergeeriva elemendi pööramise teel saab valida tsentraalset lainepekkust. Asetades väljundpilu taha detektori, saamegi spektromeetri, kuid monokromaatorit saab rakendada ka muude spektroskoopiliste mõõtmiste juures.

Kombineerides valgusallikaid, monokromaatoreid ja detektoreid, on võimalik realiseerida rida konkreetsema otstarbega spektraalmõõteseadmeid. **Spektrofotomeeter** võimaldab mõõta läbilaskvus-, neeldumis- ja peegeldusspektreid.<sup>33</sup> Spektrofotomeetri tööprintsibiiga sai tutvutud juba jaotises 3.7 (joon. 3.7). Tüüpilise üldots tarbelise spektrofotomeetri põhikomponentideks on ulatusliku pideva spektriga valgusallikas, monokromaator ja detektor. Kogu spektraaldiapasoni katmiseks alates sügavast ultravioletist (190 nm) kuni infrapunaseni (3000 nm) on spektrofotomeetrite korral kõige ökonoomsemaks lahenduseks osutunud halogeenlambi ja deuteeiumlambi kombinatsioon (joon. 9.5). Lambi kiirgus koondatakse peegliga monokromaatorisse, viimases väljuv monokromaatne kiirgus suunatakse edasi proovile.

Proovi läbinud (või selle pinnalt peegeldunud) kiirgus suunatakse lõpuks detektorisse. Detektorina kasutatakse fotoelektronkordistit (nähtav ning UV diapasoon) ning fotojuhtivusrakku (infrapunapiirkond). Spektri saamiseks tuleb teostada identsetes tingimustes kaks mõõtmist (skaneerimist): ühel juhul prooviga, teisel juhul sobiva võrdlusobjektiga. Sel viisil saadud kahe signaali suhe annab proovi läbilaskvus- või peegelduskoefitsiendi värtuse sõltuvana lainepekkusest.

Võrdlusobjekti valik sõltub sellest, kas mõõdetakse läbilaskvust, neeldumist või peegeldust. Proovi kui terviku läbilaskvuse mõõtmisel on võrdlusobjektiks lihtsalt tühi objektikamber, mis on valgusele täielikult läbipaistev, st läbilaskvustegur on 100%. Peegeldusteguri määramisel on olukord põhimõtteliselt sama, ainus nüans on selles, et rangelt 100%-lise peegeldusteguriga võrdlusobjekti ei eksisteeri. Sel juhul tuleb võrdlusena kasutada spetsiaalset kalibreeritud peeglit, või siis materjali, mille pinna peegeldusteguri saab täpselt välja arvutada valemi  $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$  kaudu. Kolmas levinud olukord on väheses kontsentratsioonis lisandi või analüüdi neeldumise mõõtmise, kus võrdlusena tuleb ilmselt kasutada samalaadset objekti, kus kõnealust lisandit ei ole (nt puast lahustit sisaldav küvett).

Joonisel 3.7a kujutatud skeem kirjeldab lihtsaimat, **ühekiirelist** spektrofotomeetrit, andes hästi edasi seadme füüsikalise tööprintsibi. Korralikumad spektrofotomeetrid on enamasti **kahekiirelised**, st monokromatiseeritud kiirgus suunatakse mõõtmise ajal vaheldumisi kahte erinevasse trakti ja tuuakse seejärel sama detektori peale uesti kokku, nii et viimane saab jooksvalt mõõta nimetatud kahte erinevat teed läbinud valguste intensiivsuste suhte. Selline lahendus võimaldab mõnevõrra mugavamalt ja produktiivsemalt teostada võrdlusmõõtmisi ja võtab automaatselt arvesse lambi intensiivsuse ja detektori koste muutused ja fluktuatsionid. Muuhulgas tähendab see seda, et puudub vajadus iga kord seadme kostet uesti kalibreerida, nii et kui seadme tööparametred pole vahepeal muudetud, piisab korrektse spektri saamiseks vaid ühest skaneerimisest.

Kuigi joonisel 3.7b kujutatud printsibiil (rividetektori kasutamisel) oleks võimalik realiseerida hästi kiire spektrofotomeeter (skaneerimise vajadus puudub), on üldots tarbelise (st muudetava spektraallahutuse ja avara spektraaldiapasoniga) seadme valmistamine sellisel printsibiil märksa kallim, seetõttu sellist skeemi kasutatakse vaid spetsiifilisteks vajadusteks.

<sup>33</sup>Sõna **fotomeeter** tähendab üldiselt instrumenti, mis suudab mõõta valguse tugevust. Antud kontekstis see viitab valguse tugevuse **võrdlevale** mõõtmisele enne ja peale proovi. Eesliide **spektro** annab mõista, et valguse lainepekkust saab meelevaldselt muuta, et registreerida terve spektraalsõltuvus. On olemas hästi lihtsaid seadmeid, mis mõõdavadki neeldumist vaid ühel fikseeritud lainepekkusel.

**Spektrofluorimeeter** on komplekssne seade luminesentsi kiirgus- ja ergastusspektrite mõõtmiseks. Selline süsteem hõlmab tavaliselt kahte spektraalseadet — ergastuse monokromaatorit ja kiurguse monokromaatorit. Esimene tegeleb ergastava valgusallika kiurguse monokromatiseerimisega ja teine katseobjektilt lähtuva sekundaarkiirguse (luminesentsi) dispergeerimisega. Universaalse polükromaatse kiirguse allikana kasutatakse spektrofluorimeetrites enamasti võimast ksenoonlambi, kuna selle kiurguse intensiivsus (eriti sinises ja UV piirkonnas, mis on olulised luminesentsi ergastamise seisukohalt) on märksa suurem kui halogeen- või isegi deuteeriumlambi korral (lisaks on tegemist üsna heas lähenduses punktvalgusallikaga).

**Mikrospektromeeter** on mõõtekompleks, kus spektromeeter on ühendatud mikroskoobiga. Selliseid seadmeid kasutatakse harilikult suure tundlikkusega spektraalse ja ruumiliselt kõrgselektiivsete laserspektroskoopiliste mõõtmiste teostamiseks. Tüüpiline näide on Raman-hajumise spektri mõõtmine. Tänu mikroskoobi ja laseri (st ruumiliselt koherentse kiurgusallika) kasutamisele saab suurusjärgus  $1 \mu\text{m}$  täpsusega valida välja ruumipunkti, kust pärineb spektroskoopiline signaal. Samas mitmed muud tavapärased mõõtmised (näiteks luminesentsi ergastusspektri mõõtmine, ergastamine UV kiurgusega jms) on sellise süsteemi puhul raskendatud.

## 11.2 Spektraalriista põhikarakteristikud

Joonisel 11.2 kujutatud spektraalseadmete põhiolemus seisneb erinevate lainepekkustega kiurguskomponentide ruumilises eraldamises ehk dispergeerimises. Sobilik kvantitatitivne karakteristik selle võimekuse iseloomustamiseks on **lineaarne dispersioon**  $D_l$ , mis näitab seda, mitme millimeetri kaugusele üksteisest on väljundobjektiivi fokaaltasandis fokuseeritud kiired, mille lainepekkused erinevad  $1 \text{ nm}$  vörra. Matemaatiliselt:  $D_l = \Delta x / \Delta \lambda$ , kus  $\Delta x$  on ruumikoordinaadi muutus, mis vastab lainepekkuse muutusele  $\Delta \lambda$ . Praktikas on siiski levinud **lineaarne pöörd-dispersioon**  $1/D_l$ , mida väljendatakse ühikutes  $\text{nm/mm}$ . Niisiis monokromaator, mille lineaarne pöörd-dispersioon on  $1/D_l$  ja mille pilu laiuseks on seatud  $s$ , laseb läbi spektraalriba laiusega  $\Delta \lambda = (1/D_l)s$ . Siin  $s$  viitab üldjuhul sisend- ja väljundpilu kombineeritud laiusele, sest sisendpilust tekib üks-ühele suurendusega kujutis väljundpilu tasandisse. Mõnikord pilu füüsилist laiust ei mainitagi, vaid antakse kohe vastav  $\Delta \lambda$  väärus, mida nimetatakse selles kontekstis **spektraalpiluks**.

Uurime, kuidas  $D_l$  on seotud spektraalriista ehitusega. Ilmselt  $D_l$  sõltub dispergeeriva elemendi dispergeerimisvõimest ja väljundobjektiivi fookuskaugusest. Dispergeerivat elementi võib iseloomustada **nurkdispersiooniga**  $D_\beta = \Delta \beta / \Delta \lambda$ , kus  $\Delta \beta$  on murdunud/difrageerunud kiire suunamuutus, mis vastab lainepekkuse muutusele  $\Delta \lambda$ . Kui väljundobjektiivi fookuskaugus on  $f$ , siis suunamuutusele  $\Delta \beta$  vastab fookustäpi nihe  $\Delta x = f \Delta \beta$ . Kokkuvõttes  $D_l = f D_\beta$ . Seega väiksema (mobiilsema) spektraalseadme kasutamine tähendab üldiselt kaotust dispersioonis (seda annab mingil määral komponeerida parema dispergeeriva elemendi kasutamisega). Seetõttu on sageli levinud spektraalseadme võimekuse iseloomustamine fookuskauguse määrimise kaudu. Suurtel statsionaarsitel seadmetel on  $f$  ühe meetri suurusjärgus, väikestel ülimobiilsetel seadmetel alla  $5 \text{ cm}$ .

Dispersiooniga otseselt seotud teine oluline spektraalseadme karakteristik on **lahutusvõime**, mis näitab seda, kuivõrd lähedaste lainepekkustega  $\lambda$ ,  $\lambda + \delta \lambda$  spektrijooned on üksteisest veel eristatavad (sageli antakse see suhtena  $R = \lambda / \delta \lambda$ ). Selliste spektrijoonte kujutised, mille lainepekkused erinevad üksteisest vähem kui  $\delta \lambda$ , suunduvad väljundobjektiivi fokaaltasandis praktiliselt ühte ja muutuvad eristamatuks. Nagu eelnevast analüüsist järeltub, võib lahutusvõime praktiliseks hinnanguks võtta pöörd-dispersiooni ja pilu laiuse (või detektori sensorelemendi suuruse) korrutise. Niisiis lahutusvõimet saab parendada spektraalseadme pilu(sid) kitsamaks muutes. Seda kuni teatava piirini, kus hakkavad prevaleerima aberratsioonid ja difraktsioon.

Spektraalriista lahutusvõime täpsemaks kirjeldamiseks kasutatakse **aparaatfunktsiooni** mõistet. See on defineeritud kui spektraaljaotus, mida spektraalriist registreerib, kui sisendpilu valgustatakse ideaalselt monokromaatse valgusega. Kui näiteks spektraalriista üks piludest on väga lai (suurusega  $s$ ), siis monokromaatse kiurguse (nt laserkiirguse) spektri mõõtmise tulemuseks on kastikujuline köver, mis on tsentreeritud tegelikul lainepekkusel  $\lambda_0$  ja mille laius on  $(1/D_l)s$ . Kui mõlemad pilud on ühtemoodi laiad, moodustub spektri mõõtmisel sisendpilu kujutise kombinatsioon (sidum) väljundpiluga, mis annab kolmnurkse kujuga spektraalprofiili. Normaalse suurusega (kitsaste) pilude kasutamisel on aparaatfunktsioon enamasti kitsas kellukeskujuline köver. Ideaalse spektraalriista puhul oleks aparaatfunktsioon lõpmata kitsas piik (delta-funktsioon) tegelikul lainepekkusel  $\lambda_0$ .

Lisaks spektraallahutusele karakteriseerib aparaatfunktsioon põhimõtteliselt ka **haju**kiirguse tugevust. Mistahes optilises seadmes peaks valgus ideaaljuhul liikuma vaid ettenähtud trajektooril, mis on defineeritud optiliste elementide (peeglid, läätsed,

difraktsioovõre jne) paigutusega. Kuid osa valgust kaldub kõrvale sellest trajektoorist tänu teistele difraktsionijärkudele, siseneva valgusimbi ülemäärasele nurklaiusele, peegeldustele murdvatel pindadel ja optilistele pindadele kogunenud tolmukübelitel. Hajunud kiirguse summutamiseks tehakse optiliste seadmete kõik sisemised mitte-optilised pinnad võimalikult tumedad. Väike osa hajunud valgust jõuab lõpuks ikkagi aparaadi väljundavani. Seetõttu spektromeetriit monokromaatse kiirgusega valgustades registreeritakse nõrka kiirgust ka kõigil neil lainepekkustel  $\lambda$ , mis oluliselt erinevad kiirguse tegelikust lainepekkusest  $\lambda_0$ . Teisisõnu, aparaatfunktsiooni väärthus ei lähene päris nullile isegi juhul kui erinevus  $\lambda - \lambda_0$  saab väga suureks. See jäÄkväärtus võib olla umbes tuhandik aparaatfunktsiooni maksimumväärustest. Hajuskiirgus võib vähendada dünaamilist diapasooni spektrite regisstreerimisel, sest spektri selles osas, kus uuritav kiirgus on väga nõrk, hakkab prevaleerima hoopis hajunud kiirgus, mis pärineb spektri intensiivsemast osast. Selline on tüüpiline olukord nt Raman-spektri mõõtmisel. Hajuskiirgusest saab vabaneda mitmekordsete monokromaatorite abil või siis spektri intensiivseima osa eelneva väljafiltreerimise teel.

Eeldades, et aparaatfunktsiooni kuju ei sõltu  $\lambda_0$ -st, tähistame selle  $a(\lambda - \lambda_0)$ . Niisiis  $a(\lambda - \lambda_0)$  näitab seda, kui suure panuse annab kiirgus lainepekkusega  $\lambda_0$  regisstreeritud signaali lainepekkusel  $\lambda$ . Valgustame nüüd sisendpilu meelevaldset spektrit  $\Phi(\lambda)$  omava kiirgusega. Vahemikus  $\lambda_0 \dots \lambda_0 + \Delta\lambda_0$  on kiirguse intensiivsus  $\Phi(\lambda_0)\Delta\lambda_0$  ja see annab signaali lainepekkusel  $\lambda$  panuse  $a(\lambda - \lambda_0)\Phi(\lambda_0)\Delta\lambda_0$ . Summeerides üle kõikide tegelike lainepekkuste, saame:

$$\Phi'(\lambda) = \int_0^\infty a(\lambda - \lambda_0)\Phi(\lambda_0)d\lambda_0. \quad (11.1)$$

Seega aparaatfunktsioon määrab täpsesse mõõdetud spektri  $\Phi'(\lambda)$  ja tegeliku spektri  $\Phi(\lambda)$  vahel. See seos muutub aktuaalseks siis kui tekib vajadus suure spektraallahutusega mõõtmiste teostamiseks, mis jääb juba spektraalseadme võimekuse piirile. Sel juhul tuleb püüda taastada originaalspekter  $\Phi(\lambda)$ , korrigeerides mõõdetud spektrit  $\Phi'(\lambda)$  teadaoleva (samadel tingimustel mõõdetud) aparaatfunktsiooniga  $a(\lambda - \lambda_0)$ . Selleks on põhimõtteliselt võimalik (Fourier' analüüs abil) valem 11.1 inverteerida juhul kui  $\Phi'(\lambda)$  ja  $a(\lambda - \lambda_0)$  on väga täpselt (ilma vigadeta ja väga hea signaal-müra suhtega) regisstreeritud. Enamasti tuleb piirduda siiski lihtsamate paranditega, nt mõõdetud spektrijoone laiusest aparaatfunktsiooni laiuse mahaarvestamisega või tegelikku spektrit approksimeeriva mudelfunktsiooni parameetrite

lähendamisega.

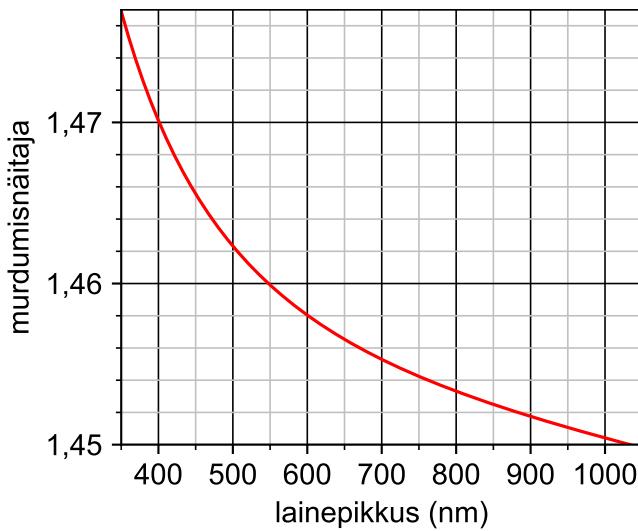
Viimane oluline spektraalriista karakteristik on **valgusjõud**, mis iseloomustab seda, kui suure osa uurimisobjektist lähtuvast kiirgusest suudab spektraalriist koondada detektori pinnale. Kvantitatiivselt võib valgusjõudu määratleda kui vördetegurit kiirgava objekti heleduse ja detektori pinnal tekkiva kiiritustiheduse vahel. On ilmne, et valgusjõudu mõjutab esiteks sisendpilu laius: mida laiemaks pilu teha, seda rohkem pääseb sellest valgust läbi.<sup>34</sup> Teiseks, valgusjõud on seda suurem, mida suurema nurga all võivad valguskiired aparaati siseneda. Valguse maksimaalne sisenemisnurk on määratud ilmselt kollimeeriva elemendi diameetri ja fookuskauguse suhtega. Selle pöördväärtust nimetatakse seadme **apertuurarvuks**. Selle väärthus on tüüpiliselt umbes 4 (tähistatakse tavaliselt  $F/4$ ). Eelnevast on ka selge, et valgusjõud ja lahutusvõime on vastandlikud suurused (vähemalt nende spektraalseadmete korral, mida käsitletakse käesolevas konspektis). Kui me näiteks püüame lahutusvõimet parendada muutes spektromeetri pilusid kitsamaks, siis selle tulemusena väheneb ka valgusjõud kuna vähem valgust pääseb piludest läbi.

**ÜLESANNE 33.** 1) Arvutage kvartsprisma nurkdispersioon lainepekkusel 500 nm, kui prisma murdev nurk on  $30^\circ$  ja valgus levib prisma sees ligikaudu kaldemiinimumi lähedal (st sümmeetriliselt prisma murdva nurga suhtes). Kvartsklaasi murdumisnäitaja sõltuvana lainepekkusest on toodud joonisel 11.3. 2) Hinnake sellise prismaga saavutatavat maksimaalset teoreetilist lahutusvõimet, kui prismale langeva valgusvihi laius on 5 cm. On teada, et pilult laiusega  $b$  tekkival difraktsioonipildil tsentraalse peamaksimumi nurklaius (täpsemalt, nurkkaugus maksimumist esimese miinimumini) on  $\lambda/2b$ . *Vastus:* 1)  $D_\beta \approx 3,1 \times 10^{-5} \text{ rad/nm}$ . 2)  $\delta\lambda \approx 0,16 \text{ nm}$ .

### 11.3 Difraktsioonvõre spektraalseadmes

Üldotstarbelistes spektraalseadmetes, mis katavad nähtava, lähi-UV ja lähi-infrapunase piirkonna, kasutatakse dispergeeriva elemendina prismat või difraktsioonvõre. Viimane on eelistatud, kuna võimaldab saavutada suuremat spektraallahutust ja ühtlast dispersiooni kõigil lainepekkustel. Samas on difraktsioonvõrel ka mitmeid puudusi vörreldes prismaga: väiksem efektiivsus (mis liiatigi tugevalt sõl-

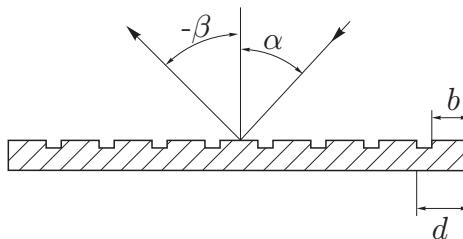
<sup>34</sup>Monokromaatori-tüüpi seadmete korral muudetakse tavaliselt ühtviisi nii sisend- kui ka väljundpilu laiust; sel juhul detektorisse jõudva kiirguse intensiivsus kasvab proporsioonis pilu laiuse ruuduga.



Joonis 11.3. Vaata ülesanne 33.

tub laine pikkusest), suur polarisatsioonitundlikkus ja erinevate difraktsioonijärkude kattumine. Peegeldusvastase katte abil võib prisma efektiivsuse viia 100% lähedale.

Difraktsioonvõre baasil spektraalriistades kasutatakse kõige sagedamini nn Czerny-Turneri optilist skeemi, mida sai vaadeldud juba eespool (joon. 11.2). Tegemist pole siiski ainuvõimaliku lahendusega. On võimalik sisend- ja väljundobjektivid asendada ühe suure nõguspeegliga (nn Fastie-Eberti skeem) või kasutada ühte nõguspeeglit mölemaks otstarbeks, suunates difrageerunud valguse esialgset teed pidi tagasi (Littrow skeem). Et ajada läbi veelgi vähesemate optiliste elementidega, saab difraktsioonvõre kanda vajadusel ka nõguspeegli pinnale.



Joonis 11.4. Lihtsaima peegeldifraktsioonvõre ehitus.

Lihtsaim difraktsioonvõre on kujutatud joonisel 11.4. Klaasplaadile on kantud ühtlase sammu  $d$  järel hästi peegeldavast metallist paralleelsed triibud. Samm  $d$  on peamine difraktsioonvõre iseloomustav karakteristik. Praktiliselt väljendatakse se-

da joonte arvuga millimeetri kohta (st  $d$  asemel antakse  $1/d$  väärus). Tüüpiliselt kasutatakse võresid, millel on 150, 300, 600, 1200, 1800 või 2400 joont/mm.

Langevu difraktsioonvõrele monokromaatne (laine pikkus  $\lambda$ ) paralleelse valguskiirte kimp langemisnurgaga  $\alpha$ . Tekkiva difraktsioonipildi (st hajunud kiirguse intensiivsuse suunasöltuvuse) määramine on üks laineoptika mudelülesanne (vastus on toodud lisas K). Joonisel 11.5 on näitena toodud difraktsioonipilt teatud parameetrite korral (töötavate triipude koguarv  $N$  on võetud väike selleks, et välja tuua difraktsioonipildi struktuuri, realsel võrel on see suurusjärgus  $10^4$ ). On näha, et teatud kindlates suundades ilmnevad teravad interferentsimaksimumid. Need nn peamaksimumid tekivad suundades, kus kahe naabertriibu pealt difrageerunud kiirte käiguvahe on täpselt täisarv laine pikkusi:

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda,$$

kus  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . On selge, et fikseeritud langemisnurga juures hakkab peamaksimumi suund  $\beta$  sõltuma laine pikkusest. Seega, kui tegemist oleks polükromaatse valgusega, siis iga monokromaatse komponendi jaoks oleks peamaksimumi suund veidi erinev. Kui veel arvestada, et peamaksimumid muutuvad suure  $N$  korral hästi teravaks, saamegi valguse dispergeerumise spektriks (joon. 11.6).

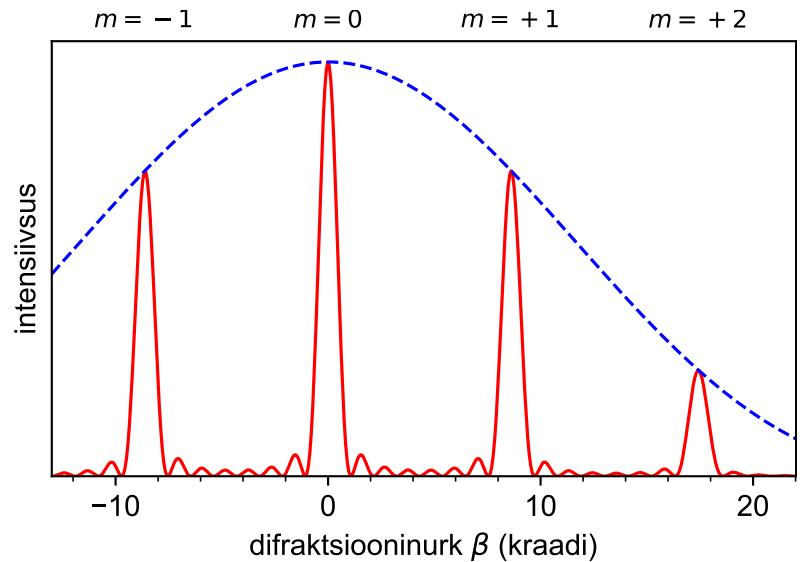
Lisas K on arvutatud difraktsioonvõre kui dispergeeriva elemendi karakteristikud. Difraktsioonvõre nurkdispersioon ( $m$ -ndas peamaksimumis) on

$$D_\beta = \frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = \frac{m}{d \cos \beta}.$$

Mida suuremat dispersiooni taotletakse, seda suurema joonte tihedusega võre on tarvis. Tavaliselt kasutatakse difraktsioonvõre esimeses järgus ( $m = 1$ ), kuid töötada võib ka kõrgemas järgus, kus dispersioon on suurem.

Joonisel 11.6 kujutatud dispersiooninäites on spektrijoonte vahekaugus  $\delta\lambda = 1 \text{ nm}$ . Kui seda vähendada, siis difraktsioonimaksimumid lähenevad üksteisele ja ühel hetkel hakkavad kokku sulanduma, nii et neid ei ole enam võimalik ruumiliselt eraldada (üksköik kui ideaalsed on ülejääanud optilised komponendid spektromeetris). Peamaksimumide nurklaius ja seega ka difraktsioonvõre lahususvõime sõltub põhiliselt töötavate triipude arvust  $N$ :

$$\delta\lambda = \frac{\lambda}{mN} \quad \text{ehk} \quad \frac{\lambda}{\delta\lambda} = mN. \quad (11.2)$$



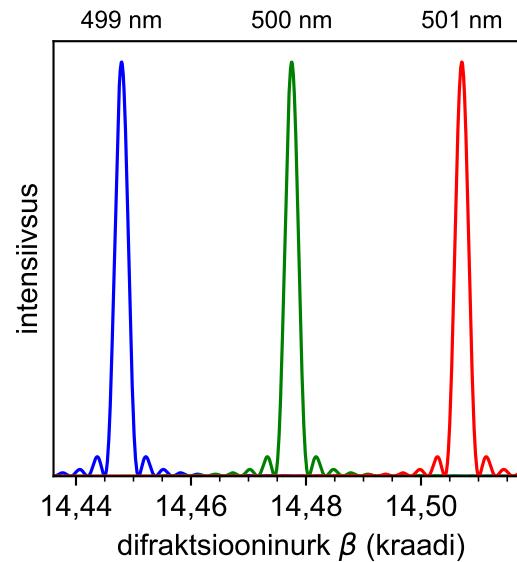
Joonis 11.5. Difraktsioonvõrelt hajunud monokromaatse kiirguse intensiivsuse jaotus suundade järgi ( $N = 8$ ;  $b = 0,3d$ ;  $\lambda = 0,15d$ ;  $\alpha = 0^\circ$ ). Punktiriga on kujutatud mähisjoont, mis ühendab peamaksimume.

$N$  on ilmselt määratud võre joonte tihedusega ja langeva valgusvihi laiusega. Igal juhul maksimaalse lahutusvõime taotlemisel tuleb jälgida, et võrele langev valgusvihk kataks märkimisväärse osa võre apertuurist.

Avaldisega 11.2 määratud lahutusvõime saavutatakse juhul kui sisendpilu oleks äärmiselt kitsas. See tähendaks, et ka spektraalriista valgusjöud oleks väga väike (valgust on raske aparati suunata läbi nii kitsa pilu) ja tekiksid probleemid kiirguse difrageerumisega sisendpilul. Nagu eespool juba mainitud, on spektraalriista lahutusvõime määratud enamasti pilude lõpliku laiuse ja seadme pöörd-dispersiooni korrustisega.

Suunates võrespektromeetrisse küllalt ulatusliku spektriga kiirguse, võib tekkida **järkude kattumise** probleem (joon. 11.1). Oletagem, et võre töötab esimeses järgus. Laine pikkus  $\lambda$ , mis langeb spektromeetri väljundpilule, rahuldab siis tingimust

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = \lambda.$$



Joonis 11.6. Difraktsioonvõrele, millele on kantud 500 joont iga mm kohta ( $d = 2\mu\text{m}$ ), langeb kollimeeritud valgusvihk, milles sisaldub kolm võrdse intensiivsusega monokromaatset komponendi laine pikkustega 499, 500 ja 501 nm. Valgusvihi laius on 10 mm ( $N = 5000$ ). Graafikul on toodud kiirguse intensiivsuse jaotus suundade järgi esimeses difraktsioonijärgus, eraldi iga komponendi jaoks.

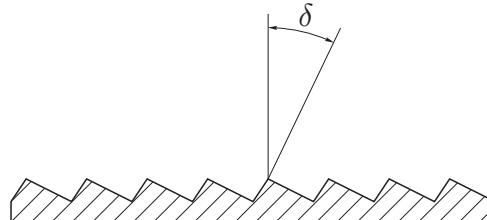
On selge, et samasse suunda difrageeritakse ka laine pikkus  $\lambda/2$  teises järgus:

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = 2 \frac{\lambda}{2} = \lambda.$$

Kui me mõõdame näiteks punases spektraalpiirkonnas luminestsensi, mida ergastatakse laseriga laine pikkusel 300 nm, siis ilma täiendavaid meetmeid rakendamata näeme spektris laine pikkuse 600 nm ümbruses intensiivset piiki, mis on tingitud hajunud laserikiirguse sattumisest spektraalriista. Selliste efektide vältimeks tuleb sobivate, nn järgufiltrite abil blokeerida lühilainelise kiirguse pääsemine spektraalriista.

Joonisel 11.4 kujutatud rõhtsete triipudega difraktsioonvõre on spektraalriistade seisukohalt ebaefektiivne, sest enamus kiirgust peegeldub nullindasse järu, kus dispersioon puudub (joon. 11.5). Seetõttu spektraalriistades kasutatakse valdavalt **profileeritud vörised**, kus peegeldavad triibud on teatud nurga  $\delta$  all kaldu võre tasapinna suhtes nagu kujutatud joonisel 11.7. Nurga  $\delta$  valikuga saab joonisel 11.5 kujutatud peamaksimumide mähisjoont liigutada nii, et põhiosa kiirgusest oleks suunatud mitte peegeldusse, vaid esimesesse või teise difraktsioonijärku.

Üldotstarbelistes spektraalseadmetes kasutatakse koondava või kollimeeriva elementina reeglina nõguspeegleid, kuna neil puudub kromaatiiline aberratsioon ja



Joonis 11.7. Profileeritud difraktsioonvõre.

seetõttu saab spektraalseadet muutumatul kujul (v.a. võre ja detektori vahetamine) rakendada väga avaras spektraaldiapasonis. Seevastu eriotstarbelistes seadmetes (mis töötavad piiratud spektraalvahemikus) võib olla õigustatud läätsede kasutamine, mis fokuseerivad kiirgust teravamalt.

**ÜLESANNE 34.** Mõningatel erijuhtudel piisab spektraalselektiivuse saavutamiseks ka lihtsalt võre (või prisma) ja pilu kombineerimisest, ilma nõguspeegleid/läätsesid kasutamata. Näiteks laserkiiruse spektraalseks puastamiseks võib toimida järgmiselt. Laserkiir (näiteks 500 nm) suunatakse peegeldifraktsioonvõorele (1200 joont/mm). Esimeses järgus difrageerunud laserkiire teele, võrest kaugusele 2 m, asetatakse pilu laiusega 10 mm, kusjuures viimase võib lugeda hulga suuremaks laserkiire diameetrist. Kui suur peab olema laserkiire langemisnurk võrele, et difrageerunud kiir oleks pealelangeva kiirega risti? Millise spektraallaiusega filter moodustub sellisest võre-pilu kombinatsioonist? *Vastus:* 70,1°; 3,9 nm.

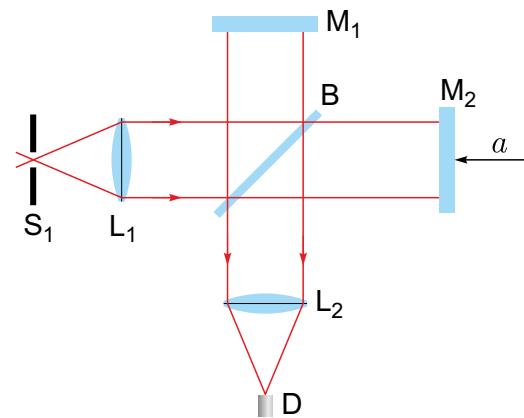
**ÜLESANNE 35.** Monokromaatoris on difraktsioonvõre joonte tihedusega 600 joont/mm. Nii sisend- kui ka väljundobjektiivi fookuskaugus on 0,6 m. Pilude laius on 50 μm. Leidke seadme lineaarne pöörd-dispersioon (nm/mm) ja lahutusvõime (nm) esimeses järgus (selguse huvides loeme  $\beta \sim 0^\circ$ ). Kui suurt lahutusvõimet võiks antud difraktsioonvõrega teoreetiliselt saavutada laine pikkuse 500 nm ümbruses kui võrele langeva valgusvihu laius on 80 mm? *Vastus:* 3 nm/mm; 0,15 nm; 0,01 nm.

## 11.4 Fourier' spektromeeter

Fourier' spektromeeter vastandub oma olemuselt joonisel 11.2 kujutatud traditsioonilistele seadmetele ja selle tööprintsiip on lühidalt järgmine. Uuritav kiirgus jaotatakse

kahte enam-vähem võrdsesse ossa, mis hakkavad kulgema mööda erineva optilise teepikkusega trajektoore kuni saavad uuesti kokku detektori pinnal. Viimane mõõdab interferenti tulemusena tekkinud summaarset intensiivsust  $I$ . Seejuures nende kahe interfereeriva laine omavahelist optilist käiguvahe  $x$  on võimalik varieerida mõnesuguses vahemikus  $0 \dots L$  (või  $-L \dots L$ ). Seega sellise seadme puhul on mõõtmisprotsessi otsesekts tulemisiks mitte kiirguse spekter, vaid **interferogramm**  $I(x)$ . Idee seisneb selles, et kui tegemist on monokromaatse kiirgusega, siis interferogramm on moduleeritud sammuga, mis sõltub kiirguse laine pikkusest. Meelevaldne kiirgus on aga erinevate monokromaatsete komponentide summa, järelikult informatsioon spektraalkoostise kohta on kodeeritult interferogrammis olemas. Selle taastamine toimub hilisema signaalitöölusega (Fourier' teisenduse abil).

Kirjeldatud printsiip realiseeritakse enamasti Michelsoni interferomeetri baasil (joonis 11.8). Sisendpilu  $S_1$  paikneb läätse  $L_1$  fookuses. Lääts tekib kollimeeritud kiirkimbu, mis jaotatakse kiire jagajaga (poolläbilaskva peegliga)  $B$  kahte võrdsesse ossa. Pool valgusest suunatakse statsionaarselt peeglige  $M_1$ , teine osa aga peeglige  $M_2$ , mida saab suure täpsusega kontrollitavaltni nihutada piki optilist telge. Peegeldunud kiired viiakse sellesama poolläbilaskva peegli abil uuesti kokku ja fokuseeritakse läätsega  $L_2$  detektorile  $D$ . Kuna peegli nihe  $a$  läbitakse kahekordelt, siis tekkiv optiline käiguvahe on antud juhul  $x = 2a$ . Peegli  $M_2$  liikumist saab omakorda interferomeetriselt väga täpselt kontrollida kasutades kindla laine pikkusega laserit.



Joonis 11.8. Michelsoni interferomeetri skeem.

Püüame nüüd leida seose interferogrammi  $I(x)$  ja kiirguse spektraalkoostise  $\Phi(k)$  vahel (kasutame esialgu spektraalmuutujana laine arvu  $k$ ). Seejuures eeldame, et nii

kiirejagaja kui ka detektor on ideaalsed (reaalse olukorra arvestamine tingib lihtsalt spektri läbikorrutamise laineavastuse sõltuva koefitsiendiga). Suuname interferomeetrisse esialgu ideaalselt monokromaatse kiirguse laineavuga  $k$  ja intensiivsusega  $I_0$ . Sõltuvalt tekitatud käiguvahest  $x$  on interferents konstruktivne või destruktivne ja intensiivsus detektori peal varieerub vahemikus 0 kuni  $I_0$ .<sup>35</sup> Käiguvahele  $x$  vastab faasinihe  $2\pi x/\lambda = kx$ , seega interferogramm on järgmine:

$$I(x) = \frac{1}{2} I_0 [1 + \cos(kx)].$$

Alaliskomponent ei paku spektromeetrilise rakenduse korral huvi (selle olemasolu on paratamatud, kuna intensiivsus on alati mittenegatiivne), seega me vaatleme interferogrammina ainult vahelduvkomponenti:

$$I(x) = \frac{1}{2} I_0 \cos(kx). \quad (11.3)$$

Meelevaldse spektriga  $\Phi(k)$  kiirguse korral arvestame, et erineva sagedusega monokromaatsed komponendid on intensiivsuse arvutamise seisukohalt üksteisest sõltumatud, seega viimase avaldise saab kergesti üldistada, summeerides (st integreerides) üle kõikide valguse sageduste ehhk laineavude:

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \Phi(k) \cos(kx) dk. \quad (11.4)$$

Niisiis  $I(x)$  saadakse  $\Phi(k)$ -st teatava integraalteisenduse abil. Selgub, et see on erijuht Fourier' teisendusest.

Fourier' teisenduse ja pöörd-teisenduse paar esitatakse harilikult kompaktsel kujul kompleksarvude kasutamise teel:

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx, \quad f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk,$$

kus  $f(x)$  on "piisavalt heade omadustega" reaalmuutuja funksioon ja  $F(k)$  on selle Fourier' teisendus. Kuid ekvivalentelt saab funksiooni kirjelduse sagedusruumis anda ka ilma kompleksarvude kasutamata, st võttes  $e^{ikx}$  asemel reaalmuutuja funksioonid  $\cos(kx)$  ja  $\sin(kx)$ :

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_c(k) \cos(kx) dk + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_s(k) \sin(kx) dk,$$

<sup>35</sup>Kui intensiivsus detektori pinnal on väiksem kui  $I_0$ , siis see ei tähenda mitte energia kaotamise, vaid, nagu interferentsi puhul ikka, kiirgusenergia ruumilist ümberjaotumist, ehhk siis antud juhul osa interferomeetrisse suunatud kiirgusest peegeldub tagasi.

kus

$$F_c(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos(kx) dx, \quad F_s(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sin(kx) dx.$$

Oletagem nüüd, et  $f(x)$  on paarifunktsoon, st  $f(-x) = f(x)$ . Sel juhul ilmselt  $F_s(k) = 0$ , sest korruus  $f(x) \sin(kx)$  on paaritufunktsoon. Seega jääb vaid koosinustesendus:

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos(kx) dx, \quad f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \cos(kx) dk.$$

Ühtlasi näeme, et  $F(k)$  on samuti paarifunktsoon.

Nendes integraalteisendustes funksioonid  $f(x)$  ja  $F(k)$  on esindatud võrdväärset kujul. Sealhulgas pole tähtis, kumma integraali ette jätta tegur  $1/2\pi$ .

Ilmselt  $I(x)$  on paarifunktsoon (interferentsi tulemus ei sõltu sellest, mis märgiga on käiguvahe  $x$ ). Ka spektrit  $\Phi(k)$  võime matemaatiliselt laiendada negatiivsetele sagedustele, nii et tegemist oleks paarifunktsooniga. Viimane tähendab seda, et valemi 11.4 võiks sama hästi esitada ka kujul

$$I(x) = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k) \cos(kx) dk.$$

Niisiis saame rakendada koosinustesendust ja avaldada  $\Phi(k)$ :

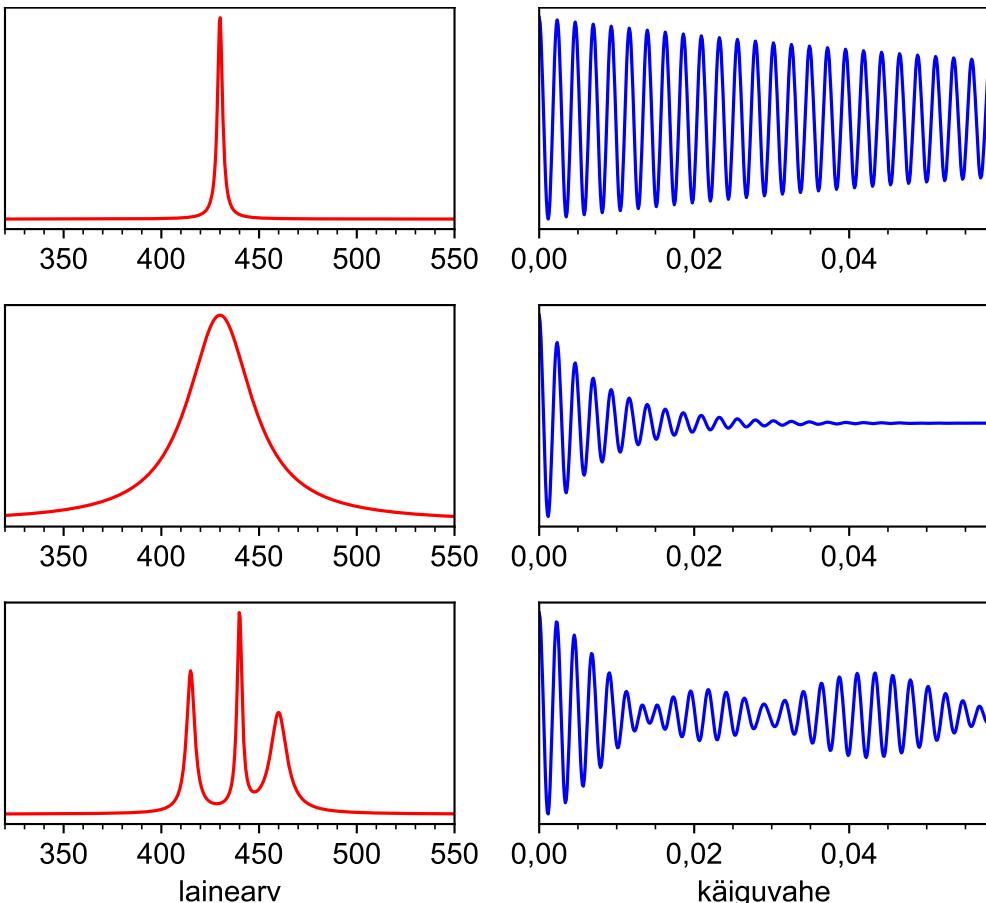
$$\Phi(k) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(kx) dx = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} I(x) \cos(kx) dx.$$

Praktikas kasutatakse infrapunases piirkonnas spektroskoopilist laineavu  $\bar{v}$ , kus  $k = 2\pi\bar{v}$ . Selle kaudu avaldatuna

$$\Phi(\bar{v}) = 8 \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\bar{v}x) dx. \quad (11.5)$$

Joonisel 11.9 on toodud mõningad näited spektraaljaotuse ja vastava interferogrammi vahekorrast. Monokromaatse kiirguse (hästi kitsa üksiku spektrijoone) interferogrammiks on praktiliselt muutumatu amplituudiga siinusvõnkumine, sest sellise kiirguse koherentsipikkus on väga suur. Seevastu pideva (valge) spektriga kiirguse interferogrammis on nullist märgatavalalt erinev signaal ainult  $x = 0$  ümbruses (kus kõikide lainepekkuste jaoks on interferents konstruktivne), käiguvahe suurendamisel kahaneb intensiivsus kiiresti nullile.

Edasi uurime, kuidas sellise spektromeetri omadused sõltuvad kahest tehnilisest piirangust — käiguvahe lõplikust varieerimisulatusest  $L$  ja lõplikust diskreetimissammust  $\delta x$ . Olgu käiguvahe muutmisvahemik  $0 \dots L$  ja mõõdame sellise spektromeetriga monokromaatset kiirgust sagedusega  $\bar{v}_0$ . Interferogramm on sel juhul



Joonis 11.9. Mõningate spektrite (vasakul) interferogrammid (paremal). Kõik individuaalsed spektrijooned on võetud Lorentzi kontuuriga.

antud valemiga 11.3 (kus  $\nu = \bar{\nu}_0$ ), kuid see on teada ainult käiguvahe muutumise

vahemikus  $x = 0 \dots L$ . Seega arvutuslik spektraaljaotus

$$\begin{aligned}\Phi(\bar{\nu}) &= 8 \int_0^L I(x) \cos(2\pi\bar{\nu}x) dx \\ &= 4I_0 \int_0^L \cos(2\pi\bar{\nu}_0 x) \cos(2\pi\bar{\nu}x) dx \\ &= 2I_0 \int_0^L \{\cos[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)x] + \cos[2\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)x]\} dx \\ &= 2I_0 \frac{\sin[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)L]}{2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)} + 2I_0 \frac{\sin[2\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)L]}{2\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)} \\ &\approx I_0 \frac{\sin[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)L]}{\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)}.\end{aligned}$$

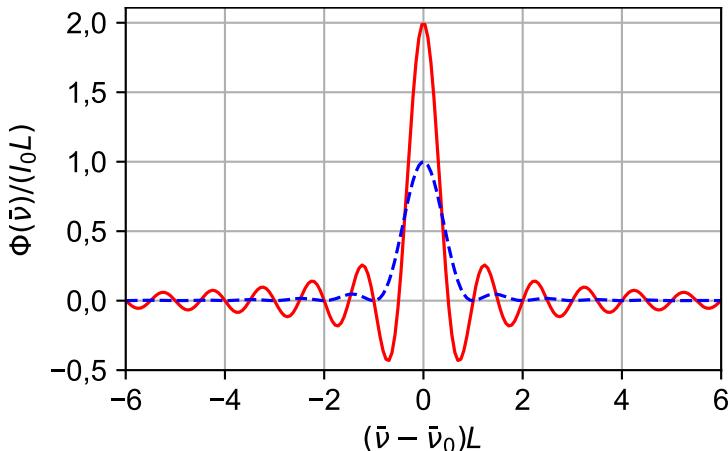
( $\bar{\nu} \approx \bar{\nu}_0$  korral võib teise liikme arvestamata jäätta.) Ideaalis oodatavad delta-funktsiooni asemel saime joonisel 11.10 kujutatud kõvera (nn sinc-funktsiooni).  $L \rightarrow \infty$  korral läheneb see töepoolset delta-funktsioonile. Saadud kõverat võib vaadelda Fourier' spektromeetri aparaadifunktsioonina. Keskse piigi (peamaksimumi) laius on ligikaudu  $\delta\bar{\nu} = 0,60/L$ . Seda võibki nimetada Fourier' spektromeetri lahusvõimeks.

Kahjuks iseloomustab sinc-funktsiooni suhteliselt tugevate kõrvalmaksimumide olemasolu, mis võivad mõningail juhtudel häirida töepärase spektraaljaotuse mõõtmist (juhtumisi võib just sellise kõrvalmaksimumi kohal paikneda mõni nõrk kitsas spektrijoon). Aparaadifunktsiooni kuju on võimalik parendada (sedá küll lahutusvõime arvelt) korruutades interferogrammi mõnesuguse kaalufunktsiooniga  $W(x)$ , mille tulimesena interferogrammi erinevaid osi võetakse arvesse erineva kaaluga.  $W(x)$  on enamasti sellise kujuga, et  $x = 0$  korral  $W = 1$  ja  $x = L$  juures saab nulliks. Üheks lihtsamaks näiteks võiks olla kolmnurkne kaalufunktsioon  $W(x) = 1 - |x|/L$ . Sel juhul eelnev analüüs annaks spektri kujuks

$$\Phi(\bar{\nu}) = I_0 L \left\{ \frac{\sin[\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)L]}{\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)L} \right\}^2.$$

Vastav kõver on samuti kujutatud joonisel 11.10. Seekord kõrvalmaksimumid on märksa madalamad, kuid tsentraalne maksimum on mõnevõrra laiem.

Teine probleem peegli piiratud liikumisulatuse kõrval on lõplik diskreetimissagedus: interferogrammi lugemeid võetakse lõpliku sammuga  $\delta x$ , st  $x$ -i väärustel  $m\delta x$ , kus



Joonis 11.10. Monokromaatse kiirguse mõõtmise tulemus Fourier' spektromeetriga, kui käiguvahet muudetakse vahemikus  $x = 0 \dots L$ . Sinise kriipsjoonega kõver vastab juhule kus interferogrammille on rakendatud kaalufunktsiooni  $W(x) = 1 - |x|/L$ .

$m = 0, 1, 2, \dots$ . Järelkult valemis 11.5 integraal asendub summaga:

$$\Phi(\bar{v}) = 8\delta x \sum_m I(m\delta x) \cos(2\pi\bar{v}m\delta x) \quad (11.6)$$

Valem 11.6 võib anda ekslikke tulemusi, kui  $\delta x$  on liiga suur. Nimelt, valem 11.6 annab identsed tulemused sageduste  $l/(2\delta x) \pm \text{Const}$  jaoks, kus  $l = 1, 2, \dots$ . Järelkult tulemus on üheselt määratud vaid piirkonnas  $0 \leq \bar{v} < 1/(2\delta x)$ , mistöttu  $\delta x$  tuleks valida nii väike, et  $1/(2\delta x)$  oleks suurem kui on kõrgeim sageduskomponent analüüsitasavas kiirguses.

Viimaks tuleb arvestada ka asjaoluga, et interferomeetrisse sisenev kiirtekimp saab olla ideaalselt kollimeeritud ainult punktallika (st lõpmata kitsa sisendpilu) korral. Sel juhul oleks aga seadme valgusjõud kaduvväike. Analüüs näitab, et kiirtekimbu hajumisest tingituna väheneb seadme lahutusvõime, kusjuures  $\bar{v}/\Delta\bar{v} = \alpha^2$ , kus  $\alpha$  on kiirtekimbu maksimaalne hajumisnurk. Sellest järeltub, et lahutusvõime ja valgusjõud on jällegi vastandlikud eesmärgid, kuigi Fourier' spektromeetri valgusjõud on sama lahutusvõime juures siiski märksa parem kui klassikalisel spektraalseadmel.

## 12 KIIRGUSE VASTUVÕTJAD

### 12.1 Fotodetektorite olemus ja liigitus

Kiirguse vastuvõtja ehk **kiirgusdetektor** ehk **fotodetektor** konverteerib valguse intensiivsuse mingiks lihtsasti mõõdetavaks signaaliks (enamasti elektriliseks signaaliks, nagu voolutugevus või pinge). Optilises diapasoonis kasutatavad detektorid võib tööpõhimõtte järgi liigitada järgmistesse kategooriatesse:

- **Termilistes detektorites** toimub materjali soojenemine neeldunud kiirgusenergia arvel ning mõõdetakse tekkinud temperatuurimuutust. Viimane on proporsionaalne neeldunud kiirguse võimsuse või energiaga. Tuntuimad termilised detektorid on **bolomeeter**, **termopaar** ja **püroelektriline detektor**. Termiliste detektorite kasutamine on kõige otstarbekam infrapunases piirkonnas, kus footonite energia pole piisav elektronergastuste tekitamiseks, küll aga kristallvõre võnkumiste er gastamiseks. Sageli kasutatakse neid siiski ka ülejäänud optilises diapasoonis intensiivsema kiirguse registreerimiseks (nt laserkiire võimsuse mõõtmiseks jms). Termiliste detektorite tugevaks küljeks on lai spektraalne tööpiirkond (puudub spetsiifiline sõltuvus lainepekkusest) ning konstruktsiooni lihtsus. Puuduseks on aga aeglane reageerimine kiirguse intensiivsuse muutustele ( $>1$  ms).
- **Fotoelektrilised detektorid** põhinevad **fotoefektil** ja registreerivad seega sisuliselt juba footoneid, mitte kiirguse energiat. See ei pruugi tähendada, et footoneid ka reaalselt ühekaupa registreerida õnnestub, sest see sõltub juba sellest, kas õnnestub fotoelektroni tekkimist selektiivselt võimendada. Fotoelektrilised detektorid võib omakorda liigitada kaheks:
  - **Välise fotoefekti** puhul on footoni energia piisav selleks, et elektron aine pinnalt täielikult vabastada (toimub elektronide emissioon **fotokatoodist**). Vabanenud elektronid suunatakse elektrivälja abil anoodile ja tekitavad välisahelas mõõdetava voolu. Sellisel põhimõttel toimivateks detektoriteks on **vaakumfotoelement** ja **fotoelektronkordisti**.
  - **Sisemisel fotoefektil** põhinevad detektorid (**fotodiood**, **fototakisti**, **CCD**) on pooljuhtseadised, kus footonite neeldumise tulemusena genereeritakse **aine sees** vabu laengukandjaid (elektronid, augud). Teisisõnu, footon vabastab elektroni

vaid keemilisest sidemest, aga mitte ainest. Erinimelised laengud lahutatakse elektriväljas ja põhjustavad voolu välisahelas või kogutakse kondensaatorisse.

Fotoelektrilised detektorid on termiliste detektoritega võrreldes märksa tundlikumad ja kiirema reaktsiooniga ( $<100$  ns), kuid see-eest nende tundlikkus sõltub tugevasti lainepekkusest ja spektraalne tööpiirkond on võrdlemisi kitsas.

- **Fotokeemilistel protsessidel** põhinevad detektorid: fotoplaat, silm. Need on siin ära mainitud vaid täielikkuse huvides, sest fotoplaati tänapäeval praktiliselt ei kasutata, kuigi lihtsate spektraalseadmete (nt spektroskoop) või spetsiaalse vajaduse korral võib spektri vaatamine palja silmaga olla vajalik.

Nii fotoelektrilised kui ka fotokeemilised detektorid on **footondetektorid** ehk **kvantdetektorid** selles mõttes, et nad reageerivad individuaalsetele footonitele. Enamasti peetakse footondetektorite all siiski silmas vaid fotoelektrilisi detektoreid, kus põhimõtteliselt saab signaali piisavalt võimendada saavutamaks ühe footoni registreerimise tundlikkust (fotoelektronkordisti, laviinfotodiood, paremad CCD seadmed). Selliseid detektoreid saab ja on sageli mõttetas kasutada mõõtes mitte pidevat (analoog-) signaali vaid otsestelt *loendades* footonite neeldumisel tekkivaid elektrimpulssse.

Detektoreid, mis võimaldavad mingi täpsusega määrata punkti, kus kiirgus langeb detektori pinnale, nimetatakse **koordinaaditundlikeks**. Sellisteks detektoriteks on fotoplaat, fotodiodide rivi ja CCD või CMOS maatriks. Ka termilisi detektoreid on võimalik realiseerida maatriksi kujul, koosnevana termiliselt isoleeritud mikroelementidest. Neid kasutatakse näiteks termokaamerates.

## 12.2 Spektroskoopiliste detektorite tööpõhimõtted

Lihtrne arutluskaik veenab, et spektroskoopilisteks mõõtmisteks piisavalt tundliku detektori loomine ei ole sugugi triviaalne. Lihtsaimad fotodetektorid — fotodiood ja vaakumfotoelement — genereerivad ideaaljuhul iga neeldunud valguskvandi kohta ühe fotoelektroni, nii et välisahelas tekib kaduvväike, vaid ühele elementaarlaenguile vastav elektrivool. Keskpärane mikroampermeeter (näiteks multimeetri koosseisus) suudab registreerida vähimat voolu suurusega  $0,01 \mu\text{A}$ . See vastab valguse tugevusele suurusjärgus  $10^{11}$  footonit/s ehk  $0,01 \mu\text{W}$ . Intensiivsete valgusalalikate

mõõtmiseks ette nähtud seadmete jaoks (näiteks laseri võimsusmõõtja, luksmeeter vms) on selline piirtundlikkus piisav. Seevastu spektroskoopias saavutavad signaalid harva sellise tugevuse, sest mitmed spektroskoopilised nähtused (näiteks Raman-hajumine) on juba loomu pooltest ülinõrgad ja lisaks on spektroskoopilisel mõõtmisel praktiliselt alati eesmärgiks (suure) spektraallahutuse realiseerimine. Hindame näiteks suurusjärguliselt signaale luminestsentsi spektraalmõõtmistel. Langegu luminestseeruvale materjalile võrdlemisi tugev ergastav laserkiir võimsusega  $10 \text{ mW}$  ja olgu luminestsentsi tekitamise energеetiline efektiivsus  $10\%$ . Üle kõikide ruumisuundade hajutatud kiirgust on praktiliselt võimatu tervikuna kokku koguda, olgu vastav efektiivsus jällegi  $10\%$ . Spektraalseadme ja detektori summaarne efektiivsus olgu samuti  $10\%$ . Viimaks, et spektri kuju adekvaatselt üles võtta, võiks spektraallahutus olla ca 100 korda väiksem kui on kiirgusriba kogu ulatus. Kokkuvõttes saame, et ühe detekteeritava lainepekkuse ümbruses jäab järgi vaid  $0,1 \mu\text{W}$  valgusvõimsust. Sageli on mõõdetavad signaalid veel tuhandeid kordi nõrgemad. Detektori voolu saab muidugi oluliselt võimendada, kuid üksiku fotoelektroni signaali eristamine kogu mõõtesüsteemis valitseva elektrilise müra foonil on ikkagi praktiliselt võimaltu. On siiski olemas mitmeid, tänaseks üsna levinud meetodeid suure tundlikkuse saavutamiseks.

- Esmane samm on detektori *mahajahutamine* võimalikult madala temperatuurini, et alla suruda detektori enda **termiline müra**. Sellega me ei suuda siiski lahti saada fotoelektrilise signaali võimendamise ja digitaliseerimisega kaasnevast mürist.
- Üks vanimaid meetodeid on võimendada üksiku fotoelektroni signaali juba *detektori sees*, enne detektori väljundsignaali regstreerimist. Selleks tuleb leida võimalus "paljundada" igat footoni poolt tekitatud elektroni, nii et footoni neeldumise tulemusel tekiks võrdlemisi tugev, mürist selgelt eristuv vooluimpulss. Sellist **elektronkordistamise** põhimõtet kasutavad fotoelektronkordisti, laviinfotodiood ja tänapäeval ka paremad CCD kaamerad.
- Igat fotoelektroni ei peaks hakkama eraldi detekteerima, kui leiduks võimalus fotogenereeritud laengukandjate akumuleerimiseks detektori sees. Selliselt oopererivad CCD sensori elemendid.
- Lainepekkuse skaneerimise asemel oleks tulusam regstreerida signaali korraga kõigil lainepekkustel, et jäädks rohkem aega signaali kogumiseks/keskmistamiseks. Seda võimaldavad näiteks diooddrivi ja CCD.

## 12.3 Detektorite põhilised karakteristikud

Põhimõtteliselt piisab kui valguse tugevuse ja detektori väljundsignaali vahel eksisteerib ühene vastavus. Seda vastavust väljendab **ülekandefunktsioon**. Siiski, enamike detektorite korral on ülekandefunktsioon teatavas valguse intensiivsusste vahemikus *lineaarne*. Selles diapasoonis saab detektorit iseloomustada **koste e. tundlikkusega**, mis väljendab detektori väljundsignaali muutust, mis vastab valguse intensiivsuse ühikulisele muutusele. Näiteks fotodioodi puhul võib seda väljenda ühikutes A/W, termopaari puhul ühikutes V/W jne. Fotoelektriliste detektorite puhul võib kasutada ka **kvantsaagise** mõistet, mis väljendab töenäosust, et detektorile langev footon tekib fotoelektroni, mis annab panuse detektori väljundsignaali. Fotoelektrilise, ilma (sisese või välise) võimenduseta detektori maksimaalne teoreetiline tundlikkus on üks elektron valguskvandi kohta ( $e/hv$ ) ehk nähtavas piirkonnas  $\sim 0,4 \text{ A/W}$ .

Fotodetektori tundlikkus sõltub üldiselt lainepekkusest määrates **spektraalse diapasooni**, kus antud detektorit on mõistlik rakendada. Kui termilised detektorid on võrdlemisi tuimad kiirguse lainepekkuse suhtes, siis fotoelektrilistel detektoritel võib see sõltuvus olla väga järsk ja spetsiifiline. Näited tüüpilise fotoelektrilise detektori spektraaltundlikkusest on toodud joonisel 12.1.

Mõned fotodetektorid väljastavad nullist erinevat signaali isegi juhul kui valguse intensiivsus on null. Sellise **pimesignaali** mõju on võimalik osaliselt elimineerida mahalahutamise teel. Siiski, kõikide detektorite väljundsignaalis esineb juhuslik komponent ehk **müra**, seda isegi juhul kui pimesignaal on võrdne nulliga. Detektori väljundsignaali mürataset, mis eksisteerib valguse puudumisel, nimetame **omamüraks**. Ilmselt sellist valgusest tingitud signaali, mis on väiksem omamüra tasemest, ei ole võimalik enam usaldusväärselt registreerida. See määrab detektori **piirtundlikkuse e. lävitundlikkuse**, mis väljendab kiirguse vähimat detekteeritavat intensiivsust.

Niisiis detektor suudab valguse intensiivsust registreerida alates omamüraga määratud lävinivoost kuni teatava maksimaalse intensiivsuseni, mille juures detektori väljundsignaal küllastub või hakkab intensiivne kiirgus detektorit lausa kahjustama. Seda valguse intensiivsuste vahemikku nimetatakse detektori **dünaamiliseks ulatuseks**. Sageli dünaamilise ulatuse ülemine piir samastatakse maksimaalse signaaliga, kus säilib detektori lineaarsus. Samas saab seda ala laiendada ka mittelineaarse koste piirkonda, kui mittelineaarsus matemaatiliselt kõrvalda. Näiteks fotoelektronkordisti

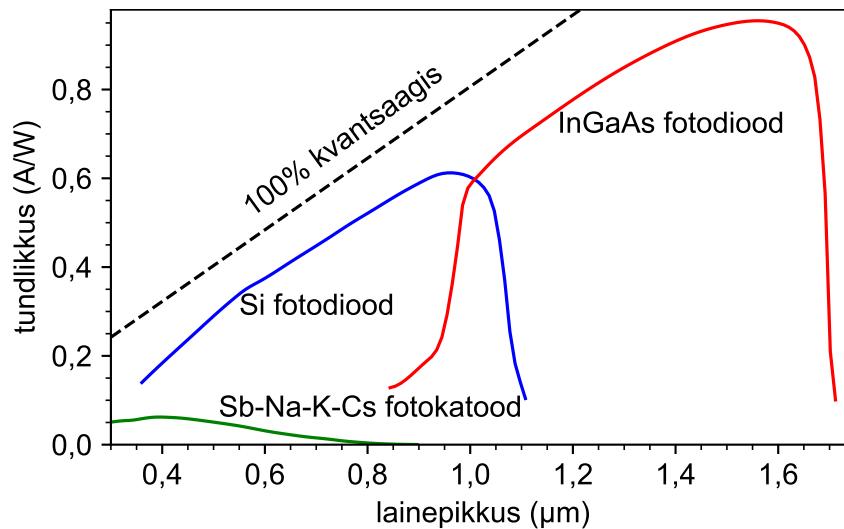
kasutamisel footonloenduse režiimis (millest tuleb juttu edaspidi) tekib mittelineaar sus sellest, et mingist valguse tugevusest alates üksikfootonid enam selgelt ei eristu, st kahe või enama footoni impulsid sulanduvad kokku ja loetakse üheks footoniks. Seda saab kirjeldada lihtsa matemaatilise mudeliga: kui tõeline footonite arv sekundis on  $S_0$ , siis registreeritud impulsside arv on  $S = S_0/(1 + S_0\tau)$ , kus  $\tau$  on teatav karakterne ajavahemik kahe järjestikuse impulsi vahel, mis on veel eristatavad. Ilmselt koste on enam-vähem lineaarne tingimusel  $S_0 \ll \tau^{-1}$ . Olles eelnevalt kindlaks teinud  $\tau$  väärtsuse, saame registreeritud signaali  $S$  kaudu taastada tõelise signaali  $S_0 = S/(1 - S\tau)$ . Sel viisil saame veel  $1\dots 2$  suurusjärku dünaamilist diapasooni juurde.

Valguse intensiivsuse muutumisel kulub teatav karakterne ajavahemik selleks, et detektori väljundsignaal jõuaks reageerida. Seda nimetatakse detektori **reaktsiooniajaks**. Parimate fotolektrilistel detektoritel on see suurusjärgus  $0,1 \text{ ns}$ . Detektori reaktsiooniaega võib defineerida ja mõõta ka mitmel muul meetodil. Näiteks ülilühikese (st praktiliselt lõpmata lühikese) valgusimpulsi mõõtmise annab detektori väljundsignaaliks lõpliku kestusega elektriimpulsi, mille kestus karakteriseerib reaktsiooniaega. Reaktsiooniaja  $\tau_0$  pöördväärus määrab **piirsageduse**  $f_0$  vastavalt seosele  $2\pi f_0 = 1/\tau_0$ . Muutused valguse intensiivsusess, mis leiavad aset suurema sagedusega kui  $f_0$ , ei ole praktiliselt detekteeritavad (keskmistuvad välja), sest signaali intensiivsus on "laiali määritud" ajalise aknaga  $\tau_0$ . Detektori tundlikkus kui funktsioon valguse intensiivsuse moduleerimise sagedusest määrab detektori **sageduskoste**. Väikestel sagedustel kuni piirsageduseni  $f_0$  on detektori koste praktiliselt muutumatu, sageduse  $f_0$  ümbruses ja sellest kõrgematel sagedustel kukub väga kiiresti.

**ÜLESANNE 36.** Laserkiire ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) võimsuse mõõtmiseks suunatakse see fotodioidile. Fotodioodiga ühendatud ampermeeter näitab voolutugevust  $12 \text{ mA}$ . Kui suur on laserkiire võimsus, kui eeldada et fotodioid on ideaalne? **Vastus:**  $33 \text{ mW}$ .

## 12.4 Müra

Fundamentaalne ja alati eksisteeriv müra komponent on kiirguse korpuskulaarsest loomusest tingitud müra (haavelmüra), mis avaldub eelkõige nõrkade (ühe footoni tasemel registreeritavate) signaalide korral. Nagu jaotises 2.2.3 selgus, on sellise



Joonis 12.1. Levinud fotodioodide tüüpilised tundlikkuse spektraalsõltuvused. Võrdluseks on toodud ka tüüpilise fotoelektronkordisti tundlikkus. Katkendjoonega on märgitud ideaalse fotoelektrilise detektori tundlikkus, mille kvantsaagis on ühtlaselt 100%.

müra amplituud võrdeline ruutjuurega signaali intensiivsusest. Samale statistikale allub ka teine oluline müra allikas, mis on seotud laengukandjate termilise generatsiooni ja rekombinatsiooniga pooljuhtides või siis elektronide termilise emissiooniga fotokatoodist.

Mõõtmistulemuse kvaliteeti ehk usaldatavust võib iseloomustada signaali tugevuse ja müra amplituudi suhtega ehk **signaal-müra suhtega** (tähis SNR, *Signal-to-Noise Ratio*). Näiteks selleks, et signaal oleks üldse tuvastatav, peab SNR  $\gtrsim 1$  ehk siis signaali väärthus vähemalt vörreldav detektori omamüra tasemeaga.

Vaatleme näitena footondetektorit, mille kõik mürakomponendid on kirjeldatavad Poissoni statistikaga. Detektori väljundsignaali (impulssi sekundis) annab panuse nii uuritavast kiirgusest tingitud signaal  $S$  kui ka detektori pimesignaal  $D$  (joon. 12.2). Olgu signaali kogumise aeg  $\Delta t$ . Arvestades, et erinevad müra komponendid on üksteisest sõltumatud, saame SNR jaoks järgmise avaldise:

$$\text{SNR} = \frac{S\Delta t}{\sqrt{(S+D)\Delta t}} = \frac{S}{\sqrt{S+D}} \times \sqrt{\Delta t}.$$

Signaal  $S$  on seotud valguse intensiivsusega  $I$  (footonit/sekundis) läbi detektori kvantsaagise  $\eta$ :  $S = \eta I$ , nii et kokkuvõttes

$$\text{SNR} = \frac{\eta I \sqrt{\Delta t}}{\sqrt{\eta I + D}}.$$

Saadud avaldisest võib teha järgmised järeldused:

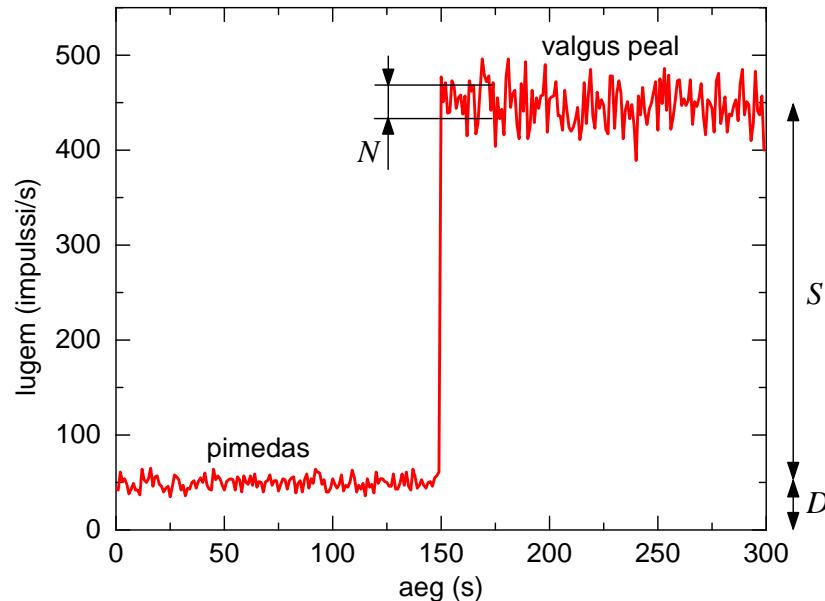
1. Et vähendada müra suhtelist ulatust  $n$  korda, tuleb signaali kogumise aega suurenndada  $n^2$  korda.
2. Tugevate signaalide mõõtmisel (st  $S \gg D$ ) on  $\text{SNR} \approx \sqrt{\eta I \Delta t}$ , seega spektri kvaliteeti mõjutab peamiselt vaid detektori kvantsaagis.
3. Ülinõrkade signaalide mõõtmisel (st  $S \ll D$ ) on  $\text{SNR} \approx \eta I \sqrt{\Delta t} / \sqrt{D}$ , st spektri kvaliteeti mõjutab oluliselt ka detektori pimesignaali tase. Sel juhul võib tarvilik olla detektori jahutamine pimesignaali allasurumiseks.

Näiteks joonisel 12.1 on näha, et tüüpilise fotoelektronkordisti kvantsaagis on hulga väiksem vörreldes fotodioodiga. Ometigi piisavalt nõrku signaale on fotoelektronkordistiga palju lihtsam mõõta, sest sisemise võimenduse tõttu on fotovool hulga tugevam ja mürast selgemalt eristuv.

**ÜLESANNE 37.** Uuritava kiirguse blokeerimisel näitab footonloenduse režiimis töötav detektor signaali tugevuseks 500 impulsi sekundis. Kui nõrka valgussignaali (footonit sekundis) on võimalik detekteerida, kui signaali kogumise aeg on (a) 1 s; (b) 10 s? Detektori kvantsaagis on 30%.

## 12.5 Vaakumfotoelement ja fotoelektronkordisti

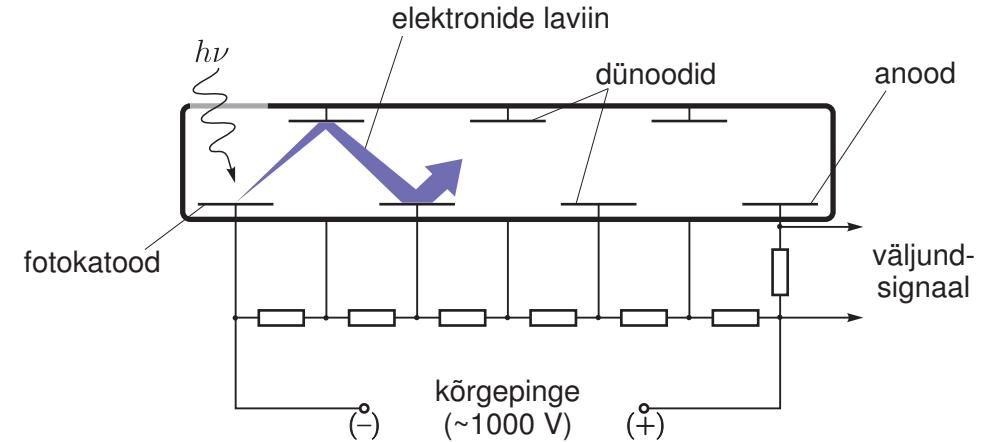
**Vaakumfotoelement** (VFE) koosneb õhust tühjaks pumbatud hermeetilisest klaaskolvist, mille sisse on paigutatud **fotokatood** ja **anood**. Fotokatoodile langev küllalt suure energiaga valguskvant võib sellest teatud töenäosusega välja lüüa elektroni: ilmneb **väline fotoefekt**. Katoodile on antud anoodi suhtes negatiivne potentsiaal, nii et elektriväli suunab elektroni anoodile. Kui elektroodide potentsiaalide vahe on küllalt suur, siis kõik fotoelektronid jõuavad anoodile (küllastusrežiim) ja välisahelas



Joonis 12.2. Fotoelektronkordistiga nõrga signaali mõõtmise simulatsioon. S: mõõdetavast valgusest tingitud signaal, D: pimesignaal, N: müra (ruutkeskmine) amplituud.

registreeritakse pealelangeva valguse intensiivsusega (footonite arvuga) võrdelist voolu.

Nõrkade valgussignaalide poolt tekitatud fotoelektronide voolu on elektrilise müra taustal keeruline mõõta, seetõttu rakendatakse VFE-d spektroskoopias harva. VFE edasiarendus on **fotoelektronkordisti** (FEK), kus toimub fotoelektronide voolu võimendamine **elektronide sekundaarse emissiooni** kaudu. FEK-i põhimõtteskeem on toodud joonisel 12.3. Lisaks fotokatoodile ja anoodile eksisteerib FEK-is hulk täiendavaid elektroode, **dünoode**, mis moodustavad **elektronkordisti**. Fotoelektron suunatakse esimesele dünoonidle. Elektroodide vahel on rakendatud kiirendav pinge suurusjärgus 100 V. Sellise potentsiaalide vahel läbimisel saab elektron piisava energiat, et dünoonidi pinnaga põrkudes lüüa välja mitu sekundaarset elektroni. Viimasid kiirendatakse elektriväljas kuni nad põrkuvad järgmisse dünoonidiga jne. Sel viisil tekib elektronide **laviinpaljunemine**. Anoodil saadakse iga fotoelektroni kohta vooluimpulss, milles elektronide arv on  $\delta^N$ , kus N on dünoonide arv ja  $\delta$  on iga prima-

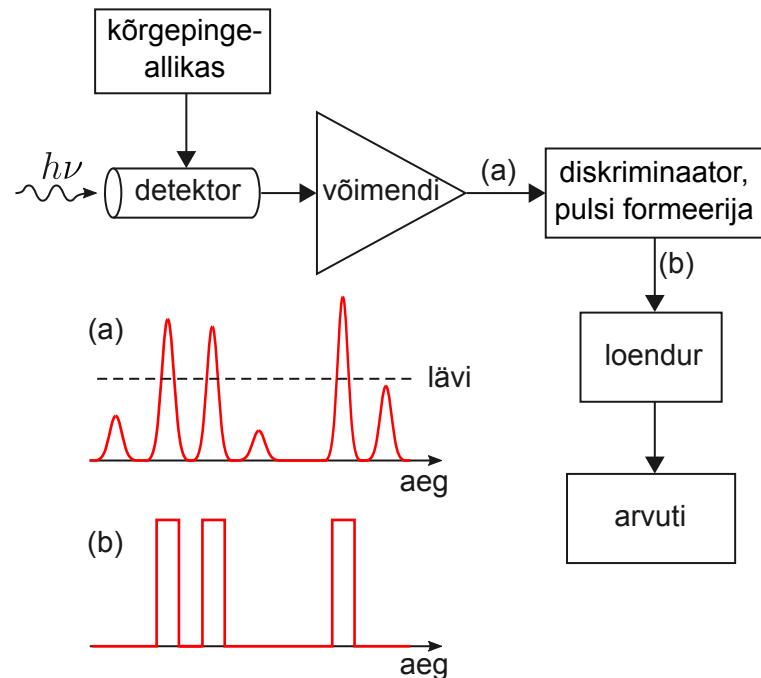


Joonis 12.3. Fotoelektronkordisti põhimõtteskeem. Fotokatoodi, anoodi ja dünoonide kuju ja paigutus reaalses elektronkordistis on märksa keerulisem ja sõltub kordisti tüübist.

elektroni poolt tekitatav sekundaarsete elektronide arv. Tüüpiliselt  $N \sim 10$ ,  $\delta \sim 4$ , seega võimendus on  $\sim 10^6$ . Saadava vooluimpulsi kestus on mõne ns suurusjärgus (kõik sekundaarelektronid ei pruugi jõuda anoodile võrdse aja jooksul). Seega, mõõtes signaale tugevusega  $\lesssim 10^7$  footonit/s, on võimalik neid vooluimpulssesse üksseisest eristada ja sealbi detekteerida üksikuid footoneid. Selline **footonloenduse** režiim, kus detektori väljundisse ühendatud elektroonika loendab fotoelektronide üksikuid vooluimpulssse, ongi kõige levinum FEK-i kasutamisel nõrkade signaalide registreerimiseks.

Valguse puudumisel on siiski võimalik, et katoodil või dünoonidel genereeritakse elektronid soojuslike fluktuatsioonide mõjul. Kui elektron tekib dünoonil, siis ta läbib ainult osa võimendusteest ja tekitab väljundis suhteliselt nõrga impulsi. Fotokatoodilt alguse saanud impulsside väljaselekteerimiseks kasutatakse **diskriminaatorit**, mis laseb loendurisse vaid teatud lävinivoost kõrgema amplituudiga impulsid (joon. 12.4). Pimesignaali saab veelgi alandada fotokatoodi jahutamise ja selle pindala vähendamise teel (kuni paar footonit/s). Punases ning infrapunasest piirkonnas tundlikel fotokatoodidel on pimemüra reeglina hulga suurem, sest elektroni väljumistöö on väiksem ja elektronide termiline emissioon vastavalt lihtsam.

Pealelangeva kiirguse suurte intensiivsuste korral võib FEK-i kasutada ka **voolu-**



Joonis 12.4. Footonloenduse skeem.

**režiimis.** Sel juhul üksikutest footonitest tingitud impulsse ei eraldata, vaid mõõdetakse lihtsalt keskmist voolutugevust anoodil. Voolurežiimis kasutatavad FEK-id on enamasti suurema fotokatoodiga ja lubavad suuremaid voolutugevisi, kuid on ka vastavalt suurema pimesignaaliga.

Nõrkade signaalide mõõtmisel on footonloenduse režiim igas mõttes eelistatud võrreldes voolurežiimiga:

1. Tavaline elektrilise päritoluga müra muutub täiesti ebaoluliseks, kuna registreeritakse vaid tugevaid fotoelektronide poolt initsieeritud impulsse.
2. Ülisuure võimendusega seadmetel (nagu seda on FEK) kipub võimendustegur tugevasti kõikuma, andes täiendava panuse mürasse. Kuigi see tingib impulsside amplituudide varieeruvust, ei mõjuta see praktiliselt impulsside loendamist.
3. Paraneb detektori reaktsiooniaeg. Kui voolurežiim on see määratud fotoelektrooni vooluimpulsi kestusega (mõned ns), siis footonloenduse korral on see kümneid

Materjal	$\lambda_p$ (nm)	$\eta_{\max}$
Ag-O-Cs (S-1)	1100	0.4
Sb-Cs	700	22
Sb-K-Cs	680	28
Sb-Na-K-Cs (S-20)	850	21
Cs-Te	350	11
GaAs	920	30
GaAsP	720	50

Tabel 6. Mõned levinumad fotokatoodi materjalid.  $\lambda_p$  tähistab fotoefekti punapiiri ja  $\eta_{\max}$  on maksimaalne kvantsaagis (%).

kordi väiksem olles määratud täpsusega, millega on võimalik registreerida vooluimpulsi saabumise ajahetke.

Fotokatoodi materjali valik sõltub spektraaldiapasonist. Heal fotokatoodi materjalil peab olema: (1) väike elektroni väljumistöö, et fotoefekt toimuvas ja läheades infrapunases diapasonis; (2) suur neeldumiskoeffitsient ja väike peegelduskoefitsient, et võimalikult suur osa pealelangevast kiirgusest neelduks katoodis; (3) ergastatud elektroni suur vaba tee pikkus, et elektron jõuaks pinnani kineetilise energiaga, millest piisab pinnal eksisteeriva potentsiaalbarjääri ületamiseks. Selliseid tingimusi rahulavad valdavalt mitmesugused pooljuhtmaterjalid (tabel 6). Metallid ja dielektrikud ei ole sobilikud, kuna esimestel on kõrge peegelduskoefitsient, teised on aga nähtavas piirkonnas väikese neelamisvõimega. Suurtel lainepekkustel on kvantsaagis piiratud **fotoefekti punapiiriga**: footoni energia peab ületama elektroni väljumistööd. Lühikese lainepekkuste puhul seab piiri sisenemisakna tegemiseks kasutatava klaasi läbilaskvus. Kõrgekvaliteedilisest kvartsklaasist aknaga on võimalik seda piiri nihutada kuni 160 nm-ni, spetsiaalsete materjalidega (LiF) aga kuni 105 nm-ni. Tööpiirkonnas jäab FEK-i kvantsaagis tüüpiliselt vahemikku 10...30%.

## 12.6 Fotodiood ja laviinfotodiood

**Fotodioodi** töö põhineb pn-siirdel ja protsess toimib mõneti vastupidiselt sellele, mis toimub valgusdioodis (joon. 9.9). Kui pooljuhile langeva valguskvandi energia ületab

keeluvööndi laiust, toimub suure töenäosusega footoni neeldumine ja üks elektron valentstsoonist siirdub juhtivustsooni (tekib elektron-auk paar). pn-siirde tugevas elektriväljas erinimelised laengukandjad eralduvad ja tekitavad täiendava voolu läbi välisahela.

Fotodioodi võib tööle lülitada kahes erinevas režiimis. **Fotogalvaanilises** režiimis on fotodiood eelpingestamata. Fotogenereeritud laengukandjate töttu sisemine potentsiaalibarjääär pn-siirdel alaneb ja dioodi väljundklemmidel tekib potentsiaalide vahel, st seade muutub elektromotoorjõu allikaks. Selles režiimis käitub fotodiood sisuliselt nagu päikesepatarei. **Fotojuhtivas** režiimis on dioodile rakendatud vastupinge. Vastupinge korral läbib pn-siiret teatavasti ainult nõrk küllastusvool. Siirde valgustamisel lisandub sellele fotogenereeritud laengukandjate vool, mis on proporsionaalne kiirguse intensiivsusega. Selles režiimis on fotodioodi reaktsioonikiirus, tundlikkus ja dünaamiline diapasoon paremad kui fotogalvaanilises režiimis, sest kõrge vastupinge tingimustes on siirdeala laius märksa suurem (rohkem footoneid neeldub siirdealas) ja elektriväli tugevam (laengukandjate kiirused on suuremad). Seevastu eksisteerib nullist erinev pimesignaal ning sellest tulenev pimemüra.

Kuigi fotodioodi kvantsaagis ületab tunduvalt FEKi oma, ei saa temaga sisemise võimenduse puudumise töttu siiski detekteerida väga nõrku signaale ( $\lesssim 10^2$  footonit/s). **Laviinfotodioodis** rakendatakse nii tugevaid elektrivälju, et saavutatakse sekundaarse teke **pörkeionisatsiooni** tulemusena. Need sekundaarsed laengukandjad kiirenevad omakorda elektriväljas ja ja tingivad põrgete käigus laengukandjate edasise paljunemise (laviini). Kui vähendada ka dioodi pindala, et alla suuruda elektrilist müra, on võimalik saavutada hulga parem piirtundlikkus võrreldes tavaliste fotodiodidega. Kuigi laviinfotodioodi võimendustegur on suhteliselt väike (~100) võrreldes FEK-iga, on laviinfotodioode võimalik juba rakendada footonloendusrežiimis.

Kõige levinum pooljuhtmaterjal fotodiodide valmistamisel on räni, mille keelutsooni laius on 1,12 eV, seega võimaldab selline fotodiood detekteerida kiirgust, mille laine-pikkus jäab alla 1,1  $\mu\text{m}$  (seda demonstreerib ka tundlikkuse sõltuvus lainepekkusest joonisel 12.1). Sama kehtib ka kõigi muude ränipõhiste sisemise fotoefektiga detektorite (nt CCD) kohta. Seevastu infrapunases diapasoonis on sobilikud pooljuhtmaterjalid Ge ja  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , mis lubavad registreerida kiirgust spektraalvahemikus ligikaudu 800...1700 nm.

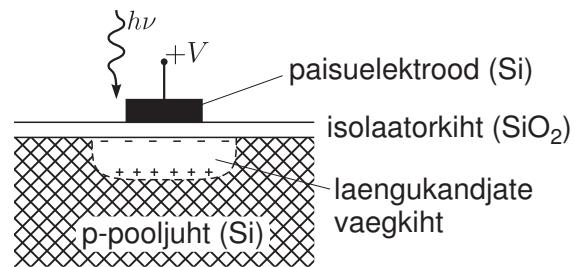
## 12.7 CCD sensor

CCD e. laengusidestusseade (*Charge-Coupled Device*) kujutab endast integraallülitusena realiseeritud mikromõodus pooljuht-sensorelementide regulaarset rivi või maatriksit. Erinevalt tavalistest fotodioodist vms **hetksignaali** väljastavast kiirgusdetektorist omab iga CCD element **elektrilist mahtuvust** ja on suuteline eksponeerimise ajal valgusenergiat akumuleerima elektrilaengu kujul. **Laengusidestuse** mõiste tuleneb kujutise mahalugemise printsibist: sobivate pingimpulsside rakendamisega õnnestub kogunenud laengud väga väikeste kadude ja moonutustega ümber tõsta ühelt elemendilt teisele ja sel viisil kogu kujutis piksel-haaval registreerida.<sup>36</sup>

CCD valgustundlikuks rakuks on põhimõtteliselt fotodioodi ja kondensaatori kombinatsioon, mis on implementeeritud nn MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) tehnoloogial baasil. Sellise fotoraku üks lihtsamaid konstruktsioone on kujutatud joonisel 12.5. p-tüüpi räni (Si) alusele on kasvatatud õhuke (<100 nm paksune)  $\text{SiO}_2$  isolatorkiht ja selle peale läbipaistev polüräni elektrood (paisuelektrood). Kui rakendada paisuelektroodile positiivne potentsiaal, tõrjutakse dielektrikukihi lähedal viibivad enamuslaengukandjad (augud) eemale ja moodustub laengukandjate vaegkiht. Kui nüüd selles piirkonnas neeldub footon, siis tekkinud elektron ja auk eraldatakse üksteisest vaegkihis eksisteeriva elektrivälja toimel. Elektronid kogunevad dielektriku pinnale. Kuni teatud elektrilaengu koguseni (mille määrab süsteemi elektrimahtuvus ning rakendatud ping) on akumuleerunud laengu suurus proporsionaalne neeldunud kiirgusdoosiga.

CCD elementidesse kogunenud laengute väljalugemine toimub ükshaaval. Kõik ühes veerus paiknevad elemendid on laenguliselt sidestatud, st on võimalik üsna väikese kadudega tõsta akumuleerunud elektrilaeng ühelt elemendilt teisele. Selisse ülekanne teostamiseks on iga MOS elemendiga ühendatud mitu elektroodi. Laenguülekanne teostatakse mitme-etapiliselt, elektroode vaheldumisi sobivalt pingestades, nii et laengupakett (mis on igal hetkel lokaliseeritud potentsiaaliaugus) valgub jätk-järgult ühest MOS elemendist teise. Seda protsessi illustreerib joonis

<sup>36</sup> CCD tehnoloogia arenemisest asendada klassikalises videokaameras kasutatav elektronkiirega skaneerimisel põhinev kujutise registreerimise seade (vidikon) ainuüksi tahkisefüüsikal baseeruva kompaktsema, vähem energiat tarbiva ja väiksematel pingitel opereeriva maatriksdetektoriga. Teiseks CCD arengustiimuliks oli digitaalmälude arendamine, aga selles vallas ei osutunud CCD konkurentsvõimeliseks.



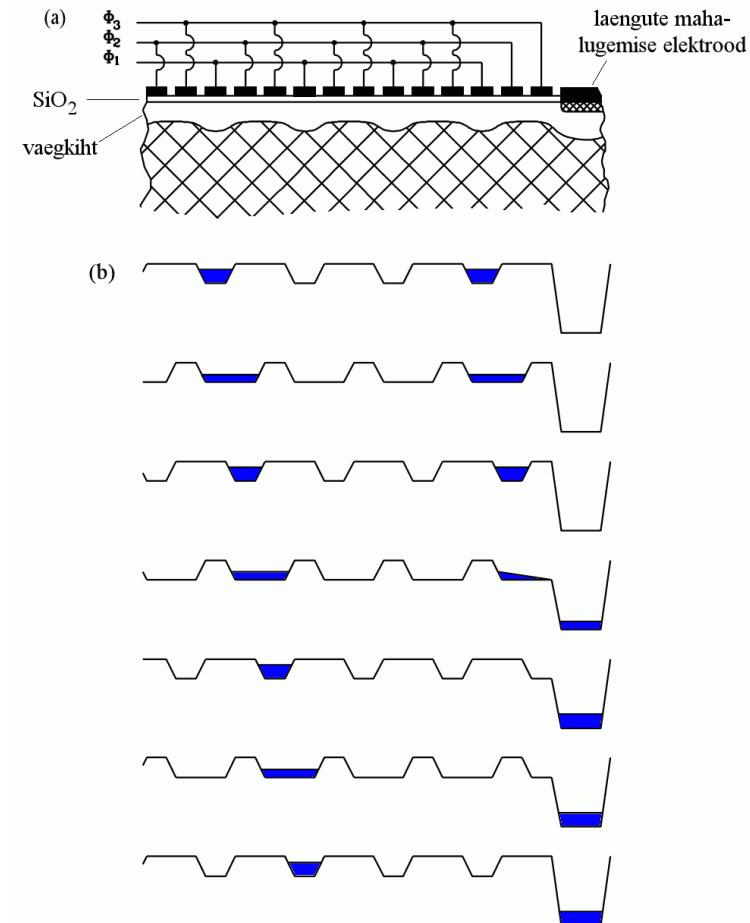
Joonis 12.5. MOS kondensaator.

## 12.6.

Terve CCD kujutise väljalugemine toimub nihkeregistri põhimõttel: alguses nihutatakse kõik read ühe võrra allapoole. Viimases reas olevad laengud asetatakse horisontaalsesse nihkeregistrisse ((joon. 12.7)), kust toimub laengute järjestikune väljalugemine, võimendamine ja digiteerimine. Protsessi korratakse kuni kõik read on maha loetud.

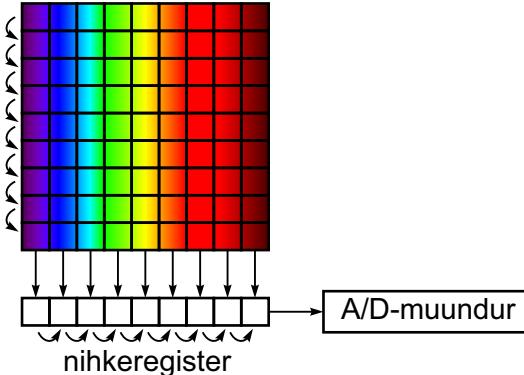
Erinevalt tavatitarbijaile suunatud CCD-dest on teadusrakendusteks kasutatavaid CCD-dest elementide arv võrdlemisi väike (kuni mõni tuhat reas), seestavutatavad CCD-dest elementide arv võrdlemisi suured (kuni mõnikümmend mikromeetrit), sest sellega saavutatakse suurem dünaamiline diapasoon ja signaal-müra suhe. Räni fotodiood küllastub umbes 1000 elektroniga iga ruutmikroni kohta, seega näiteks  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  piksl suurusega õnnestub ühe ekspositsiooniga koguda  $\sim 10^5$  neeldunud footoni signaal.

CCD sensori signaalis on lisaks valguse kvantloomusest tulenevale paratamatulte **haavelmürale** veel vähemalt kaks põhilist mürakomponenti. Esiteks, elektronaukpaare sünnib CCD elementides ka termilise agitatsiooni toimel (nii nagu mis tahes pooljuhtseadises). Seda nimetame **termiliseks müraks**. Tavatemperatuuridel tingib see (vähemalt spektroskoopilisi rakendusi silmas pidades) märkimisväärse pimesignaali ja vastava mürataseme, kuid detektori jahutamisega on võimalik see probleem praktiliselt annulleerida. Teaduslikud CCD kaamerad lubavad sageli sensori jahutada  $-100^\circ\text{C}$  juurde, mis viib termilise generatsiooni tempo väiksemaks kui 0,001 elektri sekundis (pikseli kohta), mis on juba tühine vörreldes tüüpiliste spektroskoopiliste signaalidega. Tõsisem müra allikas on **väljalugemismüra**. Kuigi korralikel CCD sensoritel on see viidud juba väga väikeseks (alla 5 elektroni), ta-



Joonis 12.6. Laenguülekande realiseerimine CCD elementide vahel. Joonis (a) kujutab kolmeaasilist elektroodide süsteemi, joonis (b) aga kirjeldab laengupakkide liikumist muutlikus potentsiaaliväljas, mis saavutatakse nende elektroodide järgjärgulisel sobival pingestamisel.

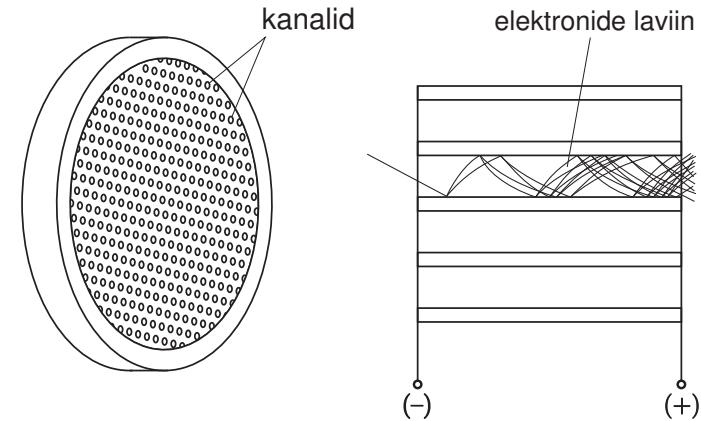
kistab see siiski ülinõrkade signaalide möötmist, sh üksikfootonite regstreerimist. Tänapäevaks eksisteerib juba kaks CCD kaamera tüüpi, mis suudavad üksikuid footoneid siiski regstreerida — EMCCD ja ICCD. Mölemad kasutavad fotoelektron-kordistamise ideed, kuid täiesti erineval viisil.



Joonis 12.7. CCD kujutise väljalugemine nihkeregistri põhimõttel.

EMCCD (*Electron Multiplying CCD*) puhul lisatakse vahetult peale nihkeregistrit (en-ne laengu väljalugemist) täiendav võimendusregister, kus toimub primaarelektronide paljundamine pörkeionisatsiooni mehhanismiga (samal põhimõttel nagu laviinfotodioidis). Summaarne võimendustegur võib küündida tuhendetesse. Järelikult iga fotoelektron annab väljundis signaali, mis on kindlalt suurem väljalugemismürast. Selline CCD lugemise režiim on otstarbekas peamiselt vaid juhul kui signaalid on töesti ülinõrgad, st ekspositsiooni välitel koguneb igasse pikslisse köige rohkem üks fotoelektron, nii et signaali mahalugemist on võimalik teostada footonloenduse põhimõttel, st sobiva lävitsemega võrdlemisel saab otsustada, kas piksel sisaldaas fotoelektroni või mitte. Suurema signaali puhul elektronkordistus pigem lisab täiendavat müra, sest kordustusprotsess ise on teatud määral stohhastiline ja kindla suurusega võimendustegurit ei ole võimalik garanteerida. Lisaks väheneb ka sensori dünaamiline ulatus.

ICCD (*Intensified CCD*) kaameras kasutatakse harilikku CCD maatriksit, kuid selle ette asetatakse kujutist võimendav süsteem, mis koosneb fotokatoodist, mikrokanalplaadist ja luminestseeruvast ekraanist. **Mikrokanalplaat** (MKP) koosneb peenikeste paralleelseste kanalite (kapillaaride) kimbust (joon. 12.8), kus iga kanal funktsioneerib nagu elektronkordisti. MKP ette asetatud fotokatood emiteerib valguse toimel elektrone, mis peale elektriväljas kiirendamist kanali seintega pörkudes tekitavad sekundaarseid elektrone ja algatavad sellega elektronide laviini. Kanalist väljuv elektronide kimp suunatakse luminestseeruvale ekraanile, mis tekitab sisendsignaali võimendatud kujutise. Viimane juhitakse lõpuks fiibrite kimbuga CCD maatriksile. Sellisel viisil saavutatakse jällegi olukord, kus iga fotoelektron indutseerib CCD pikslis laengu,



Joonis 12.8. Mikrokanalplaat põhimõtteskeem.

mis kindlalt ületab CCD väljalugemismüra. Lisaks sellele toimib MKP kui ülikiire elektrooniline katik, mida saab rakendatud pinge muutmisega avada või sulgeda. See loob väga mugava võimaluse aeglahutusega spektrite mõõtmiseks. Näiteks pärast proovi ergastamist laserimpulsiga saab määrata nanosekundite täpsusega, millisel ajavahemikul eksponeeritakse CCD-d. Ei elektrooniliselt ega mehaaniliselt katikuga ei ole võimalik CCD eksponeerimist nii kiiresti kontrollida.

Selle teema lõpetuseks märgime, et eksisteerib veel teinegi tahkisefüüsikaline maatrickssensori tehnoloogia, CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), kus laengülekande kontseptsiooni ei rakenda, vaid iga piksel ise sisaldab elektroonikat, mis muundab fotolaengu pingeks. Kõik pikslid on individuaalselt adresseeritavad (nagu arvuti muutmälu) ja kujutis digitaliseeritakse ühe või mitme A/D-muundaja abiga. Kuigi tavalafotograafias on CMOS väga populaarne, siis spektroskoopias eelistatakse CCD sensoreid, mille pikslid on ühtlasema tundlikkusega ja suurema dünaamilise ulatusega.

## EESTIKEELNE KIRJANDUS

- [1] I. Saveljev, *Füüsika üldkursus*, 3. köide, Tallinn, 1979.
- [2] I. Jaek, *Optilise kiirguse teke aines*, Tartu, 1990.

[3] I. Rammo, *Spektraalseadmed*, TÜ Kirjastus, 2002.

## INGLISEKEELNE KIRJANDUS

- [4] J. Garcia Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley, 2004.
- [5] W. Demtröder, *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*, Springer, 1996.
- [6] E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley, 1987.
- [7] E. Longhurst, *Geometrical and Physical Optics*, Longman Scientific & Technical, 1990.
- [8] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer, 1995.

- [14] J. Lembra, *Bohri teooria*, <http://teemant.physic.ut.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=3611/Bohri+teooria.pdf>
- [15] Hamamatsu Photonics, *Photomultiplier tubes: basics and applications*, [http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/ETD/pmt\\_handbook\\_complete.pdf](http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/ETD/pmt_handbook_complete.pdf)
- [16] *Light sources for scientific applications*, firma LOT Quantum Design kodulehe-külg, <https://lot-qd.de/>.
- [17] NIST Atomic Spectra Database, [http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main\\_asd](http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd).
- [18] E. Nõmmiste, M. Kirm, *Uuringud sünkrotronkiirgusega*, [http://www.fyysika.ee/doc/akad\\_92\\_sykro.pdf](http://www.fyysika.ee/doc/akad_92_sykro.pdf).

## ABIMATERJALID INTERNETIS

- [9] V. Kiisk, *Maxwelli võrrandid*, <https://kodu.ut.ee/~kiisk/maxwell.pdf>
- [10] J. Kikas, Materjalimaailm, <http://www.physic.ut.ee/materjalimaailm/Kirjed/Luminofoorid.htm>
- [11] I. Leito, *Spektroskoopilised analüüsimeetodid*, <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/Spec/>.
- [12] J. Krustok, *Pooljuhtmaterjalide optiline spektroskoopia*, <http://staff.ttu.ee/~krustok/teaching.htm>.
- [13] S. Flyckt, C. Marmonier, *Photomultiplier tubes: principles and applications*, <http://www.jhu.edu/iic/Photomultipliers.pdf>.

## A Kaootilise kiirguse kirjeldamine

Klassikalise ettekujutuse kohaselt moodustub kiirgava objekti (nt hõõguva või lumineeruva keha) poolt emiteeritav elektromagnetlaine suure hulga kiirgavate aatomite individuaalsete lainejadade liitumise tulemusena. Elektrivektor, jälgituna konkreetses ruumipunktis, avaldub niisiis summana

$$\mathbf{E}(t) = \sum_i \mathbf{E}_i(t), \quad (\text{A1})$$

kus  $\mathbf{E}_i(t)$  on  $i$ -nda aatomi panus väljatugevusse. Tavaliste kiirgusalikate korral on aatomite kiirgusaktid üksteisest täiesti sõltumatud. Individuaalsed lainejadad  $\mathbf{E}_i(t)$  on juhuslikult muutuvate algfaasidega (võnkefaas võib hüppeliselt muutuda näiteks pärast põret teise aatomiga), samuti kahaneb laine amplituud aja jooksul energia kaotamise tõttu. Selle tulemusena ka summaarset lained  $\mathbf{E}(t)$  ei saa vaadelda kui lõputut siinulainet. Karakteerset ajavahemikku  $\Delta t_c$ , mille vältel lained  $\mathbf{E}(t)$  võib pidada siinuseks, nimetatakse kiirguse *koherentsiajaks*. Karakteerset pikkust  $\Delta x_c$ , mille ulatuses valguslainet võib pidada siinuseks, nimetatakse vastavalt *koherentsipikkuseks*. Tavaliste valgusalikate korral  $\tau_c \sim 10^{-8}$  s ja  $l_c \sim 1$  m. Pikemate ajavahemike ulatuses tuleb elektrivektori muutumist valguslaines lugeda kaootiliseks.

Olu meil antud lõpmatu lainejada  $E(t)$  (vaatleme lihtsuse mõttes lineaarselt polariseeritud kiirgust). Tekib küsimus, kuidas on selle laine energia jaotunud erineva sagedusega (lainepekkusega) komponentide vahel (st. millise värvigammaga spektri me saame, suunates selle kiirguse läbi prisma). Fourier' analüüsist on hästi teada, et vahemikus  $(-\infty, \infty)$  tükati pidevat ja absoluutse integreeruvat funksiooni  $E(t)$  saab esitada harmooniliste võnkumiste ( $\cos \omega t, \sin \omega t$ ) superpositioonina:

$$E(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty A(\omega) \cos \omega t d\omega + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty B(\omega) \sin \omega t d\omega, \quad (\text{A2})$$

kus kordajad  $A(\omega)$  ja  $B(\omega)$  on leitavad valemitega

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \cos \omega t dt, \quad B(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \sin \omega t dt. \quad (\text{A3})$$

Valemi A2 võib alternatiivselt esitada kujul

$$E(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty C(\omega) \cos[\omega t + \phi(\omega)] d\omega,$$

kus  $C(\omega)^2 = A(\omega)^2 + B(\omega)^2$  on amplituudide spektraalne tihedus ja  $\phi(\omega) = \arctan[B(\omega)/A(\omega)]$  on algfaaside spekter. Kuna funktsioonid sin, cos on arvutusteks ebamugavad, väljendatakse avaldised A2 ja A3 enamasti eksponentkujul. Definieerime

$$E(\omega) = A(\omega) + iB(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)(\cos \omega t + i \sin \omega t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{i\omega t} dt,$$

kus  $i$  on imaginaarühik ja me oleme kasutanud Euleri valemit.<sup>37</sup> Funktsiooni  $E(\omega)$  nimetatakse  $E(t)$  Fourier' teisenduseks. Ilmselt  $C(\omega) = |E(\omega)|$  ja  $\phi(\omega) = \arg E(\omega)$ . Kuivõrd laine intensiivsus on võrdeline amplituudi ruuduga (valem 2.5), siis me võime tõlgendada suurust  $C(\omega)^2 d\omega = |E(\omega)|^2 d\omega$  kui energiat, mida kannavad spektraalkomponendid, mille sagedused asuvad vahemikus  $\omega \dots \omega + d\omega$ .

Kaootilise kiirguse korral ei ole absoluutse integreeruvuse tingimus rahuldatud: integraali

$$E(\omega) = \int_{-T/2}^{T/2} E(t)e^{i\omega t} dt, \quad (\text{A4})$$

väärtus kasvab võrdeliselt  $\sqrt{T}$ -ga (sest kiirguse energia on võrdeline  $T$ -ga). Seega statsionaarses kaootilises kiirguses sisalduvate harmooniliste komponentide amplituudide jaotust võib kirjeldada funktsiooniga

$$E(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{T}} \int_{-T/2}^{T/2} E(t)e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A5})$$

Harmooniliste komponentide algfaasid jäavad aga määramatuks. Töepooltest, kui näiteks avaldises A4 pikendada integreerimishahemikku kaks korda, siis saadava  $E(\omega)$  faas ei pruugi omada enam mingit seost esialgse  $E(\omega)$  faasiga (sest  $E(t)$  on kaootiliselt fluktueeruv funktsioon).

Statsionaarse kaootilise kiirguse *võimsusspekter* (võimsuse spektraaltihedus) on seega antud avaldisega

$$\Phi_e(\omega) \propto |E(\omega)|^2 = \left| \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{T}} \int_{-T/2}^{T/2} E(t)e^{i\omega t} dt \right|^2.$$

<sup>37</sup>  $\exp i\phi = \cos \phi + i \sin \phi$ .

$\Phi_e(\omega)d\omega$  on niisiis võimsus, mida kannavad kiurguses sisalduvad monokromaatsed komponendid, mille sagedused jäavat vahemikku  $\omega \dots \omega + d\omega$ .

Rakendame nüüd avaldist A5 valemiga A1 antud väljale. Kui summas A1 on kõik individuaalsed lainejadad  $E_i(t)$  üksteisest sõltumatud, siis  $|E(\omega)|^2$  avaldub kui keskväärtus:

$$|E(\omega)|^2 = \frac{1}{N} \sum_i |E_i(\omega)|^2, \quad E_i(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E_i(t) e^{i\omega t} dt.$$

Kui kõik kiirgavad aatomid on ühesugused ja viibivad ühesugustes tingimustes, siis kõik  $|E_i(\omega)|^2$  on ilmselt võrdsed, seega

$$\Phi_e(\omega) \propto |E(\omega)|^2 \propto |E_i(\omega)|^2.$$

Seda tulemust kasutatakse lisas E mitmesuguste spektrijoone laienemismehhanismide analüüsimeiseks, modelleerides üksiku aatomi lainejada.

## B Poissoni jaotus

Analüüsime Poissoni protsessi, mida iseloomustab **keskmise sündmuse arv ajaühikus  $\mu$** . Tähistagu  $P(n; t)$  töenäosust, et ajavahemiku  $t$  vältel leiab aset  $n$  sündmust. Meie eesmärk on leida avaldis  $P(n; t)$  jaoks, aga esialgu on lihtsam leida  $P(0; t)$ .

Kuivõrd kahe või enama sündmuse samaaegne esinemine on kaduvväikese töenäosusega, siis hästi väikese ajavahemiku  $\delta t$  vältel võib aset leida kõige rohkem üks sündmus, töenäosusega  $P(1; \delta t) = \mu \delta t$ . Töenäosus, et selle ajavahemiku jooksul ei toimu ühtegi sündmust, on vastavalt  $P(0; \delta t) = 1 - P(1; \delta t) = 1 - \mu \delta t$ . Viimase baasil saab nüüd avaldada  $P(0; t + \delta t)$ . Nimelt see, et ajavahemiku  $t + \delta t$  jooksul ei leia aset ühtegi sündmust, eeldab, et esmalt aja  $t$  vältel ei toimu ühtegi sündmust ja seejärel ka aja  $\delta t$  vältel ei toimu ühtegi sündmust. Kuna sündmused on sõltumatud, siis  $P(0; t + \delta t)$  on vastavate töenäosuste korruus:

$$P(0; t + \delta t) = P(0; t) \cdot (1 - \mu \delta t)$$

ehk

$$\frac{P(0; t + \delta t) - P(0; t)}{\delta t} = -\mu P(0; t).$$

Piiril  $\delta t \rightarrow 0$  saame siit diferentsiaalvõrrandi  $P(0; t)$  jaoks:

$$\frac{dP(0; t)}{dt} = -\mu P(0; t).$$

Selle eralduvate muutujatega diferentsiaalvõrrandi saab kohe integreerida:

$$P(0; t) = Ce^{-\mu t}.$$

Piirjuhul  $t = 0$  ilmselt kõik  $P(n > 0; 0)$  on nullid ja seega  $P(0; 0) = 1$ , milles järeltub, et integreerimiskonstant  $C = 1$ . Nii et  $P(0; t) = e^{-\mu t}$ .

Edasi vaatleme olukorda, kus  $n > 0$ . Mõnevõrra analoogselt eelnevaga võime avaldada töenäosuse  $P(n; t + \delta t)$ :

$$P(n; t + \delta t) = P(n; t) \cdot (1 - \mu \delta t) + P(n - 1; t) \cdot \mu \delta t.$$

Esimene liige annab töenäosuse, et kõik  $n$  sündmust toimuvad aja  $t$  jooksul ja seega ajavahemikus  $\delta t$  ei toimu ühtegi sündmust. Seevastu teine liige eeldab, et ajavahemikus  $t$  toimub  $n - 1$  sündmust ja viimane sündmus toimub ajavahemikus  $\delta t$ . Jällegi saame diferentsiaalvõrrandi  $P(n; t)$  jaoks:

$$\frac{dP(n; t)}{dt} + \mu P(n; t) = \mu P(n - 1; t).$$

Seda võrrandit kohe integreerida ei saa, sest me ei tea funktsiooni  $P(n - 1; t)$ . Edasiseks on siiski kasulik võrrandi vasakut poolt teisendada. Nimelt, paneme tähele et

$$\frac{d}{dt} [e^{\mu t} P(n; t)] = e^{\mu t} \left[ \frac{dP(n; t)}{dt} + \mu P(n; t) \right],$$

nii et diferentsiaalvõrand omandab kuju

$$\frac{d}{dt} [e^{\mu t} P(n; t)] = \mu e^{\mu t} P(n - 1; t).$$

Kuivõrd me juba teame, et  $P(0; t) = e^{-\mu t}$ , siis järgmisena saame avaldada  $P(1; t)$ :

$$\frac{d}{dt} [e^{\mu t} P(1; t)] = \mu e^{\mu t} P(0; t) = \mu e^{\mu t} e^{-\mu t} = \mu,$$

$$e^{\mu t} P(1; t) = \mu t + C.$$

Jällegi  $P(1; 0) = 0$ , nii et  $C = 0$  ja  $P(1; t) = \mu t e^{-\mu t}$ . Niimoodi jätkates ja matemaatilist induktsiooni rakendades on kerge töestada, et

$$P(n; t) = \frac{(\mu t)^n}{n!} e^{-\mu t}.$$

## C Kvantmehaanika alused

### C1 Sissejuhatus

Klassikalises füüsikas esineb kaks selgelt eristuvat mateeriavormi: aine koosneb osakestest ja valgus (väl) on lainetus. Mitmed 20. sajandi algul teostatud peenemad katsed viitasid aga sellele, et aine ja väl polegi sedavõrd erinevad. Selgus, et ka valgust tuleb vaadelda koosnevana jagamatutest energiakvantidest (fotoefekti ja Comptoni hajumise katsed) samas kui aineosakesed ilmutavad laineomadusi. See-ka mikroobjektidel ilmneb ühteaegu kaks klassikalise füüsika seisukohalt vastandlikku omadust (laine-osakese dualism). Seda demonstreerib konkreetsest footonite korral joonis 2.9, kuid analoogne tulemus on võimalik saada ka näiteks elektronide korral difraktsioonieksperimentides (Davisson-Germeri katse). Esineb ka rida muid nähtusi, mida on võimatu selgitada klassikalise füüsika raames, näiteks radioaktiivsus, diskreetsed lainepekkused aatomite ja molekulide spektrites, diskreetsed energiatasemed aatomis (Francki-Hertz'i katse), aatomi impulsiomendi diskreetsed väärtsused (Stern-Gerlachi katse) jms. Klassikaline elektrodünaamika ei luba ka tuumast ja elektronidest koosneva stabiilse moodustise — aatomi — olemasolu: elektron peaks tuuma ümber tiireldes hakkama kiirgama ja lõpuks kukkuma tuumale. Kuigi mikroobjekt võib teatud tingimustel ilmutada makroskoopiliselt familiaarseid aspekte (laine, osake), on tegemist täiesti eripärase omadustega objektiga, millele klassikalise füüsika raames otsest analoogi ei leidu. Selliste objektide adekvaatse kirjelduse annab kvantmehaanika. Paraku on viimane üks kõige raskemini omantavaid kaasaegse füüsika teooriaid. Kvantobjektide iseäralikku loomust kirjeldavaid kvantteoreetilisi kontseptsioone ning selleks vajalikku abstraktset matemaatilist aparaati on raske seostada klassikalise füüsika kujutelmadega, mis lähtuvad vahetust kogemusest makroskoopilise maailmaga. Kvantmehaanikast täielikult "aru saada" polegi ilmselt võimalik kuna püüe seda saavutada viib mitmete seniajani lahendamata paradoksideni, nagu demonstreerib näiteks "Schrödingeri kassiks" nimetatav mötteeksperiment. See aga ei takista kvantmehaanika praktistikat rakendamist, sest kvantmehaanika prognosid konkreetsete mõõdetavate olukordade jaoks on täielikus kooskõlas eksperimentidiga.

Meie piirdume järgnevas **lainemehaanika** ideede esitamisega. Lainemehaanika on sobilik eeskätt aineosakete (nagu elektron) ruumilise liikumise mitterelativistlikuks

kirjeldamiseks. Samas osakese spinni või ka footoni olekute kvantmehaaniline kirjeldus nõuab juba veidi üldisemat matemaatilist aparaati, millesse me siin ei süvene.

### C2 Lainemehaanika põhimõisted ja -printsiibid

Soojuskiirguse spektri ning fotoefekti selgitamine viis oletuseni valguse korpuskulaarse olemuse kohta, mis avaldub selles, et energiavahetus kiirguse ja aine vahel toimub kindla suurusega energiaportionite  $h\nu$  kaupa, kus  $\nu$  on valguse sagedus ja eksperimentaalselt määratavat suurust  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$  nimetatakse **Plancki konstandiks**. See fundamentaalkonstant ilmutab ennast kõikides kvantteoreetilistes valemites ja karakteriseerib kvantefektide suurust. Hilisem Comptoni hajumise katse kinnitas, et valguskvandi impulsi suurus on  $h/\lambda$ , kus  $\lambda$  on kiirguse lainepeikkus.

Mikroosakestega (nt elektron) kaasnevad teatud tingimustel jällegi laineaspektid, st on võimalik tuvastada interferentsi- ja difraktsiooninähtusi. Need viitavad sellele, et mikroosakese puhul ei ole üldiselt sobilik rääkida trajektoorist (ega Newtoni mehaanika seadustest), vaid osakese liikumisega kaasneb teatav laine. Analoogia põhjal footoni ja valguslainega seostas de Broglie vaba osakesega laine, mille lainepeikkus on  $\lambda = h/p = h/m\nu$ , kus  $p, m, \nu$  on osakese impuls, mass, kiirus. Siit on näha, et piirjuhtudel (st suurte kiiruste või massiivsete osakete korral) on mikroosakese trajektoori mõiste tõepoolest üsna hästi defineeritud, sest lainepeikkus on väga väike. Selles mõttes üleminnek kvantmehaanikalt klassikalisele mehaanikale on mingil määral analoogne sellega, kuidas laineoptika taandub piirjuhul kiirteoptikaks.

Niisiis mikroosakese liikumisoleku kirjeldamiseks tuleb asukoha ja kiiruse asemel kasutusele võtta **lainefunktsioon**  $\Psi(x, y, z, t)$ , milles sisaldub kogu informatsioon selle osakese liikumisoleku kohta.  $\Psi(x, y, z, t)$  on üldjuhul kompleksarvulise väärtsusega funktsioon. Põhjas on selles, et erinevalt klassikalisest (reaalarvulise väärtsusega) lainest ei ole kvantmehaanilise lainefunktsiooni faas otseselt mõõdetav suurus, kuid on ometigi tarvilik selleks, et interferents jm laineefektid saaksid üldse aset leida. Kompleksmuutuja võimaldabki faasi-info sobival viisil kaasata.

Lainefunktsioon ei pruugi avaldada osakese kohta nii konkreetset informatsiooni nagu osakese trajektoor  $x(t), y(t), z(t)$  klassikalises mehaanikas. Lainefunktsioonist saab teada vaid seda, millised on mõõdetava füüsikalise suuruse võimalikud väärtsused ja kui suure töenäosusega üks või teine võimalik väärthus antud kvantoleku

mõõtmisel realiseerub. Kulgluuksuse korral pakub huvi eelkõige osakese asukoha ja kiiruse (ehk impulsi) kindlakstegevuse. On üsna ilmne, et töenäosust leidmaks osakese viibivana ajahetkel  $t$  ruumipunkti  $(x, y, z)$  ümbruses karakteriseerib laine-funktsooni amplituud ehk moodul, täpsemalt selle ruut  $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ . Selle töötu laine-funktsooni nimetatakse ka **leiulaineks**. Kiiruse töenäosusjaotuse määramisega on olukord keerulisem. Nagu eelnevas selgus, kindla kiirusega liikuvalle osakesele vastab tasalaine kindla laine-pikkusega vastavalt de Broglie seosele. Selline tasalaine on kõikjal ruumis võrdse amplituudiga, seega osakese ruumiline asukoht sellises kvantolekus on täiesti määramatu. Osakese meelevaheleolekut  $\Psi(x, y, z, t)$  võib aga vaadelda kui **laine-paketti**, mille ülesheitamisel on kasutatud sobiva kaaluga kõik-võimalike laine-pikkustega tasalaineid.<sup>38</sup> Järelikult töenäosuse, et osakese kiiruse mõõtmisel saadakse teatud väärtsus, määrab vastava laine-pikkusega tasalainelise komponendi osakaal osakese laine-funktsoonil. Kui osakese asukoht on väga täpselt määratud, siis on laine-pakett ruumiliselt kitsas, järelikult selle realiseerimiseks vajalik kiiruste (laine-pikkuste) jaotus on väga lai. Seega viib see arutelu kohe tunnitud **Heisenbergi määramatuse seoseni**, mille kohaselt täpne koordinaat ja kiirus (impulss) ei ole mikroosakese jaoks samaaegselt määratletavad:

$$\Delta x \Delta p_x \gtrsim \hbar.$$

Määramatuse seos ilmestab seda kuidas osakese- ja lainemudel on läbi põimunud — osakese piirjuhul on asukoht täpselt teada ( $\Delta x = 0$ ) aga laine-pikkus on täiesti defineerimata ( $\Delta p_x = \infty$ ), seestu laineel on hästi defineeritud laine-pikkus ( $\Delta p_x = 0$ ) kuid asukoht on täiesti määramatu ( $\Delta x = \infty$ ). Neid määramatusi siduv Plancki konstant  $\hbar$  on aga ise nii väike, et objektide duaalne loomus tuleb ilmsiks alles atomaarsete ja subatomaarsete osakeste ja süsteemide korral.

Mikroosakese koordinaadi ja kiiruse samaaegse determineerimine võimastut võib illustreerida järgmiste näitega. Osakese asukoha määramiseks tuleks sellele suunata valguskiir ja registreerida osakeselt hajunud valgust. Seda saab teha näiteks mikroskoobi all. On hästi teada, et mikroskoobi ruumiline lahutusvõime on kasutatava laine-pikkuse suurusjärgus, täpsemalt  $\Delta x \sim \lambda / \sin \alpha$ , kus  $\alpha$  on maksimaalne nurk, mille all valgus siseneb objektiivi. Järelikult tuleb täpse tulemuse saamiseks

<sup>38</sup>Sellist tõlgendust toetab ka fakt, et laine-paketi edasiliikumise kiirust (st laine rühmakiirust) tuleb täpselt võrdne klassikalise osakese kiirusega:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = v,$$

sest osakese kineetiline energia  $E = p^2/2m$  ning  $E = \hbar\omega$  ja  $p = \hbar k$ .

kasutada lühema laine-pikkusega kiirust. Kuid kiirust koosneb kvantidest, mille impulss  $p = h/\lambda$  on seda suurem mida väiksem on laine-pikkus. Järelikult, mida lühema laine-pikkusega kiirust kasutada, seda suurema määramatuse omandab vaadeldava osakese kiirus peale kiirust vandi hajutamist. Põhimõtteliselt saaks osakese impulsi muutuse välja arvutada, kui footoni pealelangemise ja hajumise suunad oleks täpselt teada. Tegelikult on teada vaid see, et hajunud footoni siseneb mikroskoopi läbi objektiivi, seega footoni (ja järelikult ka uuritava mikroosakese) impulsi määramatus on  $\Delta p_x \sim p \sin \alpha = h \sin \alpha / \lambda$ . Kokkuvõttes saamegi  $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$ .

Veeagi lihtsam määramatuse relatsiooni illustreriv fenomen on difraktsiooni tekkinne valguse levikul läbi väikese ava. Enne avani jõudmist on footonil ava normaaliga risti olevas sihis kindel impulss  $p_x = 0$ , see-eest osakese koordinaat samas sihis on täiesti tundmatu. Peale ava läbimist omandab osakese koordinaadi määramatus  $\Delta x$  lõpliku, ava laiusega antud väärtsuse, see-eest  $\Delta p_x$  muutub nullist erinevaks, st footon kalandub kõrvale esialgsest liikumissuunast, kooskõlas laineoptika seadustega.

Toodud näidetest võib jäädä mulje, nagu oleks osakesel täpne asukoht ja kiirus tegelikult olemas, lihtsalt vaatlejal puudub võimalus nende teadasaamiseks. Sel juhul kirjeldaks laine-funktsooni lihtsalt vaatleja teadmiste piiratust. Põhimõtteliselt on möeldav, et eksisteerivad mingid nn varjud parametrid, mis määradav osakese töelise koordinaadi ja kiiruse, kuid mille väärtsused ei ole eksperimentaalselt kontrollitavad ja jätab mulje juhuslikkusest katsetulemustes. Sellise idee baasil elegantse teooria konstrueerimine on siiski raskendatud, sest see ei anna loomulikku selgitust interferentsnähtuste ja põimseisundite esinemisele kvantsüsteemides; sellised nähtused viitavad mingi laine-fenomeni ja mittelokaalse vastasmöju olemasolule. Seetõttu kvantmehaanika ortodoksiisse ehk Copenhageni interpretatsiooni järgi on kvantsüsteemides avalduv juhuslikkus töeline ja elektron "ise ka ei tea" oma asukohta ega kiirust kuni neid ei ole mõõdetud. Teisisõnu, enne mõõtmist ei viibib kvantsüsteem üldiselt superpositsioonilises olekus, mõõtmise hetkel toimub aga laine-funktsooni redutseerumine ehk "kollaps" ja mõõdetav suurus (nt koordinaat) omandab täpse väärtsuse. Sellest hoolimata leidub kvantmehaanika alternatiivsetel tõlgendustel kontseptuaalseid eeliseid; nad ei vaja näiteks kvantfüsika väliseid "vaatlejaid", kes kutsuksid esile laine-funktsooni kollapsi.

Laine-funktsoon kirjeldab vaid osakese olekut antud hetkel. Et ennustada osakese edasist käitumist, on tarvis teada liikumisseadust (laine-võrrandit), mis determineeriks laine-funktsooni evolutsiooni etteantud tingimustes. Laine-võrrand, nii nagu kõik dünaamikat kirjeldavad seadused füüsikas, peab olema teatav diferentsiaalvõrrand. Selle avastas Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z, t)\Psi.$$

$U(x, y, z, t)$  on osakese potentsiaalne energia sõltuvana asukohast ruumis ja ajast. See on määratud osakesele mõjuvate jõuväljadega (elektriväli, magnetväli, gravitatsiooniväli vm). Võrrandi paremal pool olev operatsioonide kogumik (mis on rakendatud funktsioonile  $\Psi$ ) tähistatakse enamasti sümboliga  $\hat{H}$  (mida nimetatakse

hamiltoniaaniks), nii et võrrandi võib üles kirjutada veidi elegantsemalt:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi.$$

Teades laineefunktsiooni (osakese olekut) alghetkel, võimaldab Schrödingeri võrrand arvutada laineefunktsiooni (osakese oleku) suvalisel ajahetkel. Seega Schrödingeri võrrand täidab lainemehaanikas sama rolli mis Newtoni II seadus ( $m\ddot{x} = F$ ) klassikalises mehaanikas. Schrödingeri võrrand on postulatiivne, seda ei ole võimalik millestki tuletada (vähemalt mitte kvantmehaanika enese raames), kuigi teatava heuristilise mõttækäigu varal on võimalik selle võrrandi kuju "ära mõistatada".

Schrödingeri võrrandi "tuletamine" on võrdlemisi lihtne. Osakese koguenergia koosneb potentsiaalist ja kineetilisest energiast:  $E = U + p^2/2m$ . Samas  $E$  ja  $p$  on täpselt defineeritud vaid vaba osakese jaoks: kooskõlas eksperimendiga kirjeldab vaba osakesest de Broglie laine  $\Psi \sim \exp(i kx - i\omega t)$ , kus  $\hbar\omega = E$  ja  $\hbar k = p$ . Suurused  $\omega$  ja  $k^2$  saame leida vaba osakese laineefunktsionist diferentseerimise teel:

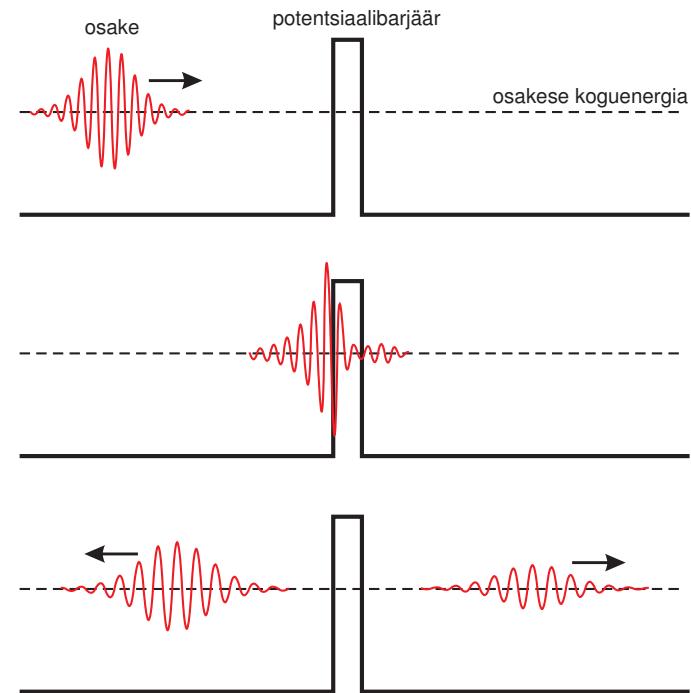
$$\omega\Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad k^2\Psi = -\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}.$$

Peale asendamist saame

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = U\Psi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2},$$

mis ongi Schrödingeri võrrand ühemõõtmelisel juhul.

Mingisuguse ettekujutuse osakese ja laine vahekorrast võiks anda tunnelleerumise näide joonisel C1. Sellise osakese olekut, mille asukoht ruumis on "enam-vähem" teada, kirjeldab kvantmehaaniliselt laineefunktsioon, mis on lokaliseeritud selle osakese asukoha ümbruses. Osakese võib leida viibivana köige tõenäolisemalt (kuid mitte tingimata) selles ruumipunktis, kus asub selle lainepeketti maksimum. Liikugu selline osake potentsiaalbarjääri suunas. Potentsiaalbarjääri all mõistame siin ruumiirkonda (jõuvälja), kus osakese potentsiaalne energia on negatiivne, st potentsiaalbarjääri kõrgus ületab osakese koguenergia väärtust. Klassikaliseks tähendab see seda, et osake pörkub barjäärist tagasi (nagu vastu seina visatud pall). Kvantmehaanika lubab siiski osakesel mingi tõenäosusega "tunnelleeruda" läbi barjääri. See tähendab, et peale barjääri joudmist algne lainepekett lahkeb kahte ossa, millest üks (mis liigub tagasi) kirjeldab osakese peegeldumist barjäärist ja teine (mis jätkab edasiliikumist) kirjeldab barjääri läbimist. See ei tähenda, et osake ise laguneks kaheks, vaid vastavate lainepekkide amplituudid kirjeldavad barjääri läbimise või barjäärist peegeldumise tõenäosust. Schrödingeri lainevõrrandi abil saab peegeldunud ja läbinud laine täpselt välja arvutada. Kui vastavat katset identsetel tingimustel



Joonis C1. Osakese tunnelleerumine läbi potentsiaalbarjääri. Rasvane must köver kirjeldab potentsiaalse energiа sõltuvust ruumikoordinaadist, punast värvit ostsilleeprivad köverad illustreerivad osakese laineefunktsiooni (nooled näitavad lainepeketti liikumise suunda).

palju kordi korrrata, siis mõõtmistulemuste statistika koondubki lõpuks nendeks arvutatud tõenäosusteks. Konkreetse katse tulemust (et kas osake läheb seinast läbi või mitte) ei suuda aga kvantmehaanika ennustada.

Märgime eelnevale täienduseks, et laineefunktsiooni mõiste võimaldab kirjeldada vaid osakete kuligliikumist (ruumikoordinaadid  $x, y, z$ ). Kuid mikroosakesel võib leiduda ka muid vabadusastmeid nagu spinn või siis footonite puhul polarisatsioon. Kui laineefunktsiooni puhul saab rääkida tõenäosusest osakese leidmiseks etteantud ruumipunktis, siis näiteks polarisatsiooni puhul tuleks rääkida tõenäosusest, et footoni võib leida etteantud polarisatsioonisundis. Oletagem konkreetse mõttes, et lineaarselt polariseeritud valguslaine langeb polarisaatorile, mis laseb läbi vaid vertikaalselt polariseeritud valgust. Kui pealelangeva valguse polarisatsioonitasand moodustab vertikaaliga nurga  $\phi$ , siis teatavasti polarisaatorit läbinud valguse suhteline intensiivsus on  $\cos(\phi)^2$ . Footonite tasandil tähendab see, et keskmiselt vaid  $\cos(\phi)^2$  osa footonitest läbib polarisaatori, ülejäänud neelduvad selles. Nimetagem vertikaalselt polariseeritud footonit viibivana

olekus V, horisontaalselt polariseeritud footonit aga olekus H. Niisiis võib väita, et polarisaatorile langeva footoni võib tõenäosusega  $\cos(\phi)^2$  leida viibivana olekus V ning tõenäosusega  $1 - \cos(\phi)^2 = \sin(\phi)^2$  olekus H. Polarisaatorit võib vaadelda kui polarisatsiooni mõõtmise seadet, kus mõõtmisakti võimalikud tulemused on vaid V ja H (samuti nagu osakese koordinaadi mõõtmisel leitakse osake viibivana ühes kindlas ruumipunktis mitte aga mitmes ruumipunktis korraga). Algsest nurga  $\phi$  all polariseeritud footonit tuleb aga lugeda viibivana superpositioonilises olekus  $\cos(\phi)V + \sin(\phi)H$ , mis mõõtmisakti hetkel "kollapseerub" vastava tõenäosusega kas olekusse H või olekusse V. Ringpolariseeritud valguse puhul läbiks footon polarisaatori täpselt 50%-lise tõenäosusega. Sellist footoni oleku võib esitada superpositioonina  $(1/\sqrt{2})V \pm (i/\sqrt{2})H$ , kus imaginaarühik  $i$  tekitab  $90^\circ$  faasinhiske ristuvate komponentide vahel nagu tarvilik ringpolariseerituse tekitamiseks. Kirjeldatud matemaatilise formuleeringu näiline erinevus lainemehaanikast on tingitud asjaolust, et ruumikoordinaadi võimalikud vääritud (mõõtmistulemused) moodustavad kontiinumi, polarisatsiooni korral on aga diskreetsed.

### C3 Osake potentsiaaliaugus

Eelist huvi pakub osakese liikumine statsionaartes tingimustes (kus  $U$  ei sõltu ajast). Selle näiteks on elektroni liikumine aatomituuma mõjupiirkonnas. Sel juhul eksisteerivad Schrödingeri võrrandil statsionaarsed, ajas muutumatud lahendid. **Statsionaarse oleku** lainefunksioon avaldub kujul  $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp(-iEt/\hbar)$ , kus  $E$  on osakese koguenergia ja  $\psi$  on ainult ruumikoordinaatidest sõltuv funktioon.  $\exp(-iEt/\hbar)$  on nn faasikordaja, mis ei mõjuta osakese mõõdetavaid karakteristikuid. Näiteks osakese ruumilise paiknemise tõenäosusjaotus  $|\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2$  ei sõltu ajast. Seega on tegemist **seisevlaineaga** (st laine amplituudi jaotus ruumis on muutumatu).  $\psi$  rahuldab nn. statsionaarsel Schrödingeri võrrandit

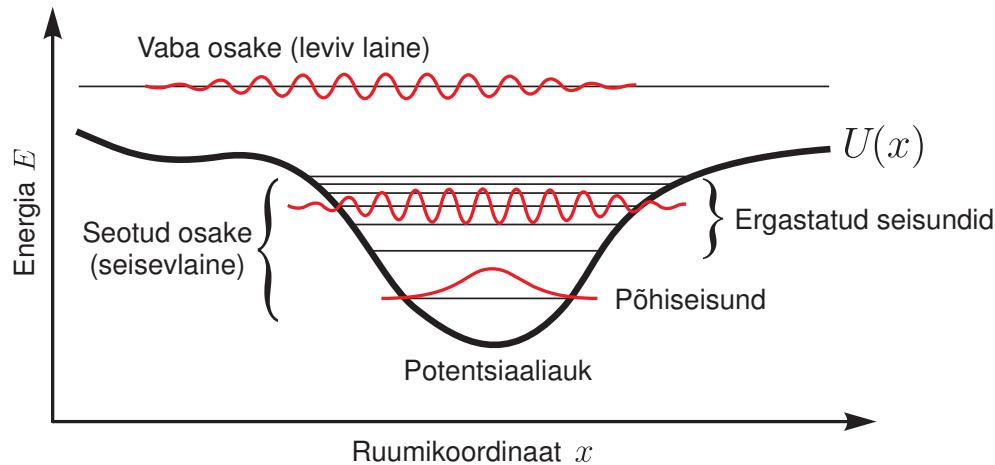
$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (\text{C1})$$

Oletagem nüüd (ühemõõtmelise näite varal), et funksioon  $U(x)$  omab miimumi teatavas ruumipunktis  $x_0$ , st  $x_0$  ümbruses on "potentsiaaliauk". Sellises potentsiaali-väljas liikuv osake võib "jääda lõksu"  $x_0$  lähedusse tingimusel, et tema koguenergia on piisavalt väike, nii et ta ei saa enam august välja (joon. C2). Mitte igasuguse energiaga seotud seisund ei anna statsionaarsel oleku. Eksisteerivad vaid diskreetsed energiaväärtused  $E$ , mille puhul võrrand C1 on lahenduv. Need lubatud energiaväärtused sõltuvad potentsiaaliaugu kujust. Seejuures ühele energiale võib vastata ka mitu erinevat kvantolekut (ehk lainefunksiooni kuju), mispuhul sellist energiataset

nimetatakse **kõdunuks** (see realiseerub siis, kui potentsiaaliauk on piisavalt "korrapärase" kujuga ehk sümmeetriline). Diskreetsete energiatega statsionaarsete olekute moodustumist potentsiaaliaugus võib ette kujutada kui osakest kirjeldava laine konstruktivset interferentsi iseendaga, mille tulemusena tekib seisevlaine. Muude energiate korral on interferents destruktivne.

Võrrandi C1 lahendamise käigus kerkib tavaliselt esile teatav hulk **kvantarve**. Need on parameetrid, millele tuleb omistada diskreetsed arvulised väärtsused selleks, et Schrödingeri võrrand oleks üldse lahenduv. Iga kvantarv viitab enamasti mingile jäävusseadusele (energia, pöördimpulss vms). Kvartnerud ilmuvalt võrrandi lahendamise käigus välja seoses tingimustega, mida esitatakse lainefunksioonile, et viimane oleks füüsikalise aktsepteeritav (nt lainefunksioon peab olema üheselt määratud, ruumiliselt pidev ja normeeritav). Selline tingimus võib sisuliselt tähenda da näiteks asjaolu, et seisevlaine peab sisaldama täisarvu poolaine pikkusi kindlustamaks konstruktivset interferentsi (nagu vönkumine pinguldatud pillikeeltes). Konkreetsel statsionaarsel kvantolekut antud potentsiaali-väljas võib määratleda nende kvartnerude täieliku komplektiga. Joonisel C3 on näitena toodud energiatasemed mõningate lihtsamate mudelsituatsioonide jaoks. Muuseas tasub tähele panna, et ühegi potentsiaaliaugu korral ei eksisteeri sellist statsionaarsel seisundit, kus osake "lebaks liikumatult" potentsiaaliaugu põhjas (klassikalise lubatav olukord), vaid alati eksisteerib teatav minimaalne energia (nn nullenergia). See tuleneb juba eespool mainitud määramatuse relatsioonist koordinaadi ja impulsi vahel (mis sisalduv varjatult Schrödingeri võrrandis). Seda minimaalse energiaga seisundit nimetatakse süsteemi **põhiseisundiks** (kvantmehaanilise ostsillaatori korral ka nullvönkumisteks), kõik kõrgema energiaga seisundid on **ergastatud seisundid**.

Märgime, et hoolimata olukorra näilisest ülelihtsustamisest võivad isegi äärmiselt primitiivsed mudelid, nagu osake lõpmata sügavas püstiste seintega potentsiaaliaugus (i.k. *particle-in-a-box*, joon. C3a), osutuda praktiliselt kasulikuks, võimaldades vähese vaevaga saada vähemalt kvalitatiivselt õigeid hinnanguid. Vaatleme näiteks ioonseid kristalle nagu NaCl, LiF, jne. Anionid on sellises kristallis laenguga  $-1$ . Kui võtta anionvõrest välja üks neutraalne aatom, tekib tühimik ehk vakants, millesse jäab lõksu üks elektron. Harilikult on kristallides teatud kontsentratsioon selliseid nn F-tsentreid. Sellisel defektil on teatud energiaseisundid ja ta neelab valgust vastavatel lainepikkustel, andes kristallile iseloomuliku värvuse. Kuigi elektroni tegelik liikumine sellises ioonidega raamistatud ümbruses on ilmselt üsna keeruline, saab esimeses lähenduses üsna mõistliku hinnangu elektroni võimalike energiate kohta kui kujutleda elektroni viibivana lihtsalt neljakandilises potentsiaaliaugus, mille mõõdud vastavad aatomite vahekaugustele kristallis. Näiteks NaCl puhul toimub F-tsenti neeldumine  $2,7 \text{ eV}$  ümbruses. Võttes "kasti" laiuseks kristalli võrekonstanti  $L = 5,6 \text{ \AA}$  ja oletades, et F-tsenti neeldumine on tingitud elektroni siirdumisest põhiolekust  $E_1$  esimesele er-

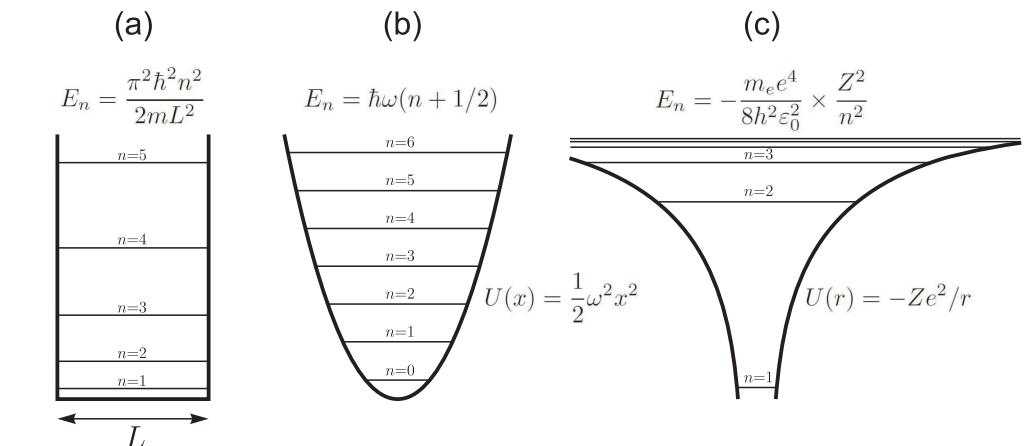


Joonis C2. Osake kvantmehaaniline liikumine potentsiaaliaugu ümbruses. Rasvane must joon kujutab potentsiaalse energia sõltuvust ruumikoordinaadist, punast värvit ostsilleerivad kõverad sümboliseerivad aga osakese lainefunktsiooni.

gastatud seisundile  $E_2$ , saame neelduva footoni energiaks  $E_2 - E_1 = 3\hbar^2/(8mL^2) = 3,6\text{ eV}$ .

## D Termoluminestsents

Tuletame siinkohal kõige lihtsama termoluminestsentsmaterjali temperatuurikõvera. Leidugu selles materjalis ühte kindlat tüüpi defektid, mis tekitavad vabade elektronide jaoks lõksud sügavusega  $E$ . Oletagem, et alguses — temperatuuril  $T_0 \ll E/k$  — kiiratakse materjali teatud doosiga, nii et lõksudesse kogunenud elektronide arv saab olema  $n_0$ . Seejärel hakatakse temperatuuri monotooniselt tõstma. Elektronide lõksudest vabanemise töenäosus termilise agitatsiooni toimel on proporsionaalne teguriga  $\exp(-E/kT)$ , kus  $k$  on Boltzmanni konstant. Lihtsaimas mudelis eeldataks, et lõksust vabanenud elektronid enam uesti lõksudesse ei satu vaid haaratakse peaaegu hetkeliselt luminestsentsitsentri poolt, millele järgneb footoni emissioon.



Joonis C3. Osakese energiaseisundid potentsiaaliaugus. (a) Lõpmata sügav püstiste seintega potentsiaaliauk. (b) Harmoonilise ostsillaatori potentsiaal. (c) Elektron vesinikusarnases aatomis (Coulomb'i potentsiaal). Kahel esimesel juhul on tegu ühemõõtmelise, viimasel juhul aga kolmemõõtmelise potentsiaaliauguga.

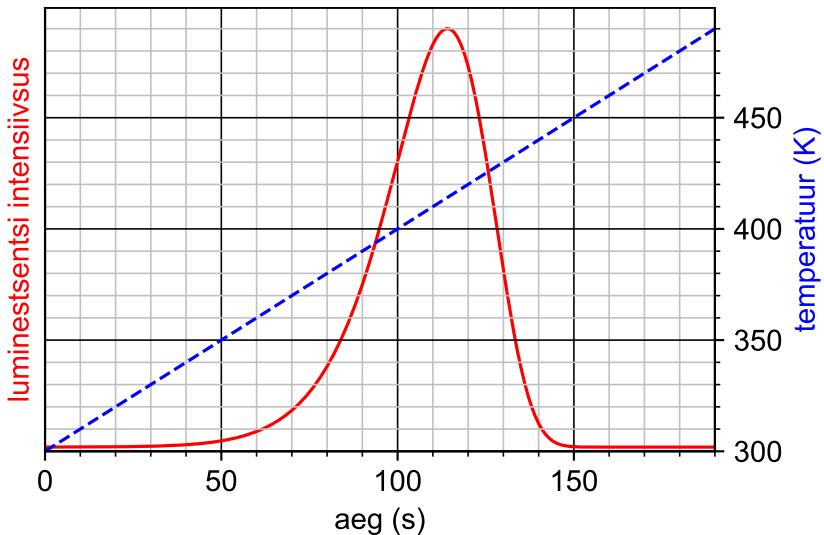
Sellistel eeldustel lõksustunud elektronide arv kahaneb kiirusega

$$\frac{dn}{dt} = -sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

kus sageuse dimensiooniga võrdetegurit  $s$  võib tõlgendada kui elektri poole sooritatavate katsete arvu sekundis lõksust vabanemiseks. Saadud avaldist nimetatakse esimest järku kineetikaks, sest  $n$ -i muutumise kiirus on võrdeline  $n$ -iga esimeses astmes. Nagu juba mainitud jaotises 4.2, püsival temperatuuril annaks see  $n$  väärtsuse (ja kiirguse intensiivsuse) eksponentsialse kahanemise ajas, karakteriseeritakse ajateguriga  $\tau = s^{-1} \exp(E/kT)$ . Kui aga  $T$  on aja funktsioon, siis eelnevad diferentsiaalvõrrandit lõpuni integreerida ei õnnestu (isegi mitte juhul kui  $T$  kasvab lineaarselt ajas), kuid  $n(t)$  saab siiski avaldada määratud integraali kaudu:

$$n(t) = n_0 \exp \left\{ -s \int_0^t \exp \left[ -\frac{E}{kT(t)} \right] dt \right\}.$$

Kuivõrd eelduse kohaselt elektri vabanemisega lõksust kaasneb peaaegu hetkeliselt footoni teke, siis footonite emissiooni tempo on praktiliselt sama mis  $n$ -i



Joonis D1. Valemi D1 põhjal arvutatud esimest järku termoluminestsentsi temperatuuriköver, kus  $E = 1 \text{ eV}$  ja  $s = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

muutumise tempo, seega kiirguse intensiivsus

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n_0 s \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} - s \int_0^t \exp \left[ -\frac{E}{kT(t)} \right] dt \right\}. \quad (\text{D1})$$

Joonisel D1 on toodud selle funktsiooni graafik aine jaoks, kus  $E = 1 \text{ eV}$  ja  $s = 10^{11} \text{ s}^{-1}$  ning temperatuuri lineaarse kasvu tingimustes (tempoga 1 K/s). Nagu näha, ilmub nendel tingimustel termoluminestsentsipiik temperatuuril  $\sim 410 \text{ K}$ .

## E Spektrijoone profiili arvutamine

Poolklassikalise ettekujutuse järgi kvantsüsteemi elektronergastus tähendab aatomituumasid ümbritseva elektronpilve ostsilleerimist teatava omavõnkesagedusega  $\omega_0$  (joon. 2.8). Sellise resonantsi sisulist olemust muidugi klassikalise teoria raames kirjeldada ei saa. Siiski saab selle baasil analüüsida spektrijoonte kuju ja laiust.

### E1 Neeldumine

Oletagem, et mainitud elektronergastust saab vaadelda üheainsa vönkuva punktlaenguna, mille laeng olgu  $q$  ja mass  $m$  (näiteks üks elektron aatomis). Ühel või teisel põhjusel kaotab ostsillaator vönkumise käigus ka energiat, näiteks sekundaarlainete kiirgamise töttu. Ostsillaatori liikumisvõrrandis saab seda formaalselt arvesse võtta, kaasates kiirusega võrdelise dissipatsioonijõu:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = qE/m. \quad (\text{E1})$$

Paremal pool võrdusmärki on sundiv jõud, mille tingib valguslaine elektriväli  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ . Selle võrrandi lahend saab olema eeldatavasti kujul  $x(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ , kus amplituud  $A$  ja faasinihe  $\phi$  sõltuvad sundiva jõu sagedusest  $\omega$ .

Vajalik matemaatiline analüüs on siiski mööistlik teostada kompleksesituses. Näiteks vönkumise  $x(t)$  esitame kujul  $x = \text{Re}(\tilde{x})$ , kus  $\tilde{x} = \tilde{A}e^{i\omega t}$ . Siin kompleksamplituud  $\tilde{A} = Ae^{i\phi}$  kätkeb informatsiooni nii amplituudi kui ka algfaasi kohta, seega kaob vajadus suurustega  $A$  ja  $\phi$  eraldi opereerida. Asendame  $\tilde{x}$  võrrandisse E1:

$$-\omega^2 \tilde{A}e^{i\omega t} + i\omega\gamma \tilde{A}e^{i\omega t} + \omega_0^2 \tilde{A}e^{i\omega t} = (qE_0/m)e^{i\omega t}.$$

Suurus  $e^{i\omega t}$  taandub välja ja saame avaldada  $\tilde{A}$ :

$$\tilde{A} = \frac{qE_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}.$$

Neelduva kiirguse võimsus on ilmselt  $P = \langle qE\dot{x} \rangle$  (st jõud korda kiirus, keskmistatuna üle vönkeperioodi). Osakese kiiruse  $\dot{x}$  ehk  $v$  saamiseks tuleb diferentseerida  $x(t)$  avaldist, mis kompleksesituses annab tulemuseks  $\tilde{v} = i\omega\tilde{A}e^{i\omega t}$ , ehk jälegi harmooniline funktsioon kompleksamplituudiga  $\tilde{v}_0 = i\omega\tilde{A}$ . Edasine arvutus annab<sup>39</sup>

$$P = \frac{1}{2} \text{Re}(qE_0 \tilde{v}_0^*) = \frac{(qE)^2}{2m} \frac{\omega^2 \gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega\gamma)^2}.$$

<sup>39</sup>On kerge töestada (vt [9]), et kahe harmooniliselt vönkuva suuruse korruutise ajaline keskväärtus avaldub kompleksesituses kujul

$$\langle A \cos(\omega t + \phi) \cdot B \cos(\omega t + \varphi) \rangle_t = \frac{1}{2} \text{Re}(\tilde{A}\tilde{B}^*).$$

Eeldame, et valguse sagedus  $\omega$  on süsteemi resonantsisageduse  $\omega_0$  läheduses, nii et

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \approx 2\omega_0(\omega - \omega_0),$$

$$P \approx \frac{(qE_0)^2}{2m} \cdot \frac{\gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}$$

Seega saime neeldumisspektriks Lorentzi profiili, ja selle laius (ringsagedusskaalas) ongi parajasti võrdne dissipatsiooniteguriga  $\gamma$ .

## E2 Kiirgus

Vaatleme nüüd olukorda, kus ergastatud elektridipool võngub oma pead. Üldisest liikumisvõrrandist E1 saame

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = 0.$$

See on hästituntud sumbuva vönkumise võrrand, mille lahend on

$$x(t) = A(t) \cos(\omega t), \quad A(t) = A_0 e^{-\gamma t/2}, \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (\text{E2})$$

Seega vönkeamplituud kahaneb ajas eksponentiaalselt (kiirusega, mida karakteriseerib  $\gamma$ ). Lisaks näeme, et dissipatsiooni olemasolu muudab veidi ka ostsillaatori vönkesagedust (võrreldes omavönkesagedusega  $\omega_0$ ). Edaspidi eeldame siiski, et dissipatsioon on väike, nii et  $\omega \approx \omega_0$ .

Kuna ostsillaatori vönkeamplituud kahaneb, siis vastavalt kahaneb ka väljakiiratud valguslainete amplituud, nagu kujutatud joonisel 5.7:

$$E(t) = \begin{cases} 0 & \text{kui } t < 0 \\ E_0 e^{-\gamma t/2} \cos \omega_0 t & \text{kui } t \geq 0 \end{cases},$$

kus  $\gamma \equiv 1/\tau$  ja on eeldatud, et ostsillaator pandi vönkuma hetkel  $t = 0$ . Kiirguse

sageduskoostise saame Fourier' pöörde kaudu:

$$\begin{aligned} E(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{E_0}{2} \int_0^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_0)t - \gamma t/2} dt + \frac{E_0}{2} \int_0^{\infty} e^{-i(\omega + \omega_0)t - \gamma t/2} dt \\ &= \frac{E_0/2}{i(\omega - \omega_0) + \gamma/2} + \frac{E_0/2}{i(\omega + \omega_0) + \gamma/2}, \end{aligned}$$

kus me koosinuse oleme lahti kirjutanud kahe eksponendi summana. Kuna  $\gamma \ll \omega_0$ , siis esimene liige on nullist märgatavalt erinev vaid kitsas vahemikus  $\omega_0$  ümbruses, teine liige aga kitsas vahemikus  $-\omega_0$  ümbruses.  $\omega_0$  ümbruses on teise liikme panus tühine ja selle võib ära jäätta. Energeetiline spekter on määratud amplituudi mooduli ruuduga:

$$|E(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

See on Lorentzi profiil.

## E3 Põrkelaienemine

Vaatleme kestusega  $\tau$  harmoonilist lainejada ( $\tau$  on ajavahemik molekuli kahe järjestikuse põrke vahel). Kuna on selge, et spekter ei saa sõltuda lainejada ajalisest nihkest (algfaasist), siis valime ajaliselt sümmeetrilise laine:

$$E(t) = \begin{cases} E_0 \cos(\omega_0 t) & \text{kui } |t| \leq \tau/2 \\ 0 & \text{kui } |t| > \tau/2 \end{cases}.$$

Arvutame Fourier' pöörde, esitades koosinuse eksponentide summana:

$$\begin{aligned} E(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{E_0}{2} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} e^{-i(\omega - \omega_0)t} dt + \frac{E_0}{2} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} e^{-i(\omega + \omega_0)t} dt \\ &= \frac{E_0}{2} \frac{e^{i(\omega - \omega_0)\tau/2} - e^{-i(\omega - \omega_0)\tau/2}}{i(\omega - \omega_0)} + \frac{E_0}{2} \frac{e^{i(\omega + \omega_0)\tau/2} - e^{-i(\omega + \omega_0)\tau/2}}{i(\omega + \omega_0)} \\ &= E_0 \frac{\sin(\omega - \omega_0)\tau/2}{\omega - \omega_0} + E_0 \frac{\sin(\omega + \omega_0)\tau/2}{\omega + \omega_0}. \end{aligned}$$

Siin esimene liige on nullist märgatavalt erinev ainult  $\omega_0$  ümbruses, teine liige aga  $-\omega_0$  ümbruses. Kuna meid huvitavad vaid positiivsed sagedused, siis teise liikme panus on tühine ja selle võib ära jäätta. Energeetiline spekter on

$$|E(\omega)|^2 = E_0^2 \frac{\sin^2(\omega - \omega_0)\tau/2}{(\omega - \omega_0)^2}. \quad (\text{E3})$$

$\tau$  on juhuslik suurus. Tema jaotuse leidmiseks paneme tähele, et molekuli poolt sooritatavate põrgete arv ajaühikus allub Poissoni statistikale. On teada, et Poissoni statistika puhul töenäosus, et kahe järjestikuse sündmuse (antud juhul, põrke) vaheline ajavahemik on  $\tau \dots \tau + d\tau$ , on antud eksponentjaotusega

$$p(\tau) d\tau = \frac{1}{\tau_c} e^{-\tau/\tau_c} d\tau,$$

kus  $\tau_c = \langle \tau \rangle$  on keskmise põrgetevaheline ajavahemik. Avaldist E3 tuleb keskmista da üle kõikide  $\tau$  väärustete. Kasutades valemit  $\sin^2 \alpha = (1 - \cos 2\alpha)/2$  ja integraali

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \cos(\omega\tau)e^{-\gamma\tau} d\tau &= \frac{1}{2} \int_0^\infty (e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau}) e^{-\gamma\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{-i\omega + \gamma} + \frac{1}{i\omega + \gamma} \right) \\ &= \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}, \end{aligned}$$

saame

$$\begin{aligned} \langle |E(\omega)|^2 \rangle_\tau &= \int_0^\infty |E(\omega)|^2 p(\tau) d\tau \\ &= \frac{E_0^2/2}{(\omega - \omega_0)^2} \left[ 1 - \frac{1/\tau_c^2}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/\tau_c^2} \right] \\ &= \frac{E_0^2/2}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/\tau_c^2}. \end{aligned}$$

See on jällegi Lorentzi profiil.

#### E4 Doppleri laienemine

Olu  $v_x$  molekuli kiiruskomponent vaatesuuna sihile. Vaatleja regstreerib kiirguse sageduseks  $\omega = \omega_0(1 + v_x/c)$ . Gaasimolekulide kiirused alluvad Maxwellli jaotusele.

Selle kohaselt töenäosus, et molekuli kiiruskomponent asub vahemikus  $v_x \dots v_x + dv_x$ , on antud normaaljaotusega

$$p(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \exp(-Av_x^2) dv_x,$$

kus  $A = m/kT$ . Töenäosus, et kiiratava footoni sagedus asub vahemikus  $\omega \dots \omega + d\omega$ , peab olema võrdne töenäosusega, et molekuli kiiruskomponent asub vahemikus  $v_x \dots v_x + dv_x$ :

$$f(\omega) d\omega = p(v_x) dv_x.$$

Asendades siin  $v_x = (\omega - \omega_0)c/\omega_0$ ,  $dv_x = c/\omega_0 d\omega$ , saame

$$f(\omega) d\omega = \frac{c}{\omega_0} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \exp\left[-Ac^2 \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2}\right] d\omega,$$

millest  $f(\omega)$  jaoks järeltub Doppleri profiil:

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}},$$

kus

$$\sigma = \omega_0 \sqrt{\frac{kT}{mc^2}}.$$

#### F Neeldumisristlõige ja ostsillaatorijõud

Jaotises E1 selgus, et klassikaline ostsillaator, asetatuna valgusvälja  $E = E_0 \cos \omega t$ , neelab kiirgusenergiat võimsusega

$$P \approx \frac{(qE_0)^2}{2m} \cdot \frac{\gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}$$

Arvestades, et primaarlaines kiirustihedus  $I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2$ , saame ühtlasi avaldise neeldumisristlõike jaoks

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{P}{I} = \frac{q^2}{m \epsilon_0 c} \cdot \frac{\gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (\text{F1})$$

Järgmisel kujul välja kirjutatud Lorentzi kontuuri pindala on täpselt üks:

$$\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Selle baasil saame välja arvutada valemiga F1 antud neeldumisriba pindala, mis karakteriseerib kogu neeldumisresonantsi tugevust:

$$\int \sigma_{\text{abs}}(\omega) d\omega = \frac{\pi q^2}{2mc\epsilon_0}.$$

Nagu näha, tulemus sõltub ostsilleeriva osakese laengust  $q$  ja massist  $m$ . Kõige loomlikum on eeldada, et võngub üksainus elektron, nii et  $q = e$  ja  $m = m_e$ . Üldjuhul ei pruugi see nii olla, ja võnkumine ise ei pruugi kirjelduda elektrilise dipoolina. See-tõttu on mõistlik iga reaalset neeldumisresonantsi karakteriseerida dimensioonitu **ostsillaatorijõuga**  $f_{\text{abs}}$ , nii et

$$\int \sigma_{\text{abs}}(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2}{2m_e c \epsilon_0} f_{\text{abs}}.$$

Vastavalt võib üldistada ka  $\sigma_{\text{abs}}(\omega)$  avaldist.

Neeldumisristlõike numbrilise väärtsuse hindamiseks on tarvis hinnangut dissipatsioniteguri  $\gamma$  väärtsusele. Oletagem, et kogu dissipatsioon on tingitud ostsilleeriva dipooli sekundaarkiirgusest. Selle kiirguse koguvõimsus (valem 2.6):

$$P = \frac{\omega_0^4 (Aq)^2}{12\pi\epsilon_0 c^3},$$

kus  $A$  on vönkeamplituud. Omapead jäetud süsteemi vönkeamplituud kahaneb eksponentiaalselt (lisa E2), nii et

$$P(t) = \frac{\omega_0^4 (qA_0)^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} e^{-\gamma t}.$$

Kui süsteem võngub parajasti amplituudiga  $A$ , siis selle koguenergia on  $W = \frac{1}{2}m(\omega_0 A)^2$  (laengu kiiruse  $\dot{x}$  maksimaalne väärtsus on  $\omega_0 A$ , ja sel hetkel on ostsillaatori kogu energia kineetiline). Võttes arvesse ka vönkeamplituudi muutumist, saame energia sõltuvuse ajast:

$$W(t) = \frac{1}{2}m(\omega_0 A_0)^2 e^{-\gamma t}.$$

Võimsus  $P$  tuleb  $W$  arvelt ehk  $P = \dot{W}$ , millega saame avaldada dissipatsioniteguri

$$\gamma = \frac{q^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 m}. \quad (\text{F2})$$

Et seda avaldist üldistada reaalsele spektroskoopilisele üleminekule, peame jällegi sisse tooma vastava ostsillaatorijõu ( $f_{\text{em}}$ ), mis sedapuhku näitab, kui intensiivne on kiirgus võrreldes ühest elektronist koosneva klassikalise ostsillaatoriga:

$$\gamma = \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 c^3 m_e} f_{\text{em}}.$$

Asendades  $\gamma$  avaldise F2 neeldumisristlõike avaldisse F1, saame arvutada neeldumisristlõike maksimaalse väärtsuse (resonantsi keskel):

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega_0) = \frac{6\pi c^2}{\omega_0^2} = \frac{3}{2\pi} \lambda_0^2 \simeq \frac{1}{2} \lambda_0^2.$$

## G Kaheaatomilise ühikrakuga lineaarse ahela võnkumised



Joonis G1. Kaheaatomilise ühikrakuga lineaarse ahela fragment.  $a$  on võrekonstant.

Vaatleme pikivõnkumisi lineaarses kaheaatomilise ühikrakuga ahelas, mis on kuutatud joonisel G1 (kõik öeldu on üle kantav ka ristvõnkumiste juhule, mille kaudu on edaspidi mugavam võnkumisi graafiliselt kujutada). Tähistame aatomite massid  $m$  ja  $M$  ( $m < M$ ) ning nende nihked tasakaaluasendist vastavalt  $x$  ja  $y$ . Aatomeid ühendava sideme jäikus olgu  $K$  ning võrekonstant  $a$ . Newtoni II seadusest saame  $j$ -nda ühikraku aatomite jaoks järgmised liikumisvõrandid:

$$m\ddot{x}_j = K(y_j - x_j) - K(x_j - y_{j-1}) = K(y_{j-1} + y_j - 2x_j),$$

$$M\ddot{y}_j = K(x_{j+1} - y_j) - K(y_j - x_j) = K(x_j + x_{j+1} - 2y_j).$$

Oletame, et sellises ahelas võivad võnkumised levida harmoonilise tasalaine kujul:

$$x_j(t) = Ae^{i(kr_j - \omega t)} + \text{c.c.}, \quad y_j(t) = Be^{i(kr_j - \omega t)} + \text{c.c.},$$

kus  $r_j = ja$  on  $j$ -nda ühikraku koordinaat. Amplituudid  $A, B$  on üldiselt komplekssed suurused, mille argument väljendab võnkumise algfaasi (aatomid samas ühikrakus ei pruugi võnkuda samas faasis). Peale asendamist liikumisvõrrandeisse saame

$$(2K - m\omega^2)A - K(1 + e^{-ika})B = 0, \quad (\text{G1})$$

$$-K(1 + e^{ika})A + (2K - M\omega^2)B = 0. \quad (\text{G2})$$

See on homogeensete lineaarvõrrandite süsteem amplituudide  $A, B$  suhtes. Mittetruvialased lahendid leiduvad vaid juhul, kui

$$\begin{vmatrix} 2K - m\omega^2 & -K(1 + e^{-ika}) \\ -K(1 + e^{ika}) & 2K - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

ehk

$$mM\omega^4 - 2K(m + M)\omega^2 + 2K^2(1 - \cos ka) = 0.$$

See on ruutvõrand  $\omega^2$  suhtes, mille lahendeiks on

$$\omega^2 = \frac{K}{mM} \left( m + M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM\cos ka} \right)$$

ehk

$$\omega^2 = K \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm K \sqrt{\left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2(ka/2)}. \quad (\text{G3})$$

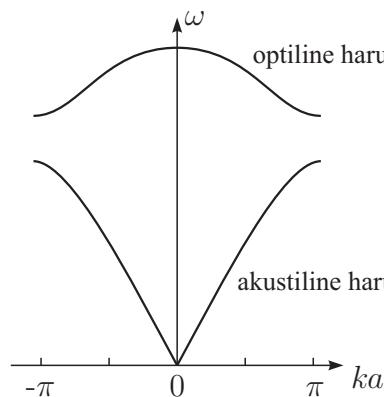
Niisiis saavad sellises ahelas levida mitmesuguse sagedusega võnkumised, kusjuures need võnkumised moodustavad kaks võnkeharu (ruutvõrandil on kaks lahendit).  $\omega$  sõltuvust  $k$ -st nimetatakse dispersiooniseoseks.  $M = 1.5m$  korral on dispersioonikõverate kuju selline nagu kujutatud joonisel G2. Alumist kõverat nimetame **akustilineks võnkeharuks**, ülemist **optilineks võnkeharuks** (nende mõistete päritolu selgub järgnevas). Võnkumiste iseloomust saame aimu kui arvutame suhte  $A/B$  sõltuvana lainearvust  $k$ . Selleks asendame  $\omega$  avaldise G3 ühte võrrandeist G1 või G2. Arvutuste tulemus on kujutatud joonisel G3. Sellelt nähtub, et  $k \rightarrow 0$  puhul

akustilises moodis ühikraku aatomid võnguvad ühesuguse amplituudiga samas faasis, st ühikrakk võngub kui tervik. Selline käitumine iseloomustab helilainete levikut. Avaldisest G3 saame piiril  $k \rightarrow 0$  lineaarse seose:

$$\omega = ck, \quad c = \sqrt{\frac{Ka^2}{2(m + M)}}.$$

Siin  $c$  on heli kiirus aines. Hindame  $c$  väärust. Keemilise sideme energia  $E \sim Ka^2$  on 1 eV suurusjärgus,  $m \sim M \sim 10m_n$ , kus  $m_n$  on nukleoni mass. Seega  $c \sim 0.1\sqrt{E/m_n} \sim 3000$  m/s.

Optilises moodis ühikraku aatomid võnguvad  $k \rightarrow 0$  puhul vastandfaasis ja  $|A/B| = M/m$ . Kui tegu on ionidega, siis selline võnkumine väljendab polarisatsioonilainet. Pikalainelisel piiril selline polarisatsioonilaine interakteerub tugevasti optilise kiirgusega, milles on tingitud ka nimetus "optiline võnkemood".



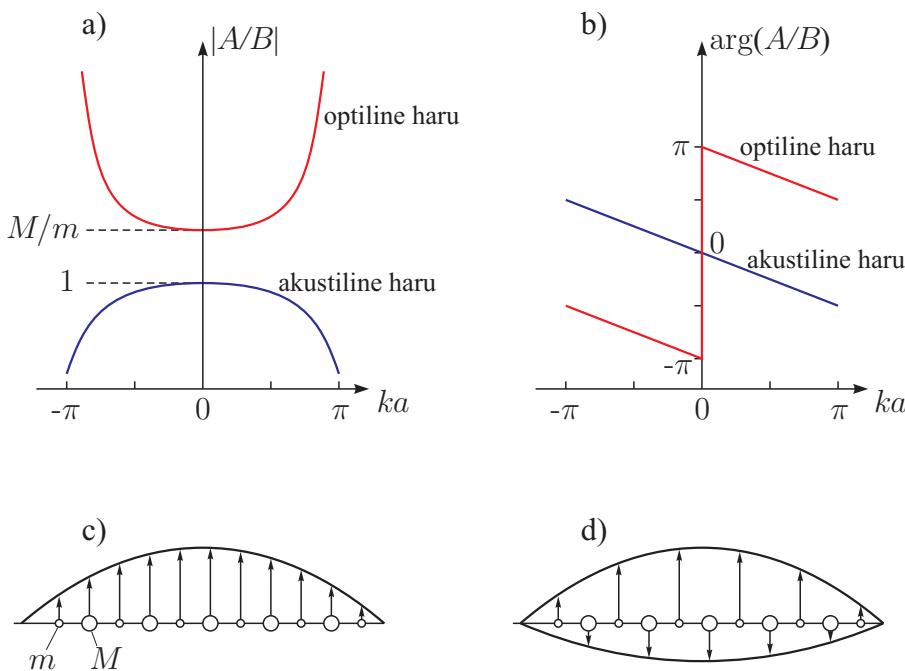
Joonis G2. Lineaarse kaheaatomilise ahela võnkumiste dispersioonikõver.

## H Plancki kiirgusseaduse tuletus

Leiame tasakaalulise kiirguse spektraalse energiatiheduse  $u(\omega)$ . See avaldub

$$u(\omega) = \rho(\omega) \langle E_\omega \rangle,$$

kus  $\rho(\omega)$  on elektromagnetvälja moodide arv ühikruumalas ning  $\langle E_\omega \rangle$  on keskmise energia moodis. Elektromagnetvälja moodideks me nimetame kõkvõimalikke



Joonis G3. Võnkumised kaheaatomilise ühikrakuga lineaarses ahdas. (a) Võnkeamplituudide suhe; (b) faasinihe; (c) akustilised võnkumised piiril  $k \rightarrow 0$ ; (d) optilised võnkumised piiril  $k \rightarrow 0$ .

seisevlaine kujul avalduvaid lainevõrandi lahendeid, mis rahuldavad ääretingimusi õönsuse pindadel. Kvantteooria seisukohalt vastab iga mood kvantotsillaatorile ja selle energia võib omandada väärtsus  $E_n = n\hbar\omega$ , kus  $n = 0, 1, 2, \dots$ <sup>40</sup> Termilise tasakaalu puhul töenäosus  $P_n$ , et süsteemi energia on  $E_n$ , on antud Boltzmanni jaotusega:  $P_n \propto e^{-E_n/kT}$ . Arvestades, et  $\sum_n P_n = 1$ , saame

$$P_n = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}}.$$

Ostsillaatori keskmne energia on siis

$$\langle E_\omega \rangle = \sum_n P_n E_n = \hbar\omega \frac{\sum_n n e^{-n\hbar\omega/kT}}{\sum_n e^{-n\hbar\omega/kT}}.$$

<sup>40</sup>Klassikaline teoria, kus ostsillaatori energiaks võetakse  $kT$ , viib nn. "ultravioleti katastroofini":  $u(\omega) \rightarrow \infty$ , kui  $\omega \rightarrow \infty$ .

Nimetajas olev summa on geomeetriiline rida:

$$\sum_n e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}.$$

Lugejas oleva rea summa leidame väikese nipiga:

$$\sum_n n e^{-nx} = -\frac{1}{dx} \sum_n e^{-nx} = -\frac{1}{dx} \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}.$$

Kokkuvõttes

$$\langle E_\omega \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Kõrgete temperatuuride jaoks ( $kT \gg \hbar\omega$ ) saame siit klassikalise füüsika resultaadi  $\langle E_\omega \rangle = kT$ . Jääb veel leida  $\rho(\omega)$ . Moodide loendamiseks valime võimalikult lihtsa kujuga õönsuse, näiteks kuubi küljepikkusega  $L$ . Loeme, et õönsuse seinad on heast elektrijuhist, nii et õönsuse pindadel on elektrivälja tangentsiaalkomponent null (tulemus muidugi ei sõltu õönsuse kuju ega seinte materjali valikust). Lainevõrandi lahendid, mis rahuldavad viimast tingimust, on  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (E_x(\mathbf{r}, t), E_y(\mathbf{r}, t), E_z(\mathbf{r}, t))$ , kus

$$\begin{aligned} E_x(\mathbf{r}, t) &= E_x(t) \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \\ E_y(\mathbf{r}, t) &= E_y(t) \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z), \\ E_z(\mathbf{r}, t) &= E_z(t) \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z), \end{aligned} \quad (\text{H1})$$

ja lainevektor võib omandada diskreetseid väärtsusi

$$k_x = n_x \pi / L, \quad k_y = n_y \pi / L, \quad k_z = n_z \pi / L, \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$$

Lainevõrandi lubatav lahend peab ühtlasi rahuldama ka Maxwell'i võrandeid. Asendades lahendi H1 Maxwell'i esimesesse võrandisse  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$  (laengutihedus õönsuses on null), saame  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(t) = 0$ , st.  $\mathbf{k} \perp \mathbf{E}(t)$ . Iga  $\mathbf{k}$  puhul on väljal kaks sõltumatut polarisatsiooni, mis on risti  $\mathbf{k}$ -ga, st. igale lubatavale  $\mathbf{k}$  väärtsusele vastab kaks ostsillaatorit.  $\mathbf{k}$ -ruumis moodustavad lubatavad  $\mathbf{k}$  väärtsused lihtkuubilise võre sammuga  $\pi/L$ , seega ühe  $\mathbf{k}$  väärtsuse kohta tuleb ruumala  $\pi^3/L^3$ .  $\rho(\omega)$  definitsiooni kohaselt  $L^3 \rho(\omega) d\omega$  on nende ostsillaatorite arv õönsuses, mille sagedus jääb vahemikku

$\omega \dots \omega + d\omega$  ehk lainevektori moodul jääb vahemikku  $k \dots k + dk$ , kus  $k = \omega/c$ . Paksust  $dk$  ja raadiust  $k$  omava sfäärilise kihi ruumala on  $4\pi k^2 dk$ , seega

$$L^3 \rho(\omega) d\omega = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4\pi k^2 dk}{\pi^3 / L^3} = \frac{L^3 k^2}{\pi^2} dk,$$

millest

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}.$$

Kiirguse energiatihedus on niisiis

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Funktsioon  $f(\omega)$  on energiatihedusega seotud järgmiselt:  $f(\omega) = cu(\omega)/4$ . Siin kordaja  $1/4$  tuleneb tasakaalulise kiirguse isotroopsusest. Järelikult

$$f(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

## I Einsteini koefitsientide teoria

Jaotuses 6.3.1 defineeriti kolm elementaarprotsessi (neeldumine, vabakiirgus ja sundkiirgus), mille käigus aatom võib vahetada elektromagnetväljaga energiat. Spontaanse e. vabakiirguse loomust kirjeldati juba jaotises 6.3.2. Kui aatomil on vaid kaks energiaseisundit ja ergastatud seisundis ( $E_2$ ) viibivate aatomite arv on  $N_2$ , siis vabakiirguse tõttu väheneb nende arv kiirusega

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2,$$

kus siirde tõenäosus  $A_{21}$  on antud aatom ja valitud energiatasemete paari jaoks konstant.

Seevastu neeldumisakti tõenäosus ei ole konstant, vaid sõltub kiirgusvälja intensiivsusest resonantsagedusel  $\omega_0$ . Selle määratlemiseks on rida võimalusi, mis viib väikestele tehnilistele erinevustele edasistes valemites. Kõige sage damini iseloomustatakse kiirgusvälja intensiivsust energia spektraalse ruumtiheduse kaudu (tähis

$u$ ). Einsteini käsitluses tuleb eeldada, et  $u(\omega)$  on võrdlemisi aeglaselt muutuv funktsioon resonantsageduse  $\omega_0$  ümbruses (see on tõsi näiteks soojuskiirguse puhul aga ei pruugi kehtida laserkiirguse korral). Seega siis neeldumisest tingitud üleminekute arv ajaühikus on  $B_{12} N_1 u(\omega_0)$ , kus  $B_{12}$  on järjekordne võrdtegur. Analoogiliselt, stimuleeritud kiirgusaktide arv on  $B_{21} N_2 u(\omega_0)$ , st samuti proporsionaalne kiirguse intensiivsusega.

Niisiis, loetletud kiirgusprotsessidest tingitud nivoode asustamise kinetikat võime summaarselt väljendada võrrandiga

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = N_2 A_{21} + N_2 B_{21} u(\omega_0) - N_1 B_{12} u(\omega_0).$$

Võrdtegureid  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  ja  $B_{21}$  nimetatakse **Einsteini koefitsientideks**. Osutub, et nende suuruste vahel eksisteerivad universalsed seosed, mis on võimalik kindlaks teha ainuüksi termodünaamilistest kaalutlustest, aatomi ehituse detailidesse laskumata. Selleks vaatleme elektromagnetväljaga termodünaamilises tasakaalus olevat aatomite ansamblit temperatuuril  $T$ . Tasakaaluline olek on statsionaarne ( $dN_1/dt = dN_2/dt = 0$ ), nii et<sup>41</sup>

$$N_2 A_{21} + N_2 B_{21} u(\omega_0) - N_1 B_{12} u(\omega_0) = 0, \quad (I1)$$

millest saame avaldada

$$u(\omega_0) = \frac{A_{21}}{\frac{N_1}{N_2} B_{12} - B_{21}}. \quad (I2)$$

Tasakaaluline asustatuste suhe  $N_1/N_2$  temperatuuril  $T$  on määratud Boltzmanni jaotusega:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right), \quad (I3)$$

kus  $g_1$  ja  $g_2$  on seisundite 1 ja 2 statistilised kaalud (st  $g_i$  on üht ja sama energiat  $E_i$  omavate kvantolekute arv). Valem I2 võtab nüüd kuju

$$u(\omega_0) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{g_1 B_{12}}{g_2 B_{21}} e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}. \quad (I4)$$

<sup>41</sup>Märgime, et ka üldisemal juhul, kui aatomis on rohkem kui kaks energiaseisundit, jääb võrdus I1 kehtima tänu **detailse tasakaalu printsibile**. Nimelt, kuna energiaseisundid on sõltumatud, siis tasakaal peab säilitama iga energianivoode paari jaoks, nii et siirete 2→1 arv oleks võrdne siirete 1→2 arvuga:  $N_2 A_{21} + N_2 B_{21} u(\omega_0) = N_1 B_{12} u(\omega_0)$ .

Teiselt poolt, kuna vaadeldav aatomite ansambel temperatuuril  $T$  on termilises tasakaalus ümbritseva kiirgusväljaga, siis nende aatomite kiurgamine ja neelamine sagedusel  $\omega_0$  ei tohi häirida selle kiirgusvälja tasakaalulist spektraaljaotust, mis on arvutatav Plancki kiirgusseadusega:

$$u(\omega_0) = \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}. \quad (I5)$$

Valemid I4 ja I5 saavad suvalise  $T$  puhul ühtida vaid siis, kui kehtivad järgmised seosed:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}, \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2 c^3}. \quad (I6)$$

Paneme tähele, et ilma stimuleeritud kiirgusakti võimalikkust postuleerimata ei oleks võimalik kooskõla Plancki kiirgusseadusega saavutada.

Niisiis vähemalt energianivoode statistiliste kaalude täpsusega on needumine ja sundkiirgus võrdtöenäosed (protsesside ristlökied on võrdsed). Samuti on näha, et stimuleeritud kiirgus on körgematel sagedustel väiksema osatähtsusega võrreldes vabakiirgusega. Viimane asjaolu seletab seda, miks nähtavas ja eriti UV piirkonnas on laseri realiseerimine keerulisem kui infrapunases ja mikrolaine diapasonis.

$A_{21}$ ,  $B_{12}$  ja  $B_{21}$  omavahelise seose leidmisel võib Plancki kiirgusseaduse asemel kasutada ka lihtsamaid tingimusi. Kui temperatuur läheneb lõpmatusele, peab ka  $u(\omega)$  lähenema lõpmatusele. Lisaks on klassikalisest füüsikast teada, et väikesitel sagedustel on tasakaalulise kiirguse spekter antud Rayleigh-Jeansi seadusega  $u(\omega) = kT\omega^2/\pi^2 c^3$ . Sellise lähenemise korral järeltub ülaltoodud analüüsist täiedavalt ka Plancki kiirgusseaduse valem. Seega on tegemist füüsikaliselt väga sisuka, kuigi matemaatiliselt ülilihtsa teooriaga.

Viimaks uurime, kui suur on siirde  $1 \rightarrow 2$  **needumisristlõige** konkreetsel sagedusel  $\omega$ . Eelnevas arutelus eeldati, et kiirguse spektraalne energiatihedus  $u(\omega)$  on aeglaselt muutuv funktsioon resonantsi läheduses. Kui kiiritada aatomit monokromaatse kiirgusega, on olukord hoopis vastupidine. Ilmselt needumisristlõige on võrdeline koeffitsiendiga  $B_{12}$ , kuid sõltub samas ka sellest, kui kaugel spektraalselt resonantsist ollakse. Viimast asjaolu võtab arvesse needumisriba *profil*, mida kirjeldame pindala järgi normeeritud funktsiooniga  $f(\omega)$  (vt ptk 5). Seega, meelevaardse spektraalkoostisega  $u(\omega)$  kiirguse puhul saadakse ruumalaühikus toimuvate siirete  $1 \rightarrow 2$  arv

sekundis suuruse  $N_1 B_{12} u(\omega)$  läbikaalumisel funktsiooniga  $f(\omega)$ :

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 B_{12} \int f(\omega) u(\omega) d\omega.$$

Piisavalt monokromaatse kiirguse korral on  $u(\omega)$  praktiliselt  $\delta$ -funktsioon, võrreldes funktsiooniga  $f(\omega)$ , seega viimase saab integraalimärgi alt välja tuua:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 B_{12} f(\omega) \int u(\omega) d\omega = -N_1 B_{12} f(\omega) \frac{I}{c},$$

kus  $I$  on suunatud monokromaatse kiirguse kiiritustihedus (mis on ilmselt valguse kiiruse ja energiatiheduse korruitis). Teiselt poolt, vastavalt needumisristlõike  $\sigma$  definitsioonile on needunud võimsus ruumalaühikus  $N_1 \sigma I$ . Võttes arvesse kvandi energiat  $\hbar\omega$ , saame sellest võrdsusest  $\sigma = B_{12} f(\omega) \hbar\omega / c$ . Enamasti on  $B_{12}$  asemel teada pigem spontaanse siirde  $2 \rightarrow 1$  töenäosus  $A_{21}$ . Võttes arvesse seoseid I6 ja arvestades, et  $\hbar\omega \approx \hbar\omega_0$ , saame

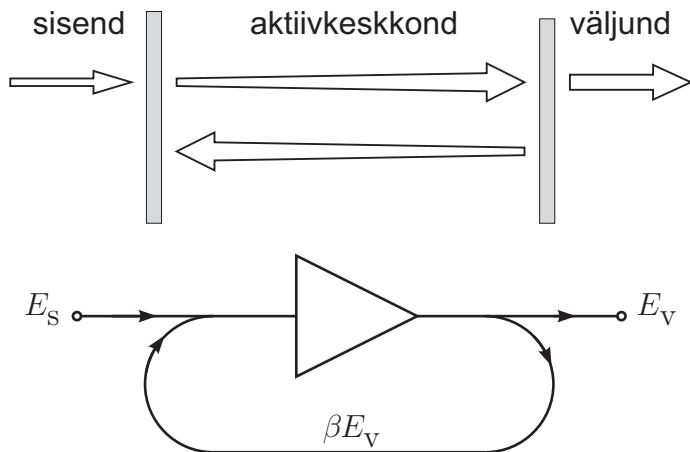
$$\sigma(\omega) = \frac{g_2}{g_1} \frac{A_{21} \lambda_0^2}{4} f(\omega),$$

kus  $\lambda_0$  on resonantsile vastav laine pikkus.

## J Laser kui optiline generaator

Analüüsime laseri kui optilise generaatori töötamist. Lihtsaima optilise resonaatori (Fabri-Perot' resonaatori) moodustavad kaks tasaparaleelset poolläbilaskvat peeglit. Nende vahele on paigutatud valgust võimendav aktiivkeskkond (joon. J1). Peeglid tekitavad *tagasiside*, st suunavad osa võimendatud signaalist tagasi võimendi sisendisse. Meie ülesanne on leida, kuidas optiline väjundsignaal sõltub sisendsignaalist ja millistel tingimustel läheb süsteem genereerima, st annab valgust välja ilma et sisendsignaali üldse tarvis oleks.

Võimendavat keskkonda iseloomustab murdumisnäitaja  $n$  ning võimenduskoeffsient  $\gamma$ . Peeglite omadusi võib kirjeldada peegeldusteguriga  $r$  ja läbilaskvusteguriga  $t$  (elektrivälja amplituudi jaoks).  $r$  on üldiselt kompleksarv, sest peegeldusel võib



Joonis J1. Laser kui tagasisidega optiline võimendi.

esineda faasinihe. Sisendsignaaliks on esimesele peeglike risti suunatav monokromaatne kiirgus laine pikkusega  $\lambda$  (elektrivälja amplituud  $E_s$ ) ja väljundsignaaliks teise peegli kaudu väljuv kiirgus (välja amplituud  $E_v$ ). Peeglitevahelise tee (pikkus  $L$ ) läbimisel on elektrivälja faasimuutus  $\Delta\phi = 2\pi nL/\lambda$  ja amplituud kasvab  $e^{\gamma L/2}$  korda (sest intensiivsus kasvab  $e^{\gamma L}$  korda). Kompleksesituses oleks elektrivälja muutus järgmine:

$$E_2 = E_1 e^{i\Delta\phi} e^{\gamma L/2} = E_1 e^{i\delta},$$

kus

$$\delta = 2\pi nL/\lambda - i\gamma L/2.$$

Arvutame nüüd  $E_v$ . Selleks me peame arvesse võtma kõiki peegeldusi, mis tekib peeglite vahel.  $E_v$  on määratud esialgse kiire ja peegeldunud kiirte interferentsiga. Tulemuseks saame lõpmatu geomeetrilise rea:

$$\begin{aligned} E_v &= E_s t_1 t_2 e^{i\delta} + E_s t_1 r_2 r_1 t_2 e^{i3\delta} + E_s t_1 r_2 r_1 r_2 r_1 t_2 e^{i5\delta} + \dots \\ &= E_s t_1 t_2 e^{i\delta} [1 + r_1 r_2 e^{i2\delta} + (r_1 r_2)^2 e^{i4\delta} + \dots] \\ &= E_s \frac{t_1 t_2 e^{i\delta}}{1 - r_1 r_2 e^{i2\delta}}. \end{aligned}$$

Järelikult optilise võimendi võimenduskoeffitsient

$$K \equiv \frac{E_v}{E_s} = \frac{t_1 t_2 e^{i\delta}}{1 - r_1 r_2 e^{i2\delta}}. \quad (\text{J1})$$

Generatsiooni saavutamiseks peab võimendustegur  $K \rightarrow \infty$ . See realiseerub valemi [J1](#) puhul siis, kui nimetaja saab nulliks ehk kui

$$r_1 r_2 e^{i2\delta} = 1. \quad (\text{J2})$$

Võrdsustades vasaku ja parema poole moodulid, saame

$$|r_1 r_2| e^{\gamma L} = 1$$

ehk peale ruutuvõtmist

$$R_1 R_2 e^{2\gamma L} = 1,$$

kus  $R = |r|$  on peegli energeetiline peegelduskoeffitsient. Viimane võrdus ütleb lihtsalt, et valguse ühe edasi-tagasi käigu puhul peab võimendus ( $e^{2\gamma L}$ ) kompenseerima peegelduskaod ( $R_1 R_2$ ).

Teise tingimuse saame, kui võrdsustame avaldises [J2](#) faasid:

$$4\pi nL/\lambda + \arg r_1 + \arg r_2 = 2\pi m,$$

kus  $m$  on täisarv,  $\arg r_1$  ja  $\arg r_2$  väljendavad faasinhed peegeldusel. Võttes selguse mõttes  $\arg r_1 = \arg r_2 = 0$ , saame viimase tingimuse esitada kujul

$$m \frac{\lambda}{2} = nL.$$

Järelikult peeglite vahel peab mahtuma täisarv poolaine pikkusi, st peab moodustuma seisevlaine.

## K Difraktsioonvõre dispersioon ja lahutusvõime

Kujutleme, et difraktsioonvõrele langeb ühtlane valgusvihk nurga  $\alpha$  all pinnanormaali suhtes (lepmime kokku kasutada märkide reeglit, mille kohaselt nurk, mida loetakse

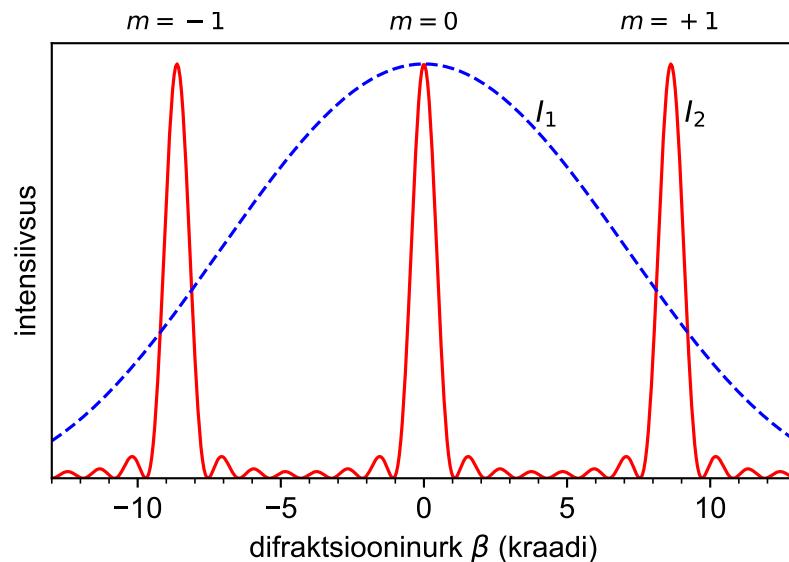
normaali suhtes kellaosuti liikumise suunas, on positiivne, kellaosutile vastassuunas aga negatiivne). Difrageerunud kiiruse intensiivsuse suunasõltuvuse jaoks saadakse siis valem (tuletust vaata nt. õpikust [6]):

$$I(\beta) \propto \left( \frac{\sin u}{u} \right)^2 \left( \frac{\sin Nv}{\sin v} \right)^2, \quad (\text{K1})$$

kus

$$\begin{aligned} u &= \frac{\pi b}{\lambda} (\sin \alpha + \sin \beta), \\ v &= \frac{\pi d}{\lambda} (\sin \alpha + \sin \beta). \end{aligned} \quad (\text{K2})$$

Siin  $N$  on nende triipude arv, mis on hõlmatud võrele langeva valgusvihu ulatusega. Avaldises K1 tegur  $I_1 = (\sin u/u)^2$  annab üksiku peegeldava triibu difraktsioonipildi, tegur  $I_2 = (\sin Nv/v)^2$  kirjeldab aga  $N$  koherentse punktallika interferentsi. Suurus  $b(\sin \alpha + \sin \beta)$  annab üksiku triibu servadelt peegeldunud kiirte käiguvahe,  $d(\sin \alpha + \sin \beta)$  annab kahe naabertriibu pealt peegeldunud kiirte käiguvahe.



Joonis K1. Valem K1 komponentide graafik ( $b = 0.5d$ ,  $N = 8$ ,  $\lambda = 0.15d$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ).

Funktsoonide  $I_1(\beta)$  ja  $I_2(\beta)$  käik on kujutatud joonisel K1. Ilmneb, et  $I(\beta)$  saadakse kiiresti ostsilleeriva funktsiooni  $I_2(\beta)$  läbimoduleerimisel  $I_1(\beta)$ -ga. Seega viima-

ne määrab difraktsioonimaksimumide suhetised intensiivsused. Sellega tegeleme edaspidi. Järgnevalt uurime aga funktsiooni  $I_2(\beta)$ , mis määrab võre dispersiooni ja lahutusvõime.

Joonisel K1 pideva joonega kujutatud kõvera piigid (difraktsiooni *peamaksimumid*) asuvad kohal, kus  $v = m\pi$  ehk

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda, \quad (\text{K3})$$

kus  $m$  on täisarv. Peamaksimumide vahel paikneb  $N - 1$  miinimumi, mille puhul  $Nv = k\pi$  ( $k$  – täisarv) aga  $v \neq m\pi$ . Miinimumide vahel paiknevad *kõrvalmaksimumid*.

Avaldisest K3 ilmneb, et difraktsiooni peamaksimumi suund  $\beta$  sõltub valguse laine-pikkusest  $\lambda$ . Leiame difraktsioonvõre **nurkdispersiooni**  $D_\beta$ , st peamaksimumi suuna muutumise kiiruse laine-pikkuse muutudes. Selleks diferentseerime võrrandit K3 laine-pikkuse järgi ja loeme  $\alpha = \text{Const}$ :

$$d \cos \beta \frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = m,$$

millega

$$D_\beta = \frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = \frac{m}{d \cos \beta}.$$

Tulemus on loogiline: dispersioon on seda suurem mida kõrgemas järgus võre töötab ja mida tihedamalt (väiksema sammu järel) on triibud pinnale kantud.

Defineerime difraktsioonvõre **lahutusvõime** järgmiselt. Laine-pikkused  $\lambda$  ja  $\lambda + \delta\lambda$  ( $\delta\lambda \ll \lambda$ ) loeme eristatavaiks parajasti veel siis, kui laine-pikkusele  $\lambda$  vastav peamaksimum langeb kokku laine-pikkusele  $\lambda + \delta\lambda$  vastava esimese miinimumiga (nn Rayleigh' kriteerium). Seega esmalt peame leidma peamaksimumi nurklaiuse  $\delta\beta$ . Kui peamaksimumi asukoht rahuldab tingimust  $v = m\pi$  ehk  $Nv = k\pi$  ( $k = Nm$ ), siis selle kõrval asuva esimese miinimumi asukoht on määratud tingimusega  $N(v + \delta v) = (k + 1)\pi$ . Siit  $\delta v = \pi/N$ . Teiselt poolt, diferentseerides  $v$  definitsioonvalemit K2, saame

$$\delta v = \frac{\pi d}{\lambda} \cos \beta \delta \beta.$$

Seega peamaksimumi nurklaius

$$\delta\beta = \frac{\lambda}{Nd \cos \beta}.$$

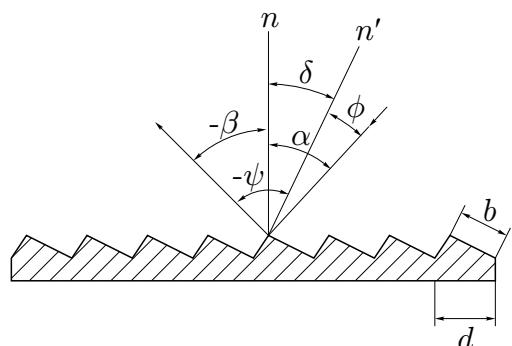
Nõuame, et laine pikkuse muutus  $\delta\lambda$  põhjustaks peamaksimumi suuna muutuse  $\delta\beta$ :

$$\delta\beta = D_\beta \delta\lambda = \frac{m}{d \cos \beta} \delta\lambda.$$

Võrdsustades kaks viimast avaldist, leame

$$\delta\lambda = \frac{\lambda}{mN}.$$

Hea spektraalse lahutuse saamiseks on tarvilik, et  $N$  oleks suur, st võre oleks maksimaalselt valgusega täidetud.



Joonis K2. Profileeritud difraktsioonvõre.

Profileeritud võre (joon. K2) jaoks jäab kehtima üldvalem K1, kui modifitseerida  $u$  avaldist. Ilmselt käiguvahe triibu servadelt peegeldunud kiirte vahel on  $b(\sin(\phi) - \sin(-\psi)) = b[\sin(\alpha - \delta) + \sin(\beta - \delta)]$ , seega

$$u = \frac{\pi b}{\lambda} [\sin(\alpha - \delta) + \sin(\beta - \delta)].$$

$I_1(\beta)$  sõltub  $\delta$ -st ning viimase valikuga saab määrata, mitmendasse peamaksimumi difrageerub põhiosa kiirgusest.