

# SPEKTROSKOOPIA (LTFY.01.014)

Valter Kiisk (1.09.2025)

Järgnev on mõningane kokkuvõte slaididest, mida näidatakse loengutes

## spektroskoopia

optiline kiirgus

spekter

## kiirguse kirjeldamine

kvantiseerimine

spektraalmuutujad

kiirguse spekter

## kiirguse neeldumine

Beer'i seadus

neeldumise mõõtmine

## Rayleigh hajumine

## soojuskiirgus

## luminestsents

fluorestsentsi kineetika

## spektrijooned

profiili kirjeldamine

mudelprofiilid

laienemismehhanismid

## aatomispektroskoopia

kvantarvud

vesinikuaatom

kiirguse elementaaraktid

## molekulispektroskoopia

elektronseisundid

võnkeseisundid

infrapunaneeldumine

Raman-hajumine

valikureeglid

## energiatsoonid kristallides

## kiirgusallikad

gaaslahenduslambid

laser

## spektraalriistad

dispersioon ja lahutusvõime

Fourier' spektromeeter

## fotodetektorid

karakteristikud

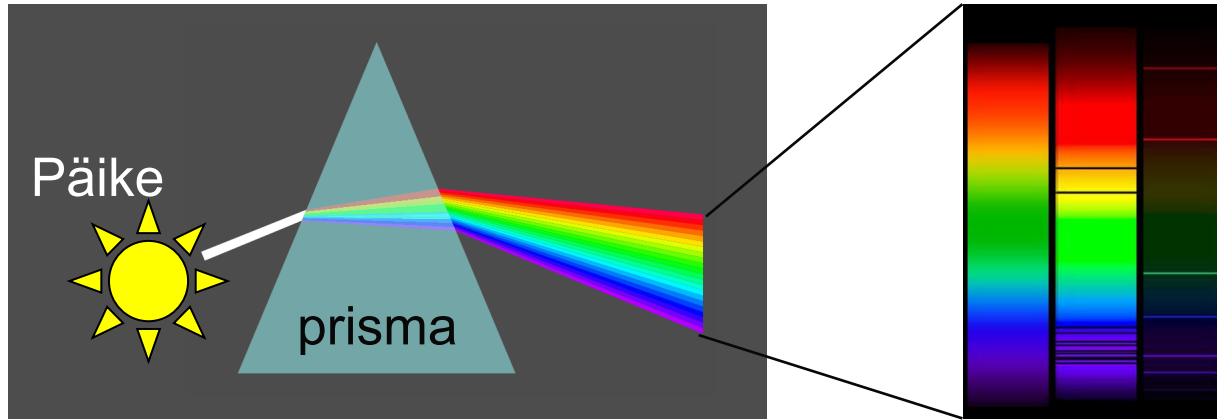
fotoelektrilised detektorid

# spektroskoopia idee ja olemus (1)



- püüame uurimisobjekti kohta teavet hankida mõnesuguse **kiirguse** vahendusel (**distant**silt, **mittedestruktiiv**selt)
- igal kiirgusel on **spektraalne** vabadusaste (lainetel **lainepikkus** või **sagedus**, osakestel **energia**)
- põhimõtteliselt varieeritav vahemikus  $0 \dots \infty$
- interaktsioon ainega tugevasti sõltub spektraalkoordinaadist
- interaktsiooni tugevust karakteriseerib kiirguse **intensiivsus**

# spektroskoopia idee ja olemus (2)



- **spektroskoopia** analüüsib ainega vastastikmõjus olnud kiirguse **spektrit**, mis kannab infot uurimisobjekti kohta
- **optika** uurib valgust ennast (valguse olemust, tekkimist, levimist ja kadumist)

# optiline kiirgus (valgus)



- lainepikkus 100 nm ... 1 mm
- interakteerub tugevasti välimiste elektronkihtide ja keemiliste sidemetega molekulides
- paljud keskkonnad (õhk, vesi, klaas, ...) on osaliselt läbipaisvad
- lainepikkus hulga suurem aatomite vahekaugustest
- optilise kiirguse kvant suudab juba esile kutsuda keemilisi reaktsioone (aga veel ei ioniseeri ainet)
- osaliselt silmaga nähtav

# energiatasemed ↔ spekter

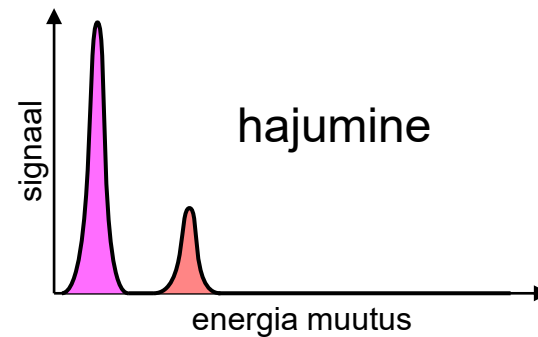
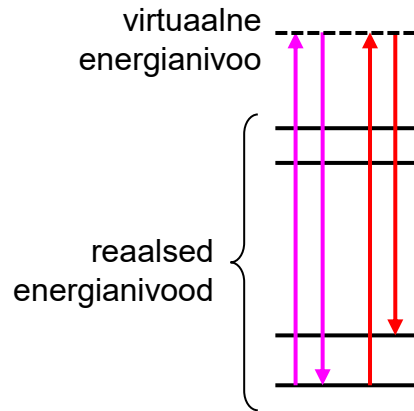
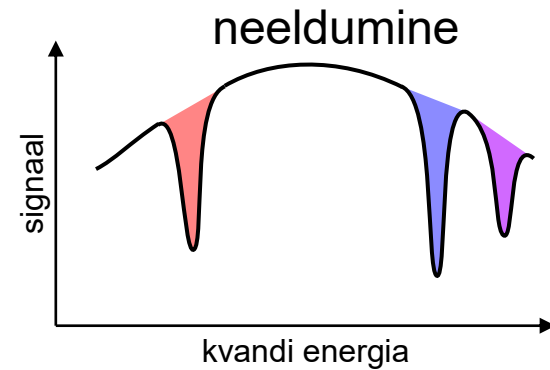
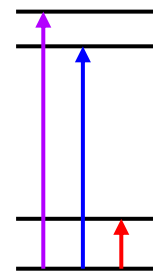
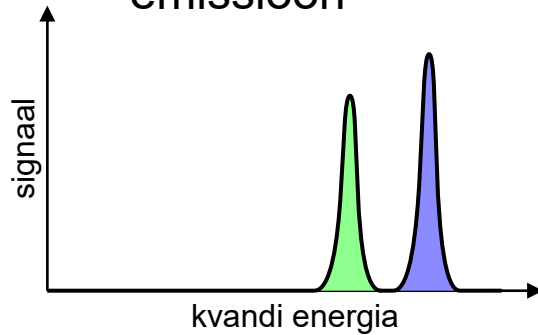
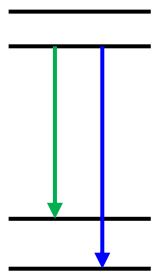


- spektroskoopias mõõdetakse süstemaatiliselt kiirguse tugevust erinevatel lainepikkustel ehk **spektrit** (täpne definitsioon sõltub konkreetsest meetodist)
- kiirgusega sondeeritakse aine kõikvõimalikke **energiaseisundeid**, mis avalduvad spektris **resonantsidena**
- ka ühe ja sama süsteemi spekter (spektrijoonte komplekt) sõltub sellest, mis liiki spektroskoopilist nähtust (ja mis tingimustel) mõõdetakse
- sh spekter sõltub oluliselt süsteemi algseisundist

# energiatasemed $\leftrightarrow$ spekter (näited)



aine (aatom)



# spektroskoopilised nähtused



spektraalselt saab analüüsida kiirgust,

- mida aine ise kiirgab
- mis tungib ainest läbi
- mida aine hajutab või peegeldab

vastavad fundamentaalsed nähtused:

- kiirguse **emissioon** ainest
- kiirguse **neeldumine** aines
- kiirguse **hajumine** ainelt

# spektroskoopilised nähtused (näited)



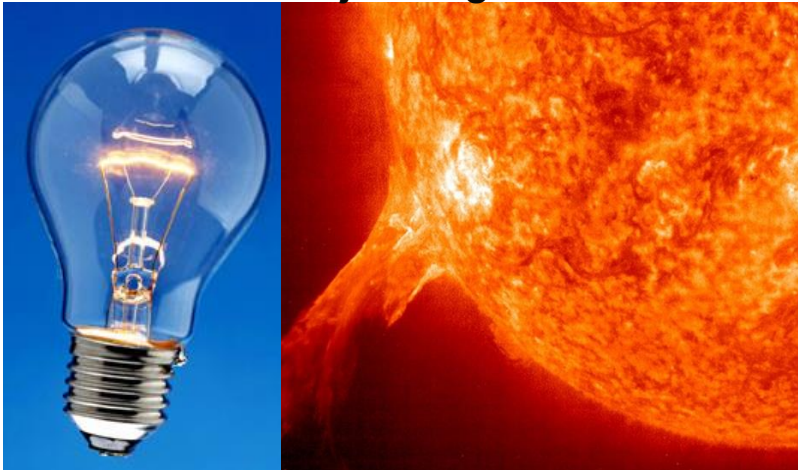
neeldumine (läbipaistvuses) neeldumine (peegelduses)



luminestsents



soojuskiirgus



hajumine (Rayleigh, Mie)

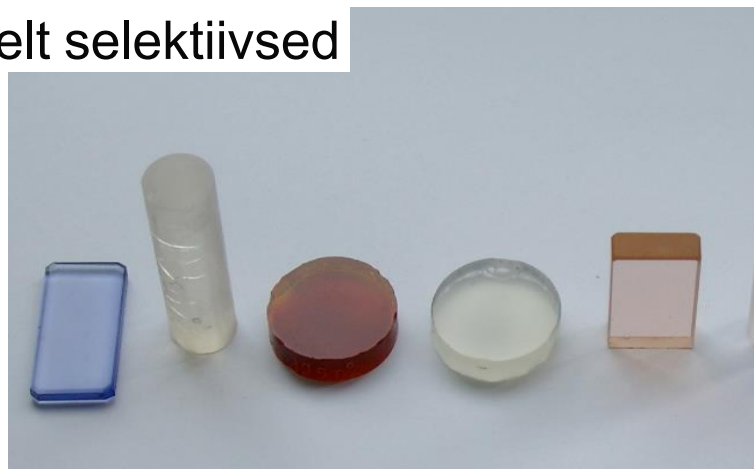




# spektraalne selektiivsus



spektraalselt selektiivsed



spektraalselt väheselektiivsed

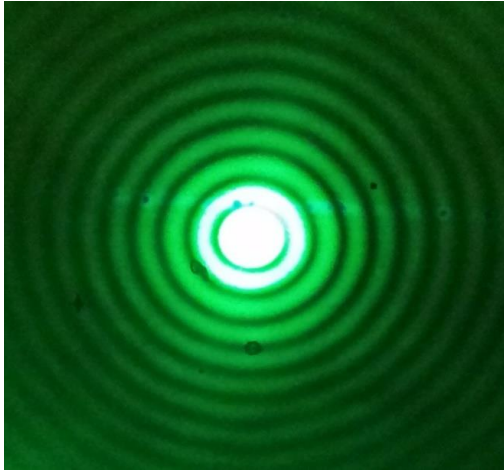


mõni nähtus võib olla spektraalselt kõrgselektiivne, aga väga nõrk  
(silmale nähtamatu)

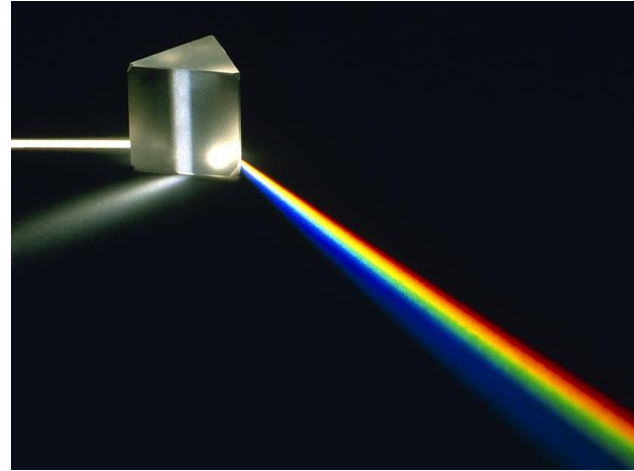
# optilised nähtused (võrdluseks)



difraktsioon



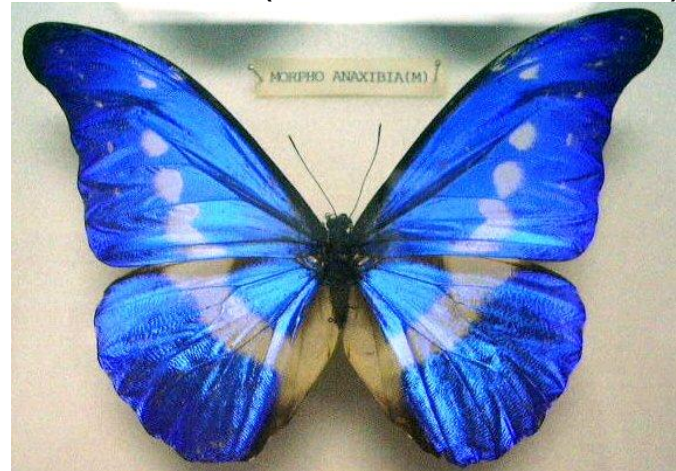
murdumine



interferents (seebikile)



interferents (struktuurne värvus)



# spektroskoopiline meetod



- uurib ainult kindlat tüüpi interaktsiooni aine ja kiirguse vahel
- mis leiab aset aine teatud struktuuritasandil
- ja avaldub karaktertsel viisil kiirguse spektris
- mis registreeritakse võrdlemisi piiratud spektraaldiapasoonis
- kasutades spetsiifilist spektraalaparatuuri

# spektroskoopia rakendusi



- materjaliteadus, keemia, bioloogia, meditsiin:  
elementide, ühendite, faaside jm aine koostisosiste identifitseerimine (analüütiline spektroskoopia)
- (materjali-)füüsika:  
uudse teabe hankimine aine ehituse kohta
- astrofüüsika  
uudse teabe hankimine Universumi kohta
- sensoorika:  
ümbruskeskkonna füüsikalise või keemilise seisundi detekteerimine proovikeha spektri (väikeste) muutuste kaudu

# harmooniline tasalaine



häiritus ruumipunktis  $z$  ajahetkel  $t$

häirituse amplituud

ruumikoordinaat

aeg

$$\xi(z, t) = \xi_0 \cos(kz - \omega t)$$

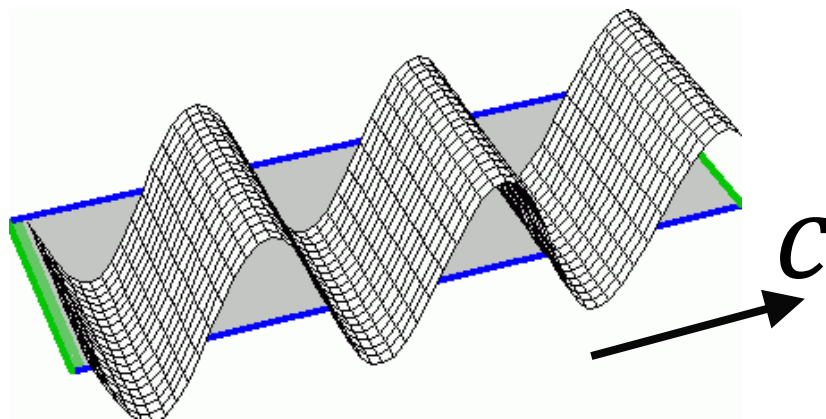
lainearv ( $= 2\pi/\lambda$ )

ringsagedus ( $= 2\pi/T$ )

laine liigub edasi kiirusega  $c = \frac{\omega}{k} = v\lambda$

laine faas (sulgudes)

# põhiseos spektraalmuutujate vahel



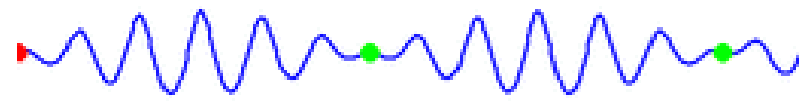
$$\nu \times \lambda = c$$

mitu lainet sekundis      ühe laine pikkus      mitu meetrit sekundis

seega tasalaine avaldisse võib jätta vaid ühe spektraalmuutuja, näiteks

$$\xi(z, t) = \xi_0 \cos[k(z - ct)]$$

# faasi- ja rühmakiirus



laine  $\xi(z, t) = \xi_0 \cos(kz - \omega t)$  kindla faasiga punkti (nt laineharja, punane täpp) liikumine

$$\text{faas} = kz - \omega t = \text{const}$$



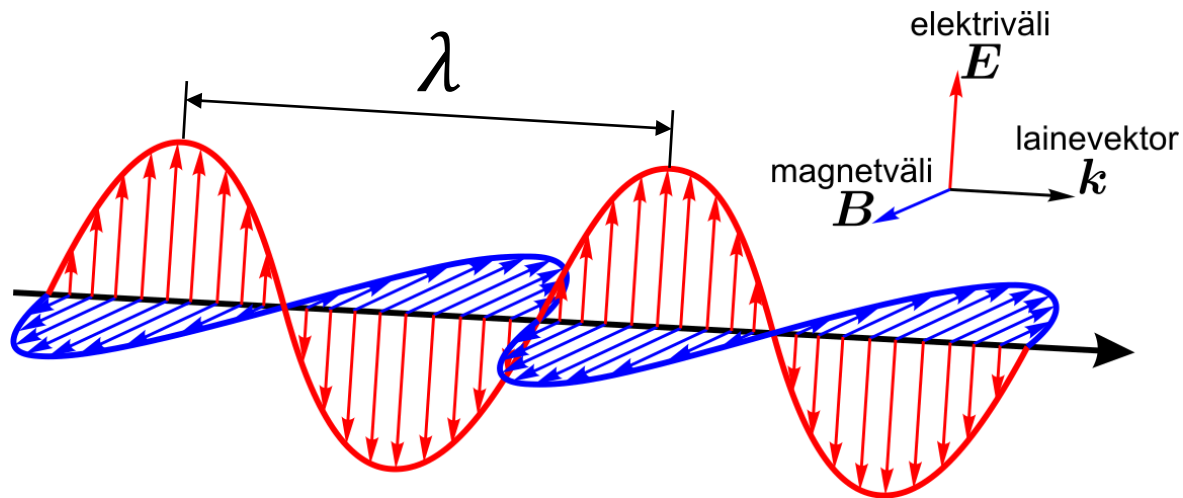
$$k \, dz - \omega \, dt = 0$$



$$\text{faasikiirus} = \frac{dz}{dt} = \frac{\omega}{k}$$

seevastu **rühmakiirus** (st signaali kiirus, roheline täpp) võib olla täiesti erinev, juhul kui faasikiirus omakorda sõltub sagedusest

# elektromagnetlaine vaakumis



faasikiirus  $c = 299792 \text{ m/s}$

$E$ ,  $B$  ja  $k$  on omavahel risti (ristlainetus)

$E$ ,  $B$  võnguvad samas faasis ja  $B = E/c$

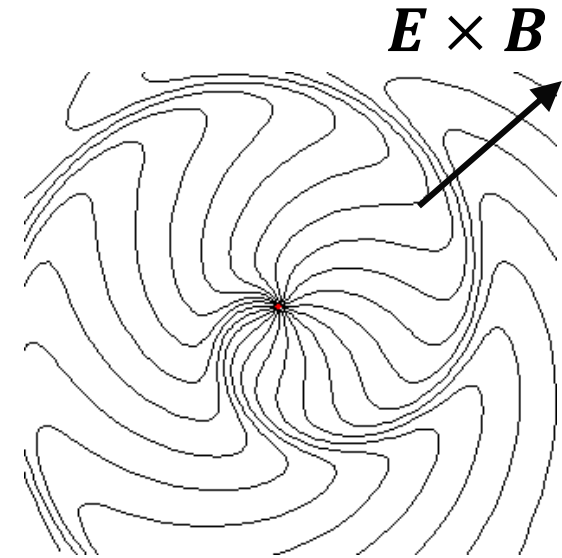
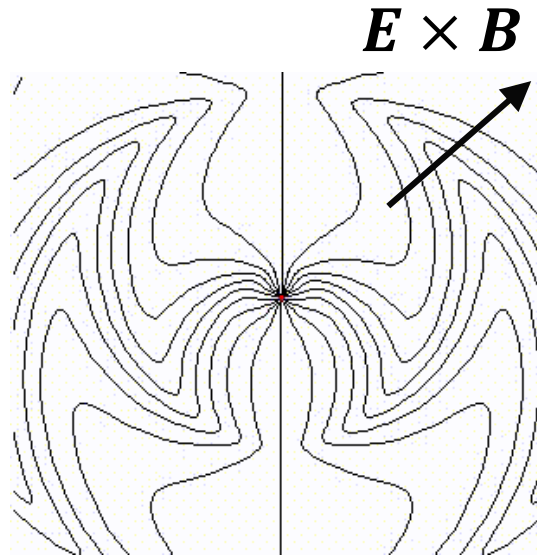
valguse energia levib suunas  $k$  (risti  $E$ -ga ja  $B$ -ga)



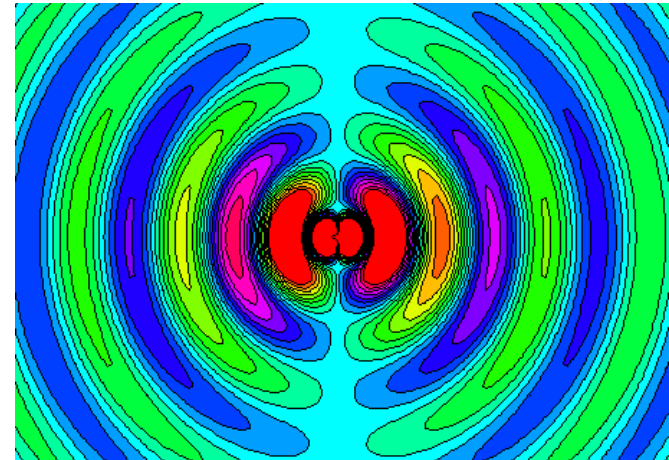
# elektromagnetlainete tekkimine



elektromagnetlainete  
allikaiks on **kiirendusega**  
**liikuvad** (ostsilleerivad,  
tsirkuleerivad, jne)  
**elektrilaengud**



ka **elektroneutraalne** laengute süsteem  
(aatom, molekul, ...) suudab interakteeruda  
elektromagnetväljaga, näiteks käitudes  
**elektrilise dipoolina**



# kiirguse kvantiseerimine → footonid

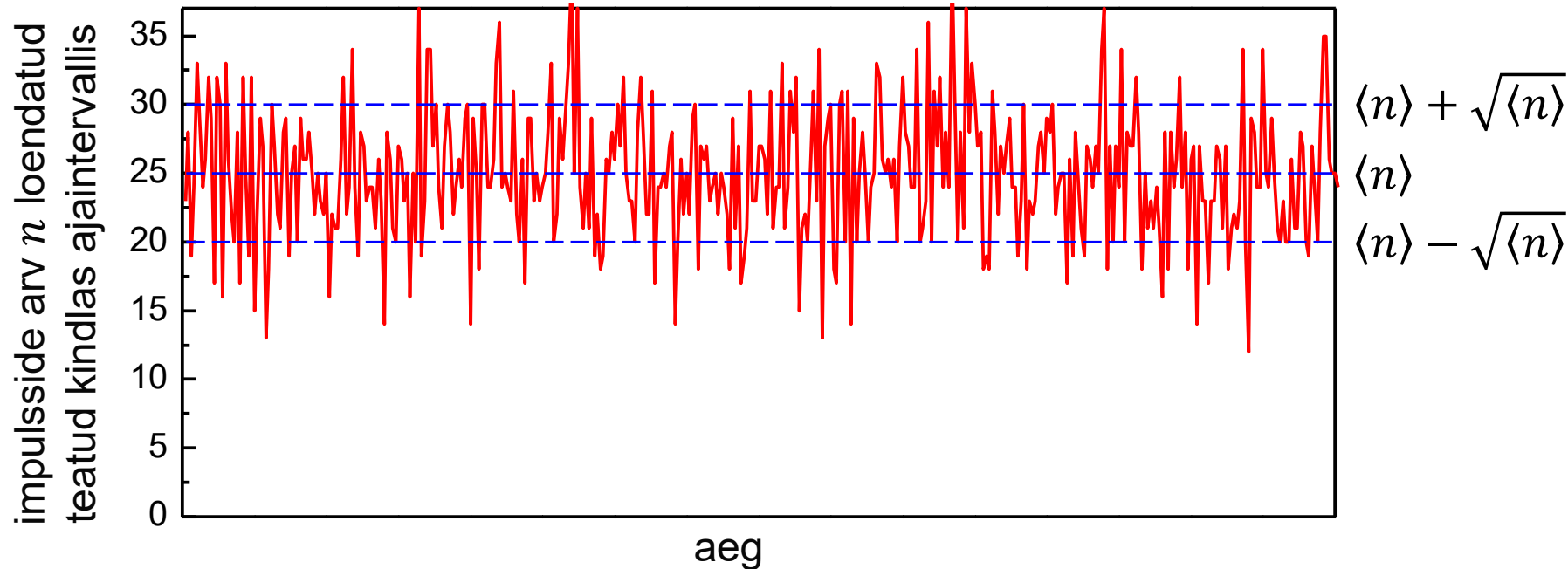


- kindla sagedusega ( $\nu$ ) harmoonilise võnkumise (näiteks valguslaine) energia saab muutuda vaid portsionite  $\epsilon = h\nu$  kaupa, kus **Plancki konstant**  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- energia ülekanne kiirguse ja aine vahel (portsionite  $h\nu$  kaupa) on (ajaliselt ja ruumiliselt) juhuslik
- piisavalt tundlik valguse detektor ei anna enam pidevat signaali, vaid lühikesi elektriimpulsse
- klassikalise EM-laine kiiritustihedus ( $I_e$ ) kirjeldab footoni detekteerimise tõenäosust antud ruumipunktis
- footonite voo keskmise tihedus  $I_n = I_e / h\nu$
- mõistliku suurusega energiaühik kvantobjektide jaoks:  
eV (**elektronvolt**)  $= 1 e \times 1 \text{ V} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

# kvantmüra



ülinõrga kiirguse mõõtmine ühe footoni kaupa (Poissoni protsess)



kui signaali koguda  $N$  korda kauem (või kui signaal muutub  $N$  korda tugevamaks), siis signaal-müra suhe paraneb vaid  $\sqrt{N}$  korda

# spektraalmuutujad (1)



- **lainepikkus**  $\lambda$  on optilises diapasoonis kõige otsesemalt mõõdetav spektraalmuutuja (interferentsi- ja difraktsiooninähtuste kaudu)
- **spektroskoopiline lainearv**  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  on lihtsaim energiaga võrdeline kvantiteet (mis ei sisalda konstante  $c$ ,  $h$  või  $2\pi$ )
- lainearv, sagedus ja energia on võrdeteguri täpsusega identsed mõisted, sageli viimased kaks väljendatakse hoopis lainearvu ühikutes, näiteks

„aatomide energiatase on  $20000 \text{ cm}^{-1}$ “ (2,5 eV)

„molekuli võnkesagedus on  $500 \text{ cm}^{-1}$ “ (15 THz)

# spektraalmuutujad (2)

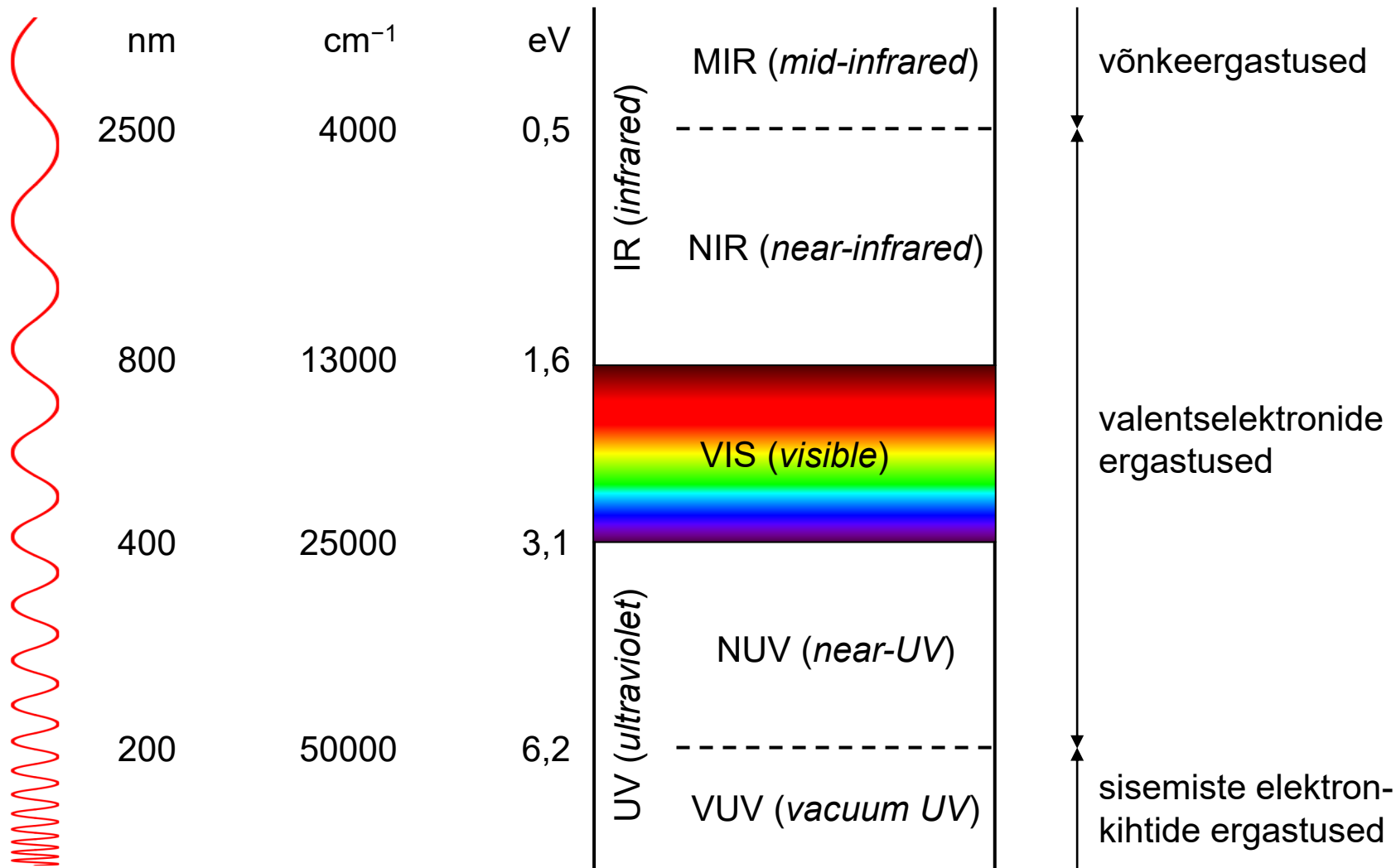


nimetus	valem	levinud ühikud
lainepikkus $\lambda$		nm, $\mu\text{m}$ , Å
spektrosk. lainearv $\bar{\nu}$	$= 1/\lambda$	$\text{cm}^{-1}$
sagedus $\nu$	$= c/\lambda$	THz, GHz
energia $\epsilon$	$= h\nu$	eV

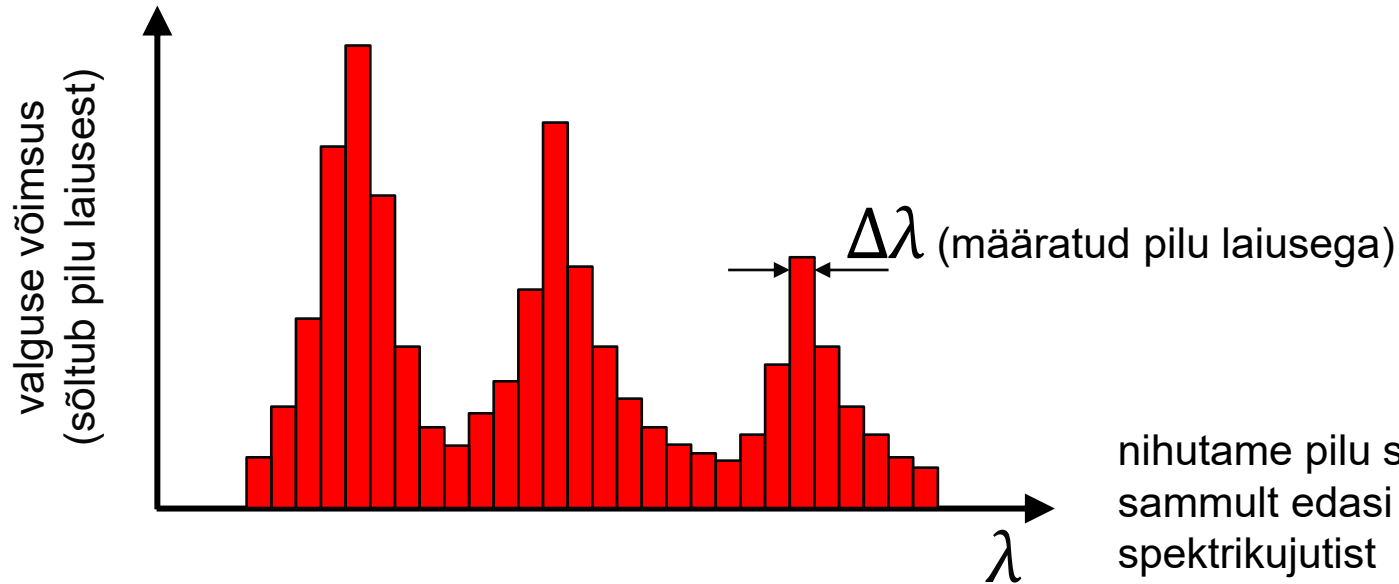
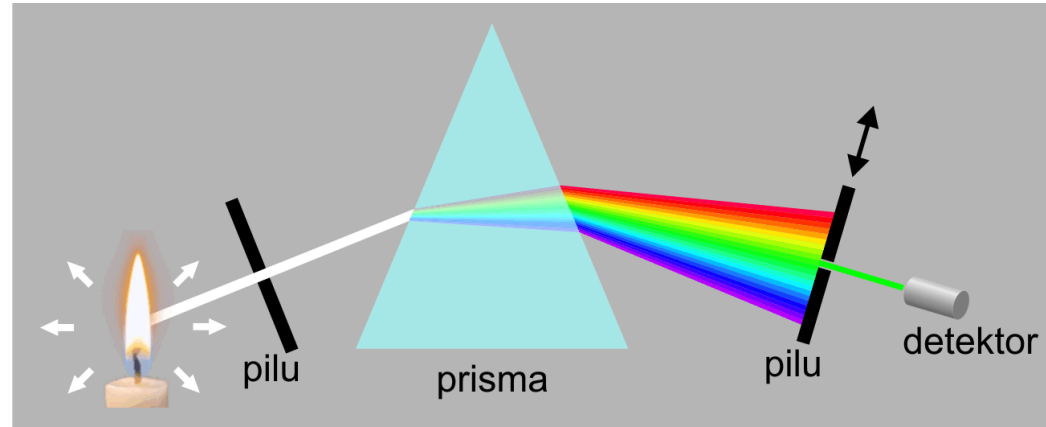
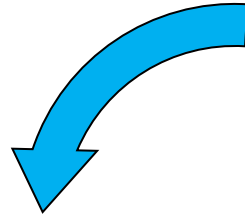
mõned praktilised seosed

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

# optiline kiirgus

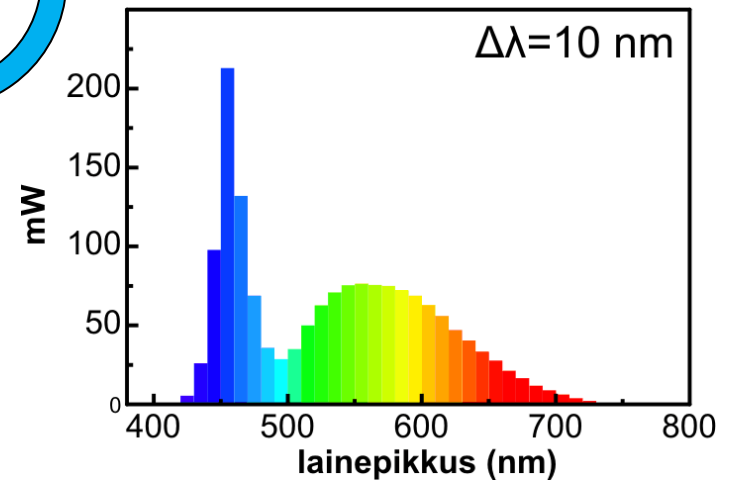
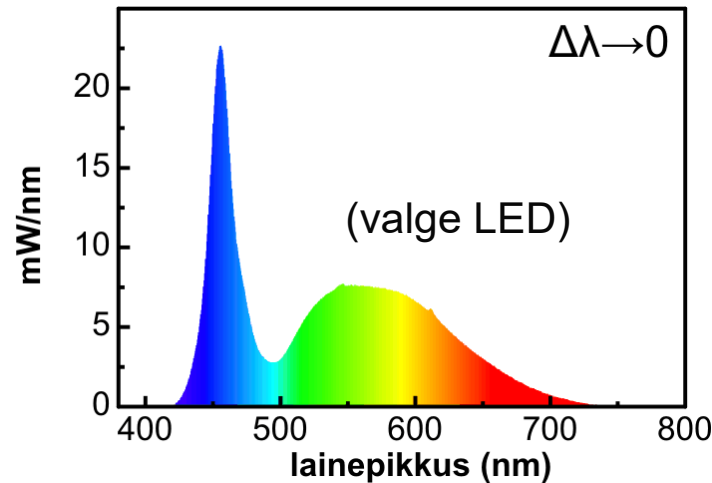
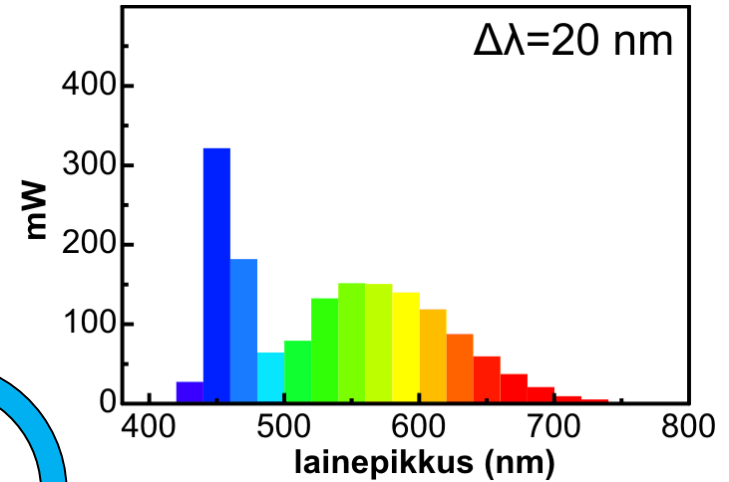
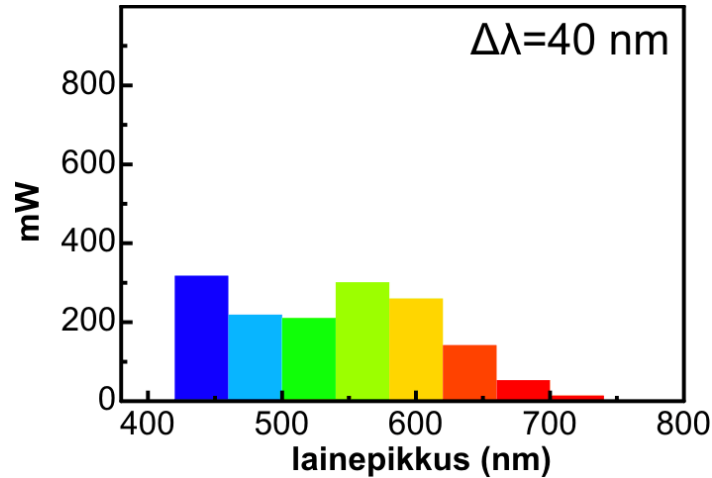


# kiirguse spektraalkoostise mõõtmine



nihutame pilu samm-  
sammult edasi piki  
spektrikujutist

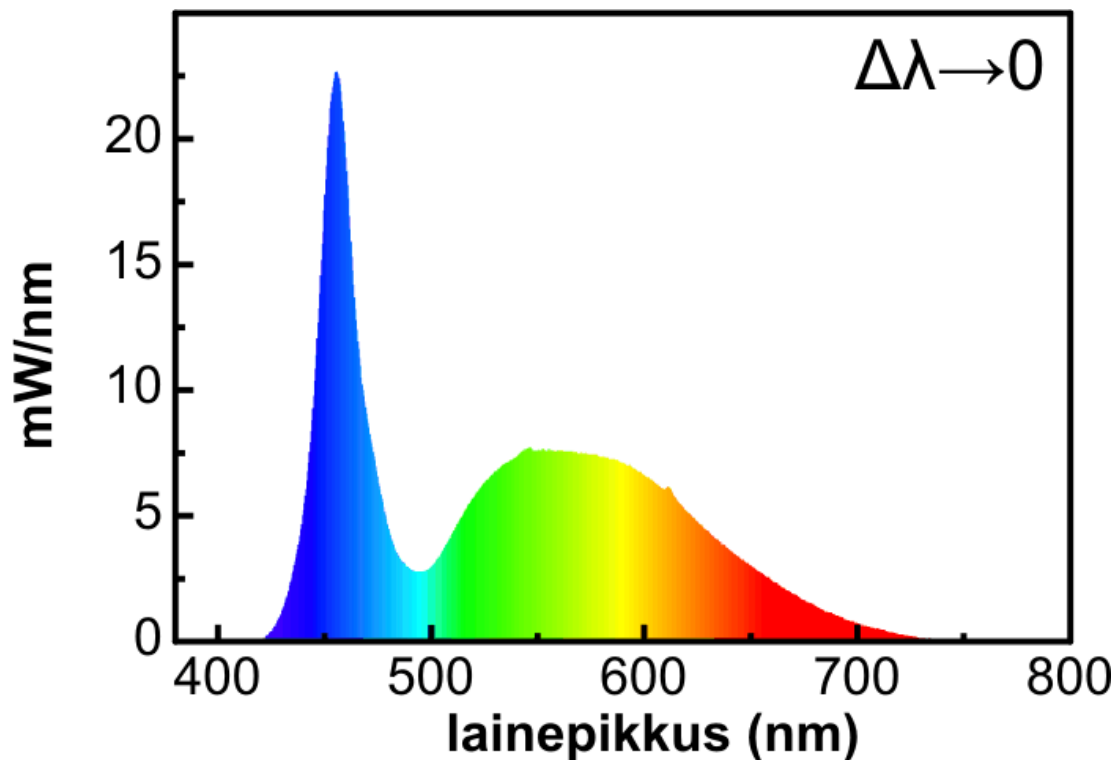
# kiirguse spektraalkoostise mõõtmine (näide)



Pöörake tähelepanu ühikutele ja arvudele vertikaalteljel!



# kiirgusspektri kvantitatiivne definitsioon

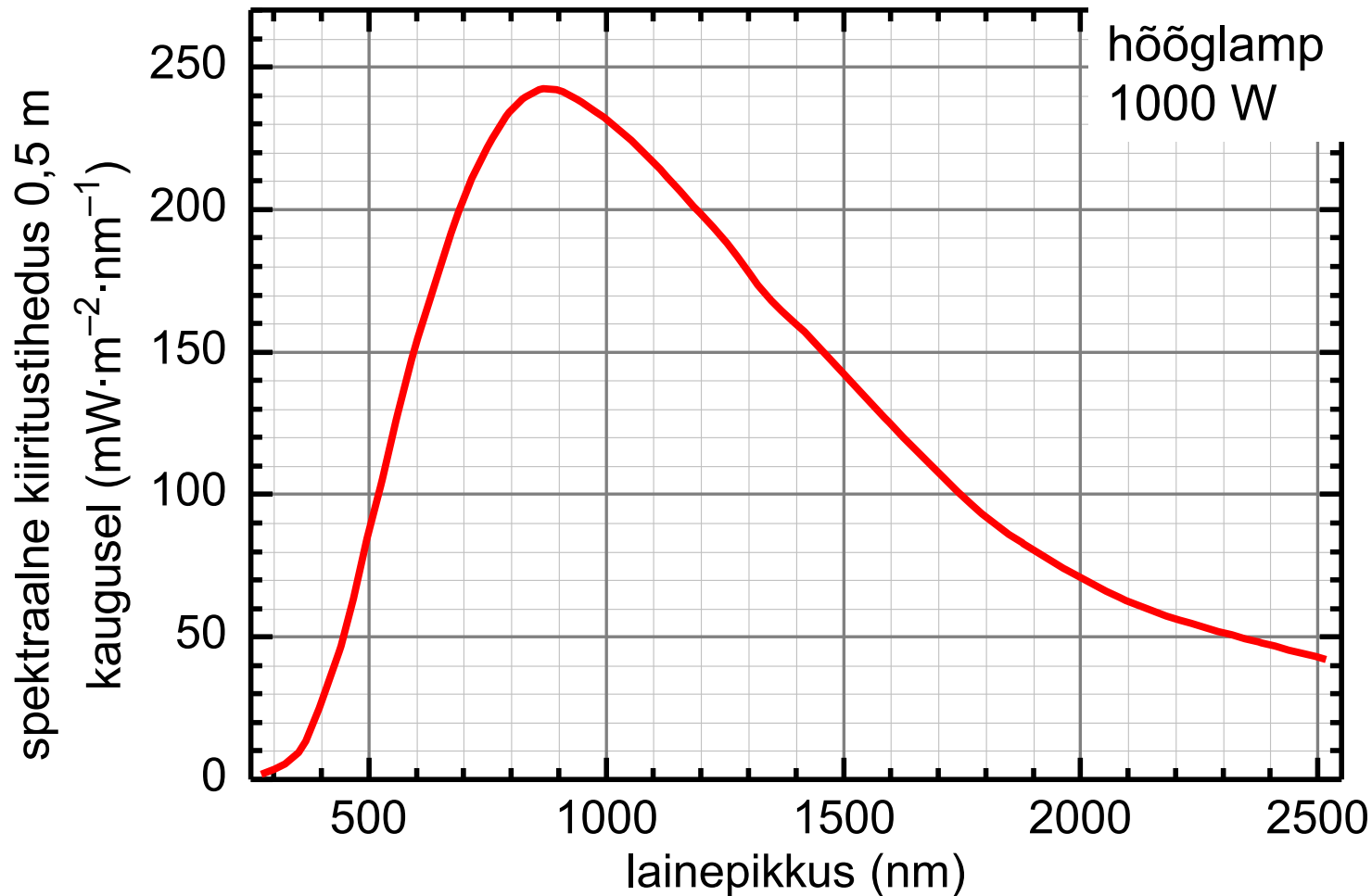


kiirguse spekter = kiirgusvõimsuse  
**spektraaltihedus** (W/nm) sõltuvana lainepikkusest

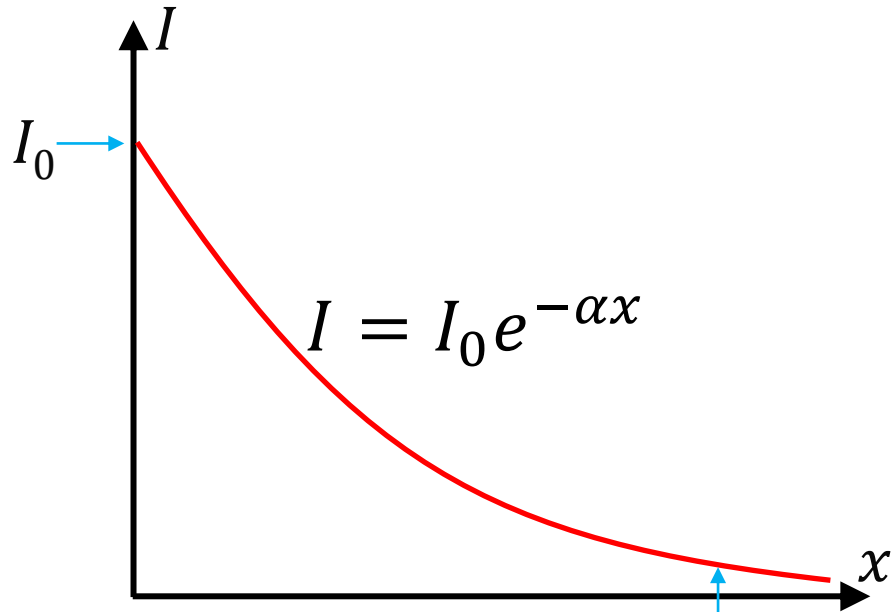
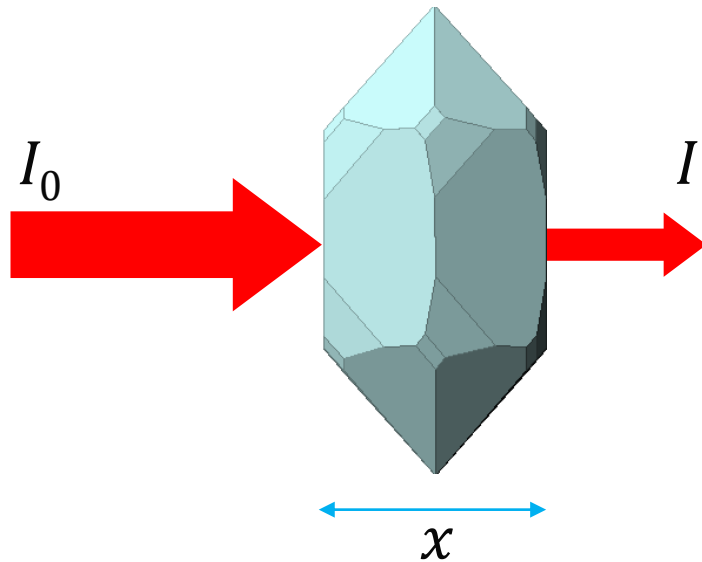
# spektraalne kiiritustihedus



Kas arvväärtused graafiku vertikaalteljel on kooskõlas lambi koguvõimsusega?



# kiirguse neeldumine aines (Bouguer' seadus)



kiirgus jääb aina  
nõrgemaks, aga  
täielikult ei sumbu

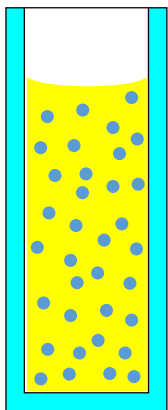
Millest selline seaduspära? Sest iga järgnev ainekiht summutab  
*järelejäänud* kiirgust *proportsionaalselt* samal määral.

# neeldumistegur



- ❑ **neeldumistegur**  $\alpha$  iseloomustab aine neelamisvõimet antud lainepikkusel
- ❑  $1/\alpha$  on keskmine teepikkus, mille läbimisel footon neeldub aines
- ❑ murdumisnäitaja  $n$  ning neeldumistegur  $\alpha$  on põhilised optilised konstandid, mis kirjeldavad kiirguse levikut lineaarses optilises keskkonnas (vaakumis  $n = 1$  ja  $\alpha = 0$ )
- ❑ **neeldumisspekter**  $\alpha(\lambda)$  on üks põhilisi spektraalkarakteristikuid

# Beer's law



neeldumistegur on võrdeline valgust neelava  
aine (osakeste) kontsentratsiooniga

(eeldusel, et viimane on piisavalt väike)

näiteks: molekulid gaasifaasis, lahustunud aine  
molekulid, lisandiatomid kristallis

mool / liiter (M)

$$\alpha = kc$$

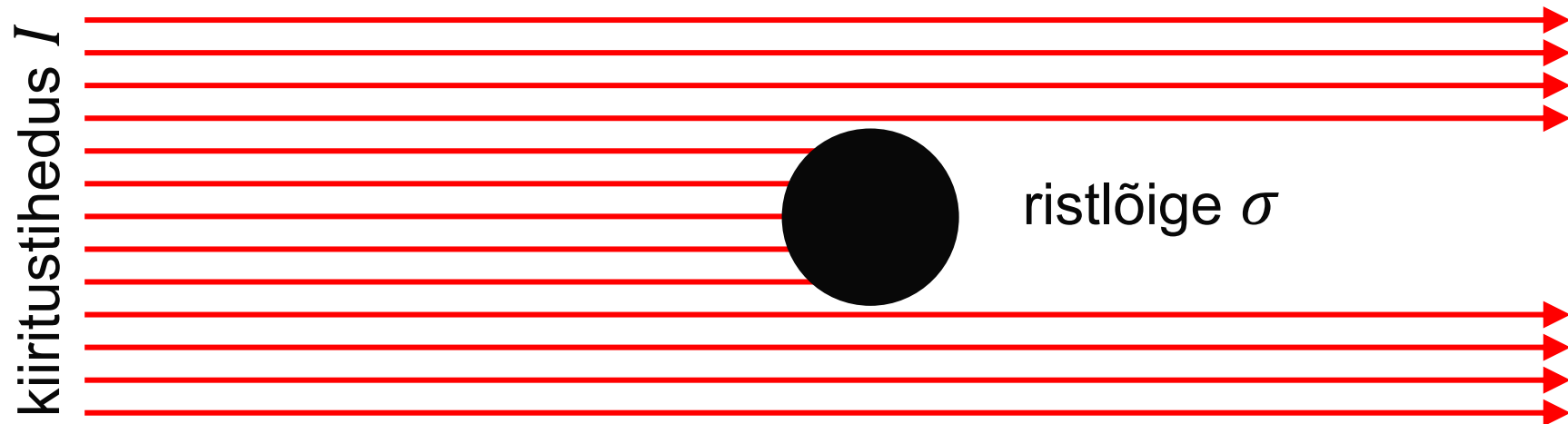
molaarne neeldumistegur ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

osakest /  $\text{cm}^3$

$$\alpha = \sigma N$$

osakese neeldumisristlõige ( $\text{cm}^2$ )

# osakese neeldumisristlõige



$$\text{neelduv võimsus} = \text{ristlõige} \times \text{kiiritustihedus}$$

aatomile / molekulile võib omistada teatud  
*efektiivse* ristlõike valguse neelamise mõttes  
(ja see võib oluliselt erineda osakese füüsilisest ristlõikest)

# Beer-Lamberti seadus



Bouguer'-Lamberti ja Beer seadused kokku võetuna ühte praktilisse seadusesse, mis on otstarbekas keemilises analüüsis

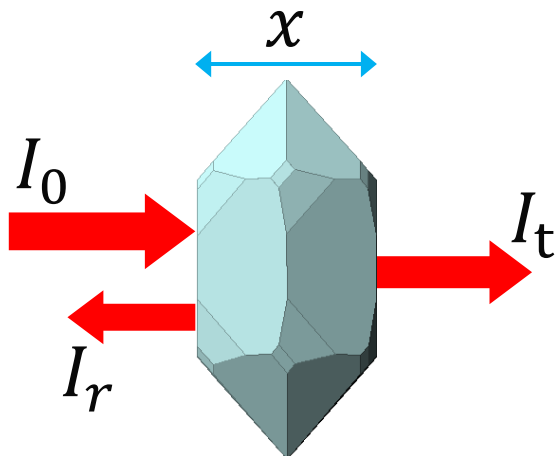
$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l} = I_0 \cdot 10^{-A}$$

$c$  — moolkontsentratsioon (M)

$\varepsilon$  — molaarne neeldumistegur ( $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ )

$A$  — neelduvus

# läbilaskvus- ja peegeldustegur



otseselt mõõdetavad on  $I_0$ ,  $I_t$ ,  $I_r$  ning nende suhted:

läbilaskvustegur  $T = \frac{I_t}{I_0}$

peegeldustegur  $R = \frac{I_r}{I_0}$

esimeses lähenduses  $T \simeq (\text{peegelduskaod}) \cdot e^{-\alpha x}$

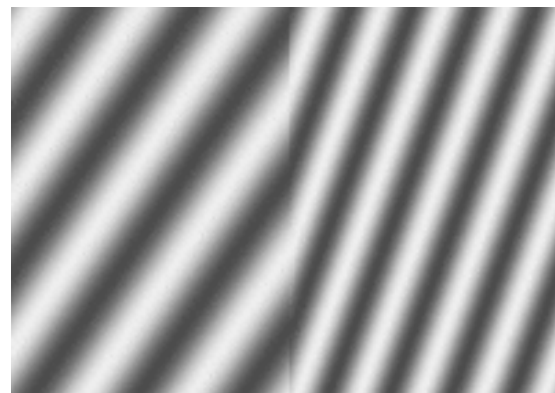
üldjuhul tuleb valguse levikut objektis täpsemalt  
modelleerida ja/või kasutada võrdlusmõõtmist



# läbilaskvus- ja peegeldustegur



aine **murdumisnäitaja** määrab mitte ainult murdunud kiire suuna (Snelli seadus), vaid peegeldunud ja murdunud kiire intensiivsused (Fresneli valemid)

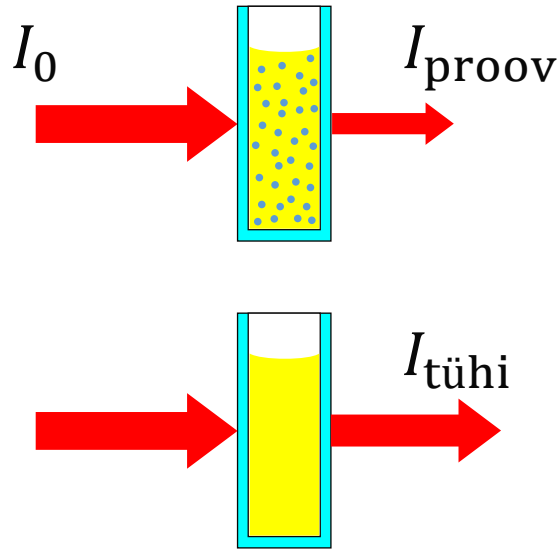


üksiku pinna peegeldustegur  
risti langeva valguse jaoks

$$\rho = \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

näiteks klaasi jaoks  $n \simeq 1,5$  ja  $\rho \simeq 4\%$

# neelduvuse mõõtmine võrdlusmeetodil



$$I_{\text{proov}} = I_0 \cdot T_0 \cdot 10^{-(A_0 + A)}$$

$$I_{\text{tühi}} = I_0 \cdot T_0 \cdot 10^{-A_0}$$



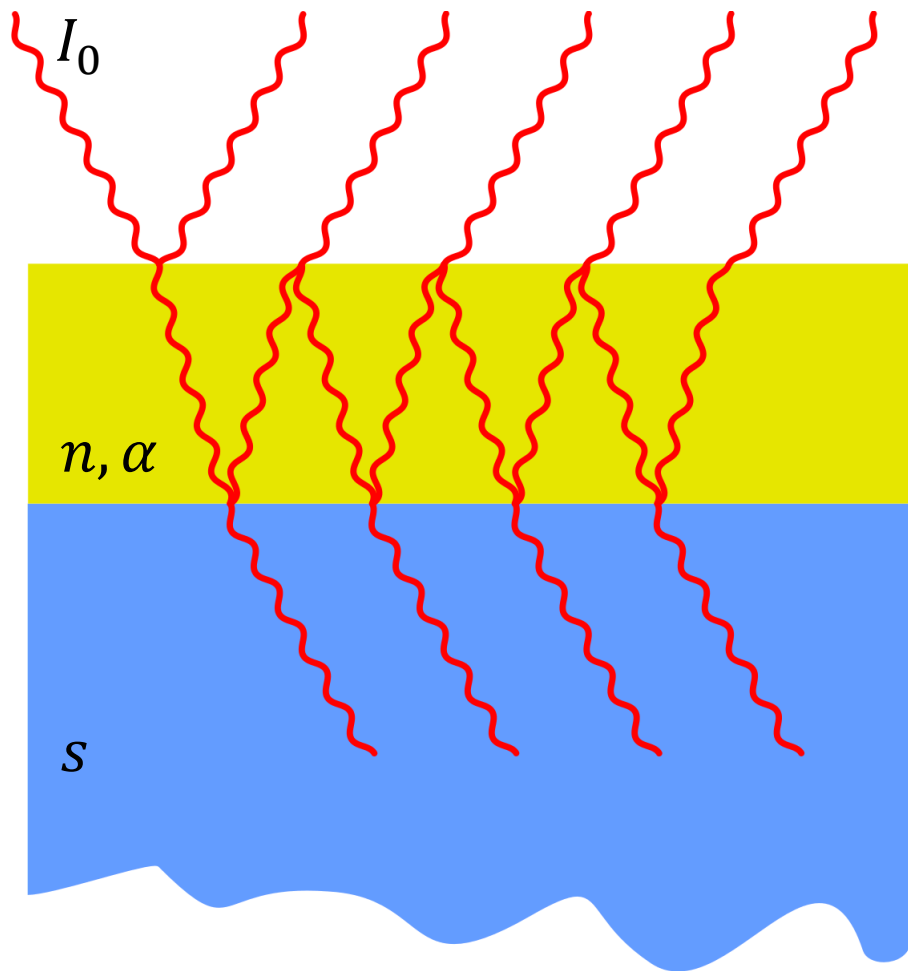
$$A = -\log \frac{I_{\text{proov}}}{I_{\text{tühi}}}$$

$T_0$  arvestab peegelduskadusid

$A_0$  arvestab neeldumist peremeesaines

$I_0$ ,  $T_0$  ja  $A_0$  on kõik tundmatud

# õhukesed kiled



faasinihe  $2\pi \frac{nd}{\lambda}$

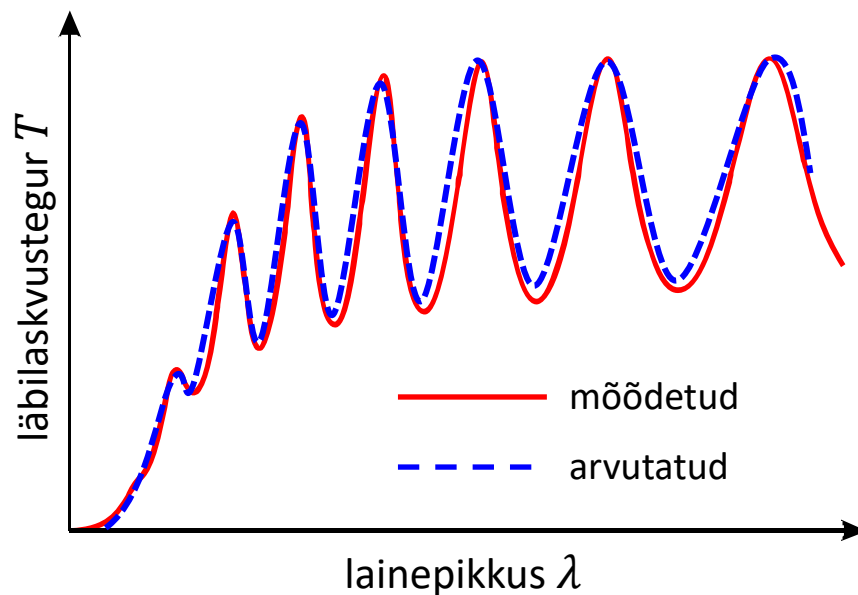
neeldumine  $e^{-\alpha d}$

peegeldustegurid ja  
faasinihked pindadel  
(Fresneli valemid)

# õhukese kile läbilaskvusspektri analüüs

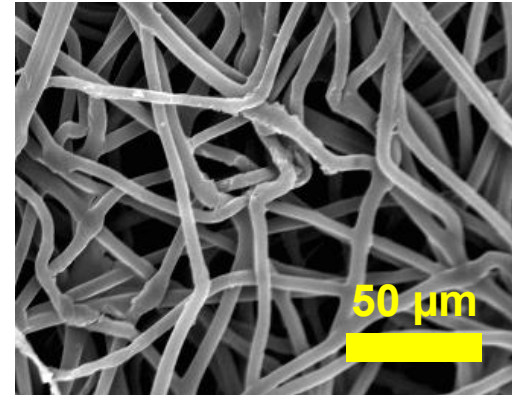
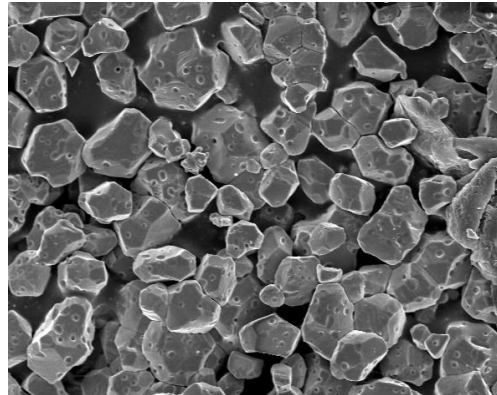
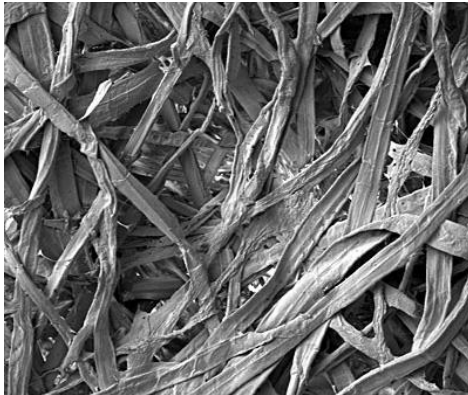


- eeldame füüsikaliselt mõttekad, parametrizeeritud avaldised  $n(\lambda)$  ja  $\alpha(\lambda)$  jaoks
- seejärel optimeerime kõiki vabu parameetreid (sh  $d$ ), kuni teoreetiline ja eksperimentaalne  $T(\lambda)$  maksimaalselt sarnanevad



# tugevasti hajutavad keskkonnad (1)

- pulbrid, värvid, paber, jne
- makroskoopiliselt homogeenne, aga mikroskoopiliselt tugevasti hajutav (st valguslaine ei säili)
- saab siiski mõõta hajunud kiirgust



## tugevasti hajutavad keskkonnad (2)



sobivalt üldistatud (Kubelka-Munk) mudel  
kaasab edasi ( $I$ ) ja tagasi ( $J$ ) leviva valgusvoo  
ning neeldumisteguri ( $K$ ) ja hajutamisteguri ( $S$ ):

$$dI = -KI \, dx - SI \, dx + SJ \, dx$$

$$dJ = KJ \, dx + SJ \, dx - SI \, dx$$

põhitulemus: efektiivselt lõpmata paksu ainekihi korral

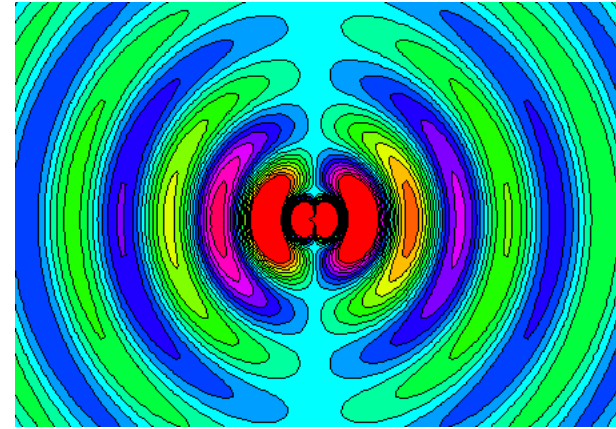
$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

# Rayleigh hajumine



valguse **elastne** hajumine osakestel, mis on hulga väiksemad valguse lainepikkusest (aatomid, molekulid, nanokristallid jms)

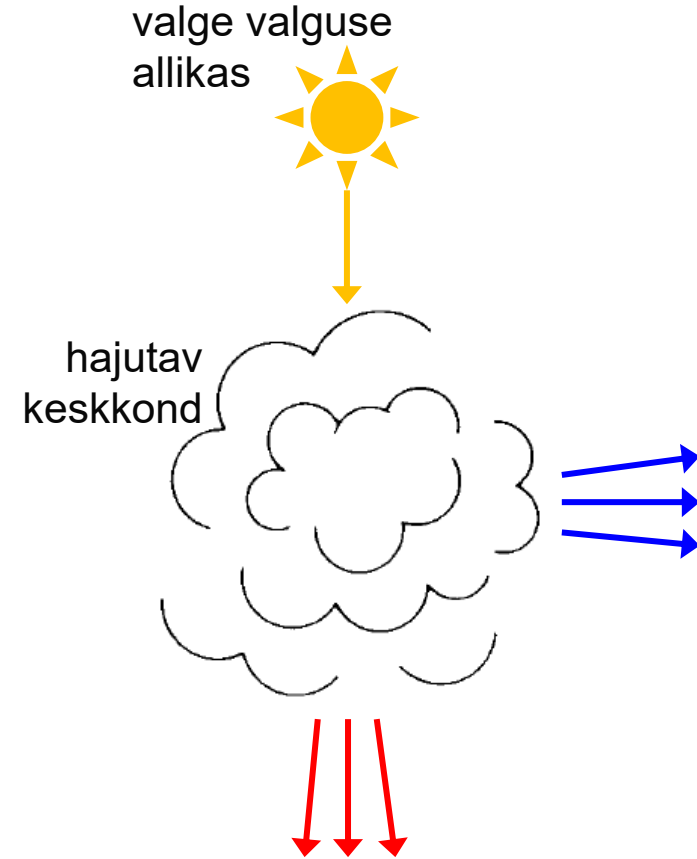
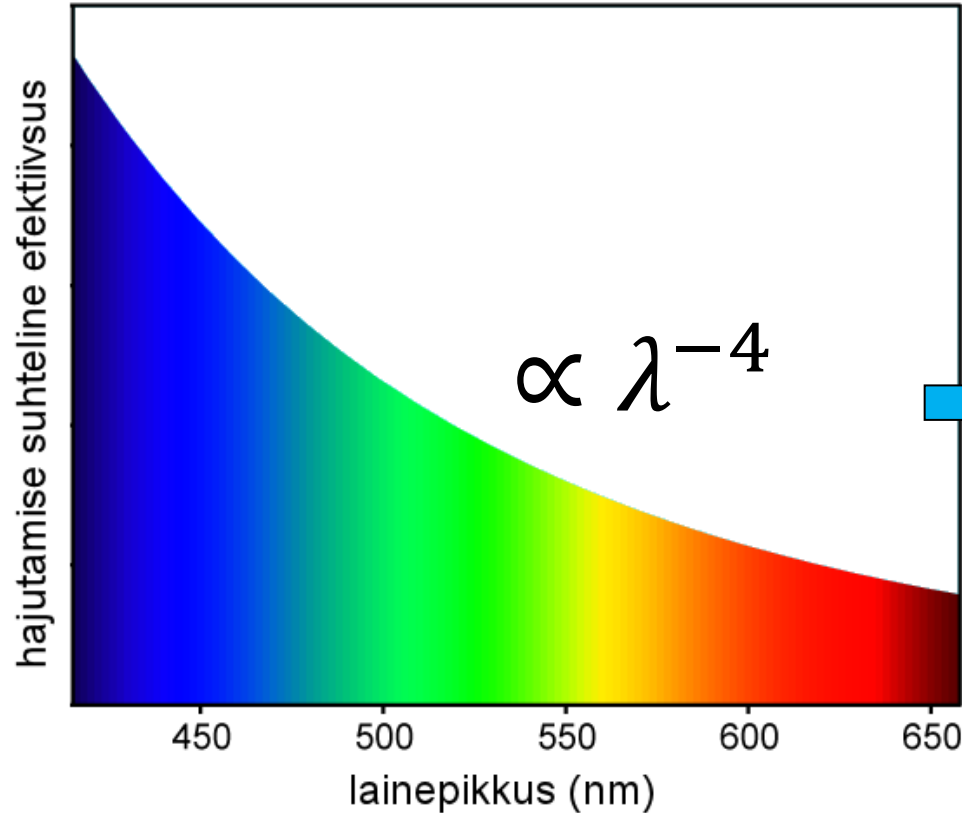
selline osake **polariseerub** valguslaine elektriväljas ja muutub võnkuvaks **elektridipooliks**, hajutades primaarlaine energiat kõigis suundades



ka materjalide **optiline läbipaistvus** on kaudselt Rayleigh hajumise resultaat, tingituna paljude aineosakeste koherentsest hajutamisest

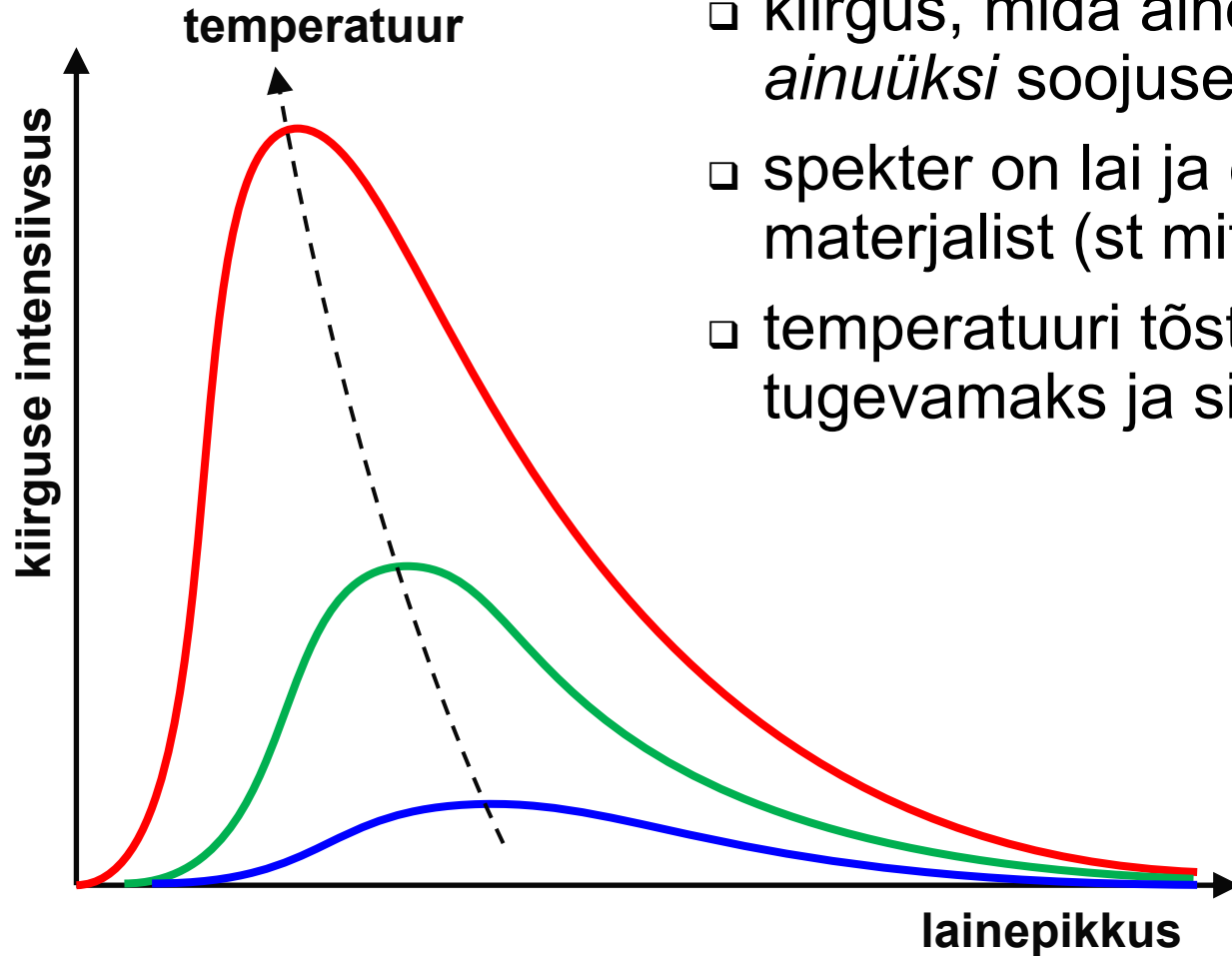
aine reaktsioon valguslainele on teatud viivisega → valguse faasikiiruse vähenemine aines → valguse murdumine ja peegeldumine

# Rayleigh hajumine (spektraalomadused)





# soojuskiirgus



- kiirgus, mida aine emiteerib *ainuüksi* soojusenergia arvel
- spekter on lai ja eriti ei sõltu materjalist (st mittespetsiifiline)
- temperatuuri tõstmisel muutub tugevamaks ja sinisemaks



# ideaalne soojuskiirgur: absoluutselt must keha

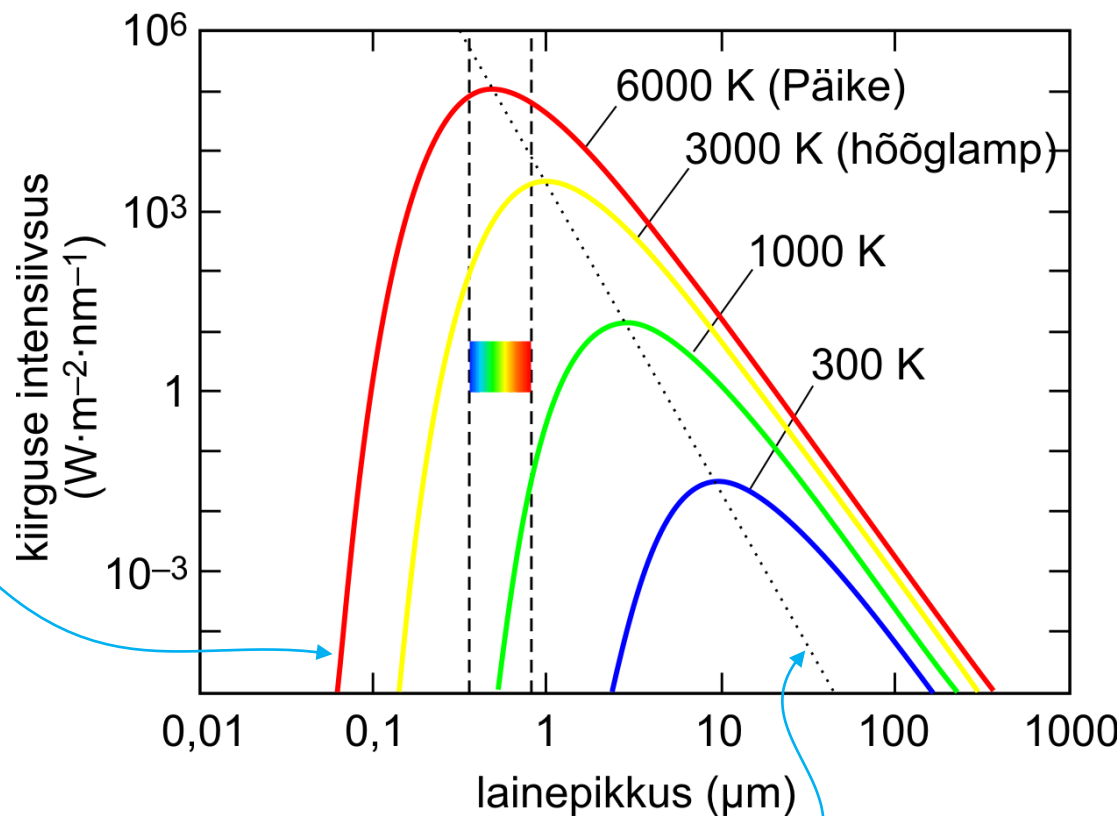


spektri kuju

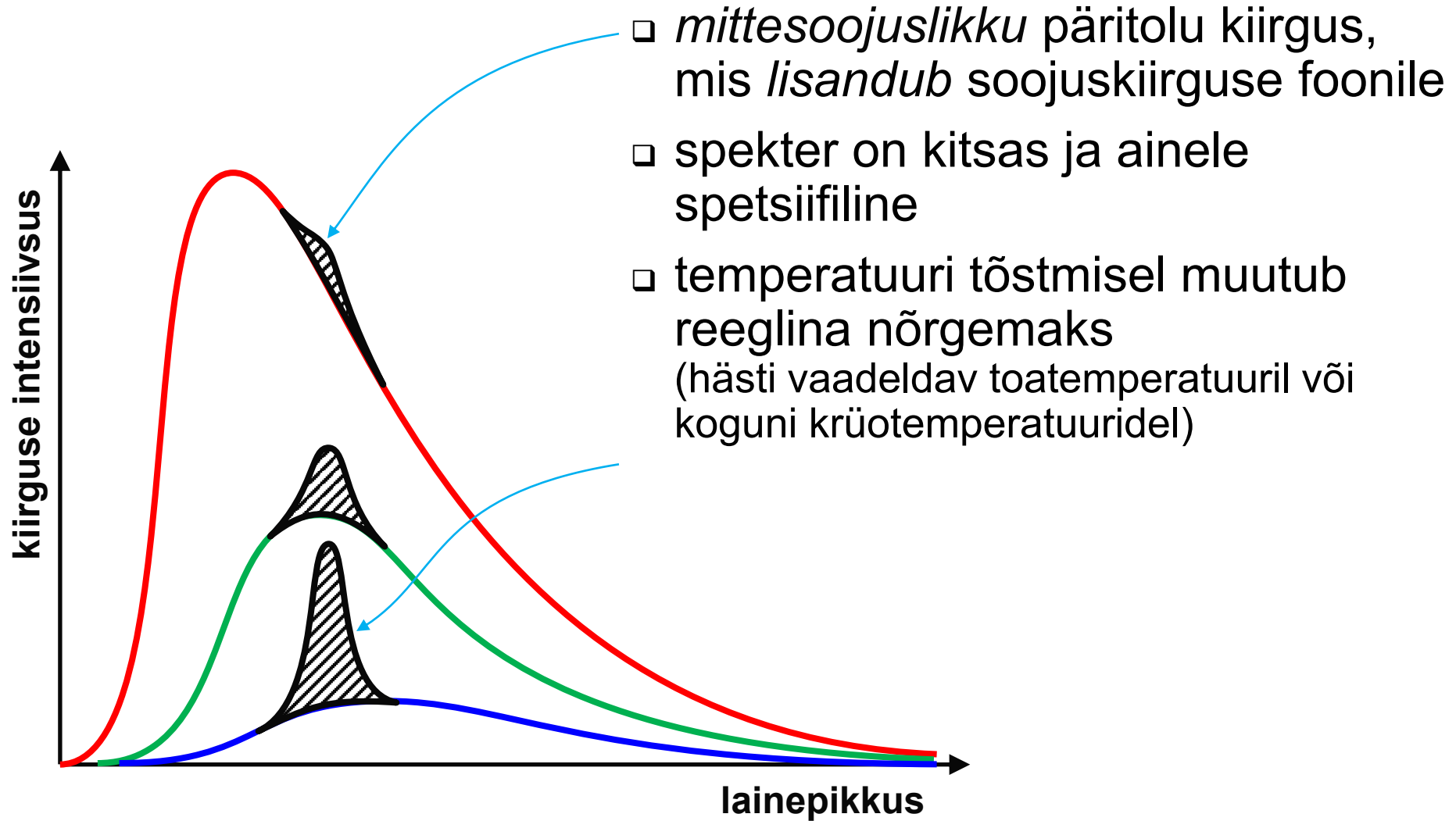
$$\Phi_e(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)}$$

kiirguse koguvõimsus  
(graafiku pindala)  $\propto T^4$

kiirguse maksimumi lainepikkus  $\propto T^{-1}$



# luminestsents



# lumineestsentsi (ergastamise) liigid



**foto**lumineestsents (UV kiirguse käes)



**kemo**lumineestsents



**elektro**lumineestsents

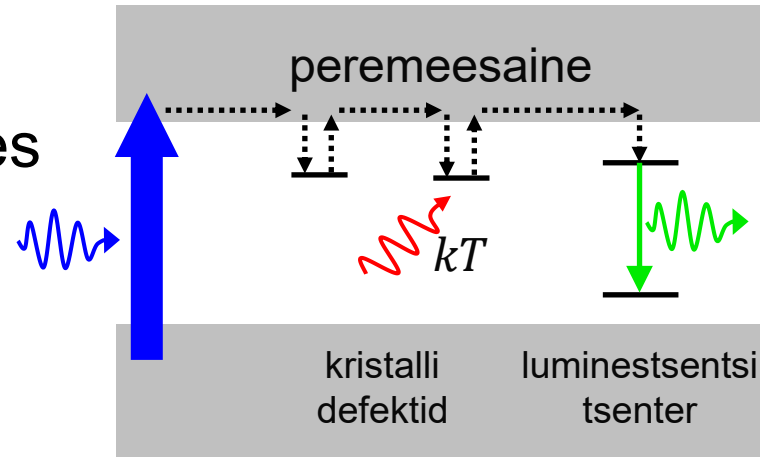
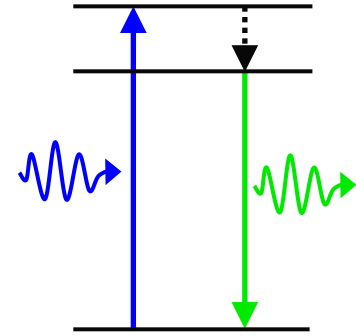


**bio**lumineestsents



# luminestsentsi järelhelendus

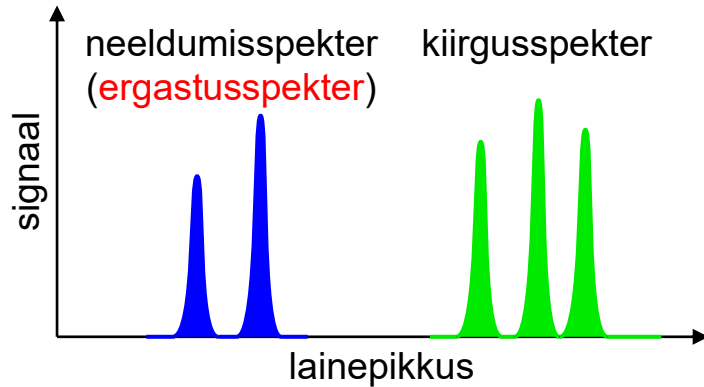
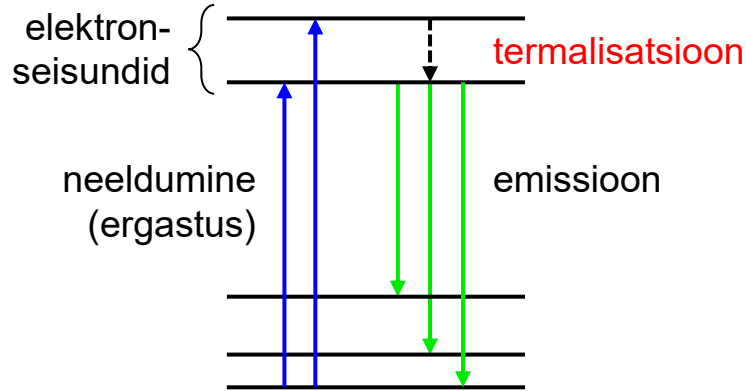
- luminestsentsi ergastamisel energia ajutiselt talletub aines
- **fluorestsents** on praktiliselt hetkeline (sumbub  $\sim 10$  ns)
- ergastatud aatomi/molekuli spontaanne kiirgus
- **fosforestsentsi** järelhelendus on pikk (täheldatav silmaga)
- ergastuse energia talletatud sügavates „lõksudes“ ja vabaneb aeglaselt
- saab termiliselt stimuleerida (**termoluminestsents**)



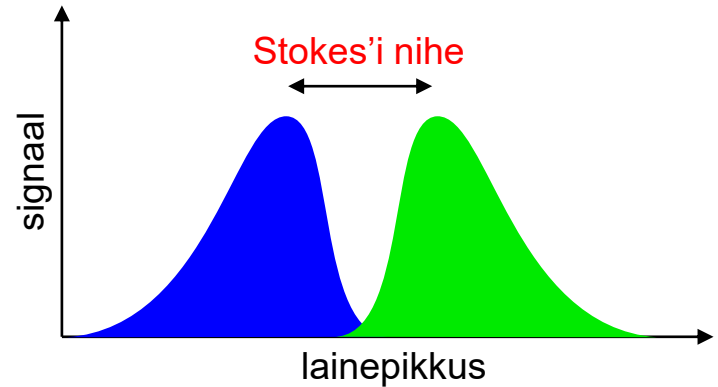
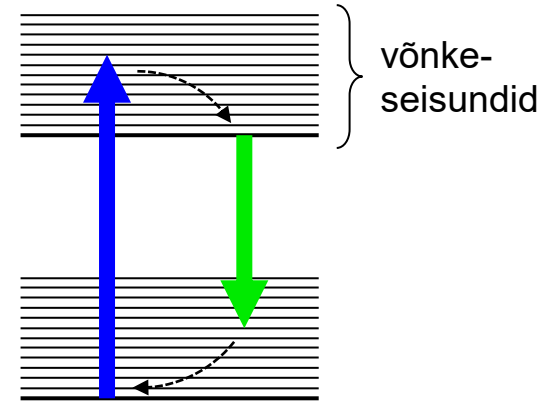
# fotoluminestsents (fluorestsents)



aatom



molekul

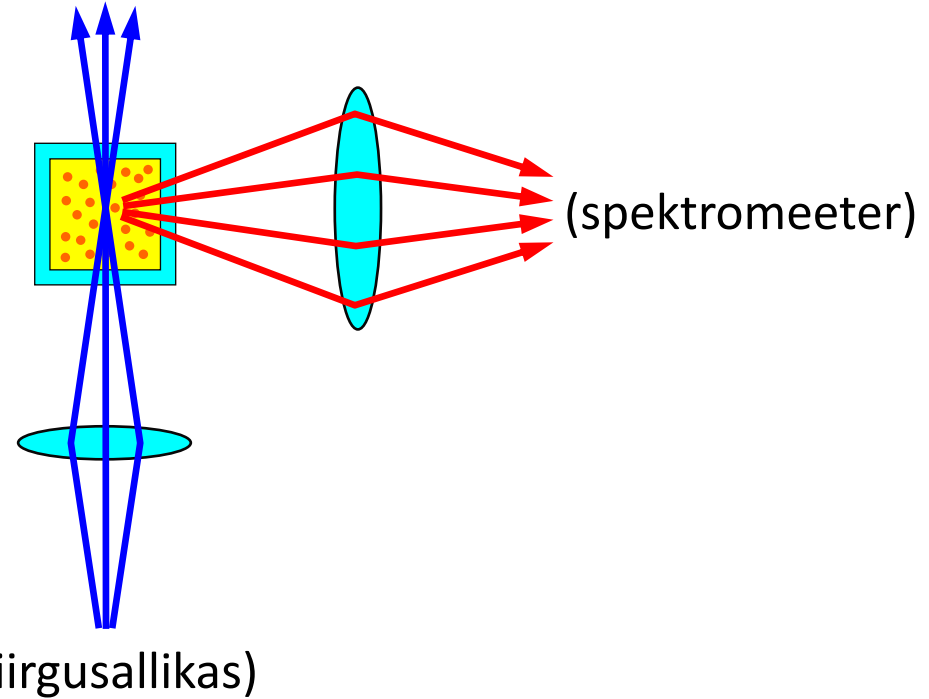
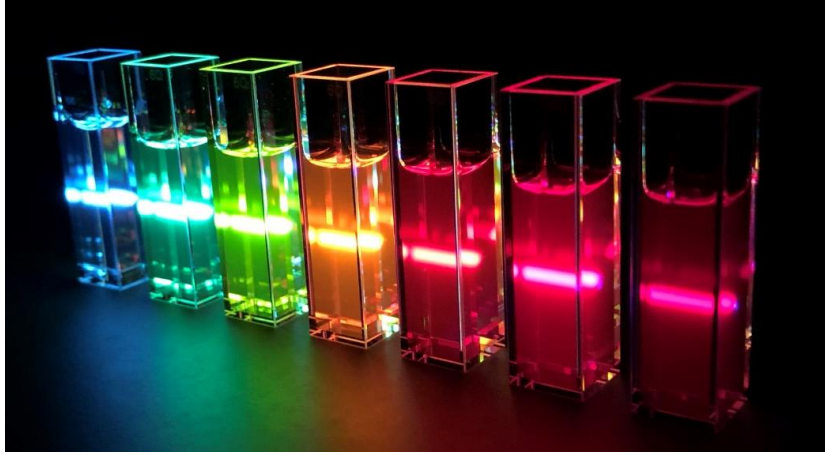


# lumineestsentsi ja soojuskiirguse võrdlus

- hõõglamp ja valgusdiod on funktsionaalselt sarnased: elekter läheb sisse, valgus tuleb välja
- hõõglamp kiirgab soojuskiirgust:
  - termiline ergastus (kuumutamine)
  - pole üldse oluline, et kuumutatakse just elektriga
  - ergutatakse aine kõiki seisundeid (→ lai spekter)
- valgusdiod kiirgab (elektro-) lumineestsentsi:
  - mittetermiline ergastus
  - tekib just tänu elektrivoolu spetsiifilisele toimele
  - ergutatakse vaid teatud seisundeid aines (→ kitsas spekter)



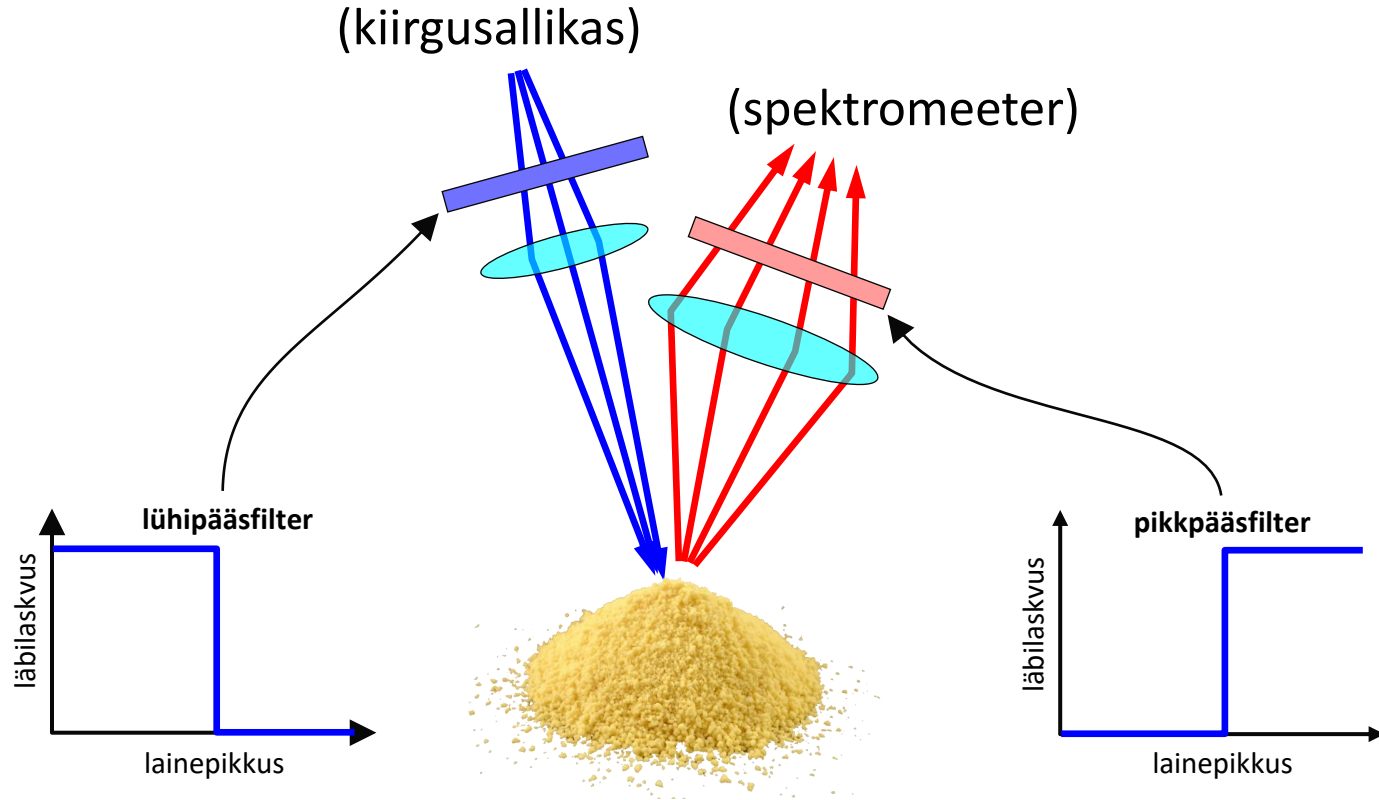
# fotoluminestsentsi mõõtmine (küvetis)



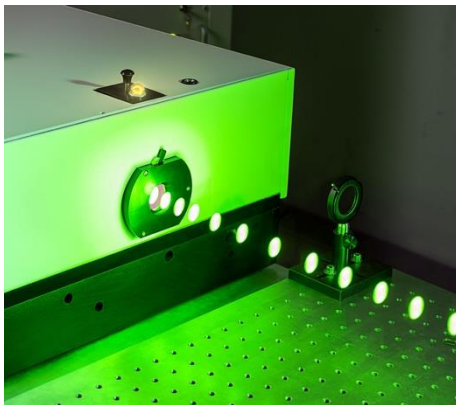
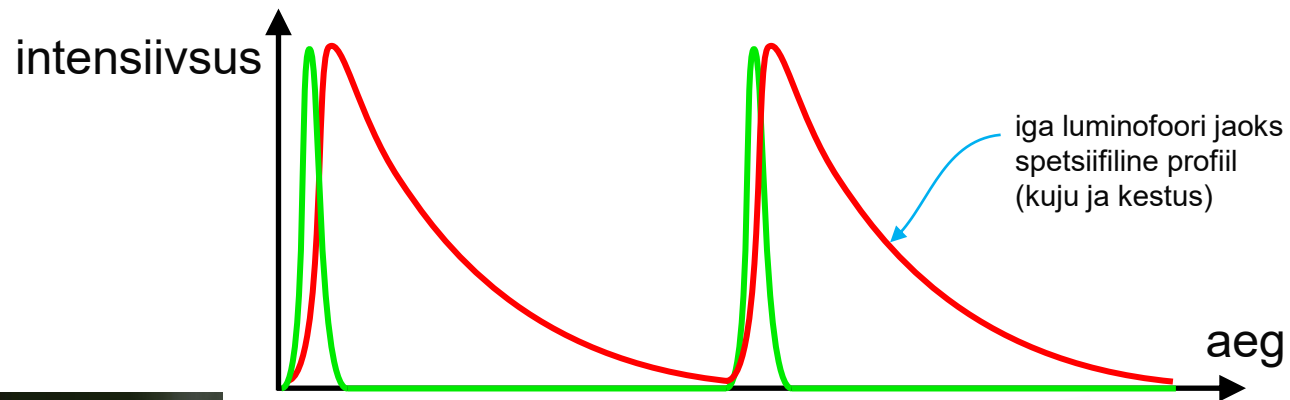
$$\frac{\text{lumin. footonite arv}}{\text{ergastavate footonite arv}} \propto \frac{(\text{neelduvus}) \cdot (\text{kvantsaagis})}{(\text{murdumisnäitaja})^2}$$



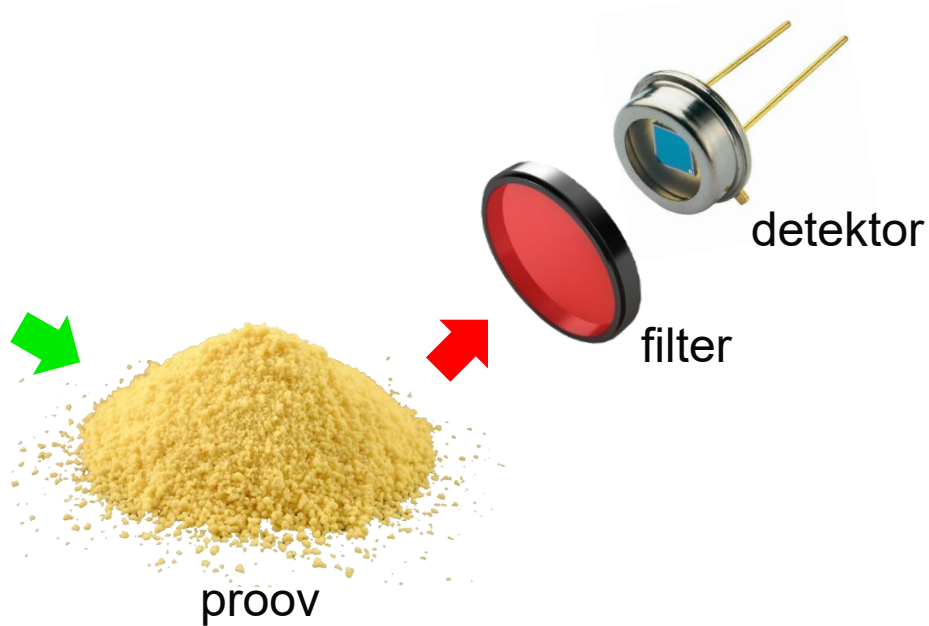
# fotoluminestsentsi mõõtmine (pulber vms)



# luminestsentsi kineetika



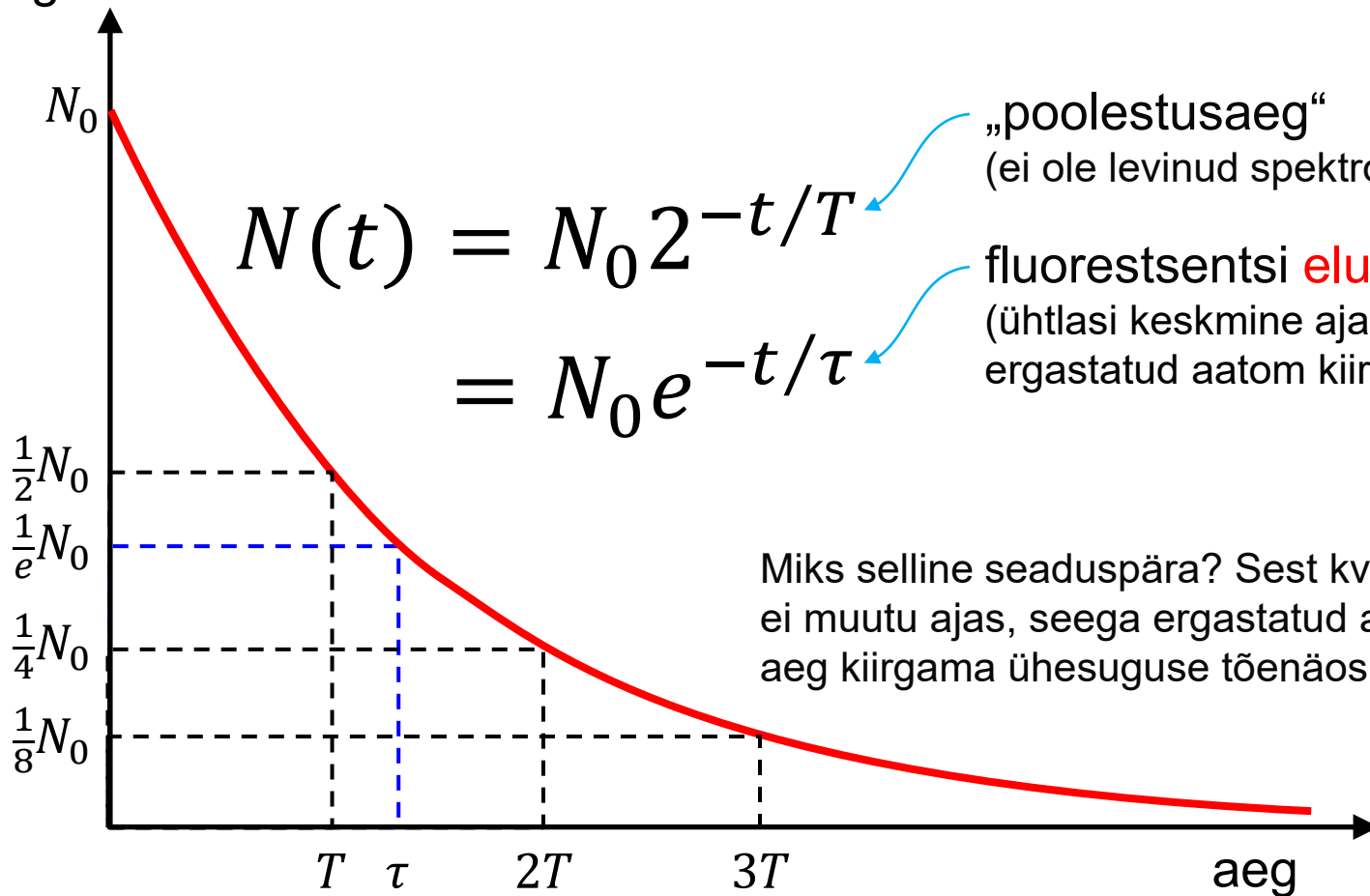
impulss-laser



# fluorestsentsi kustumisaeg



ergastatud aatomite arv



# kustumisaja määramine graafikult

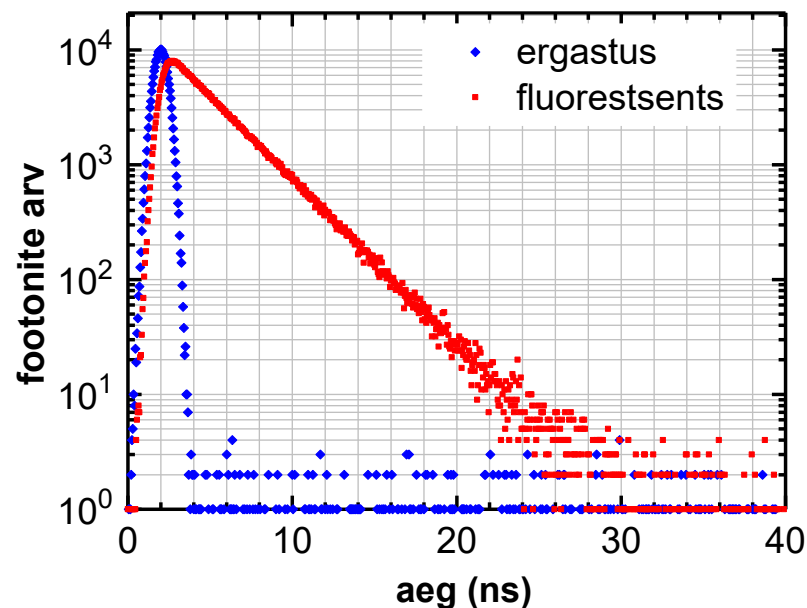
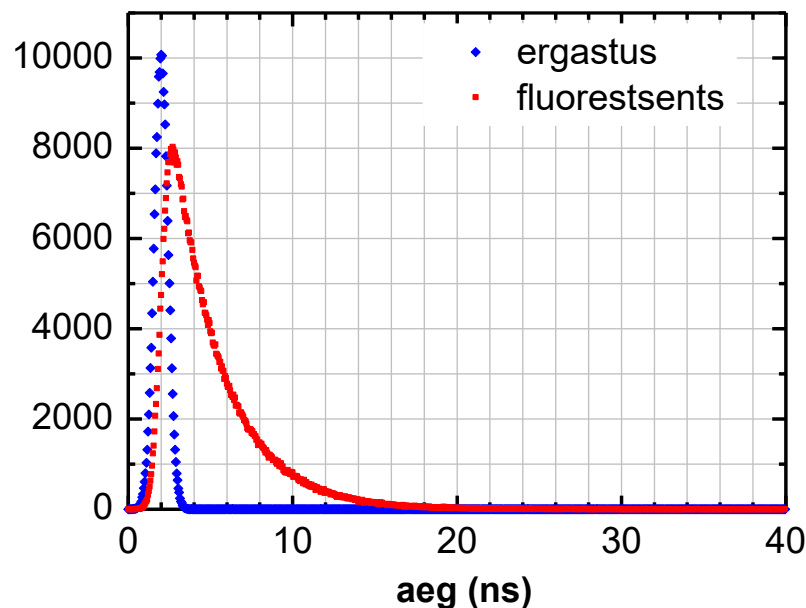


$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

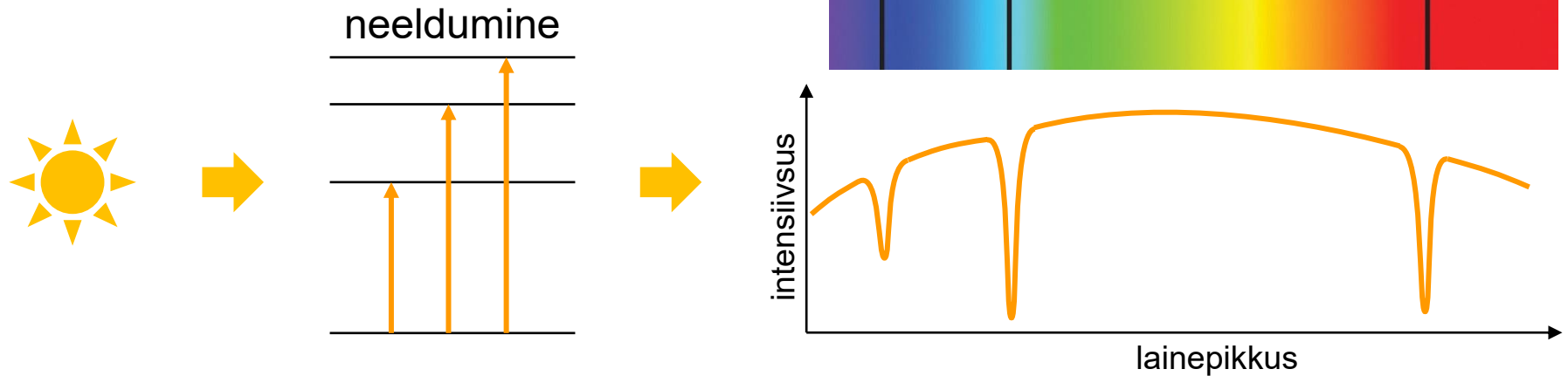
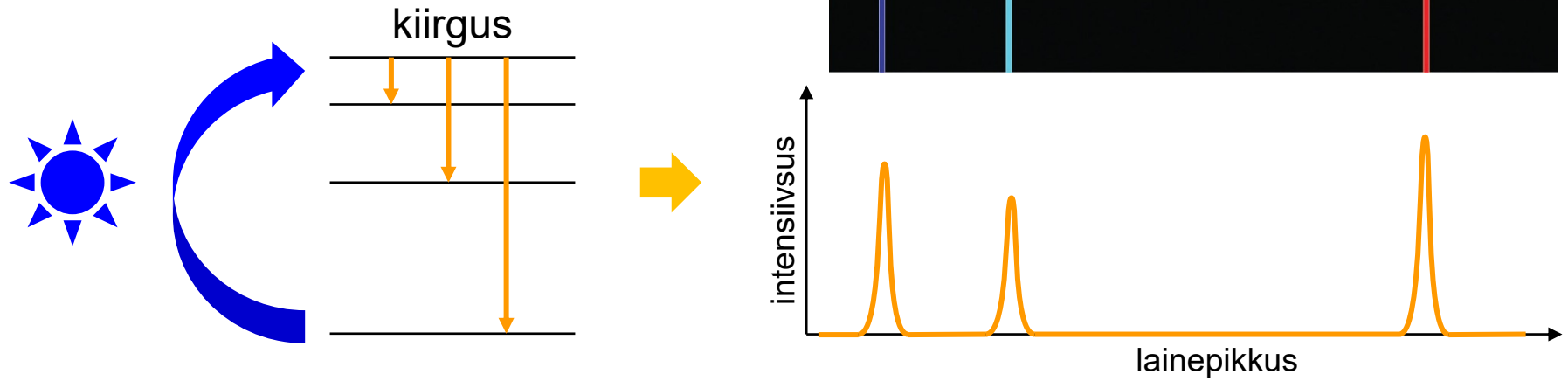


$$\log(I) \approx \log(I_0) - \frac{0,43}{\tau} t$$

sirge tõus

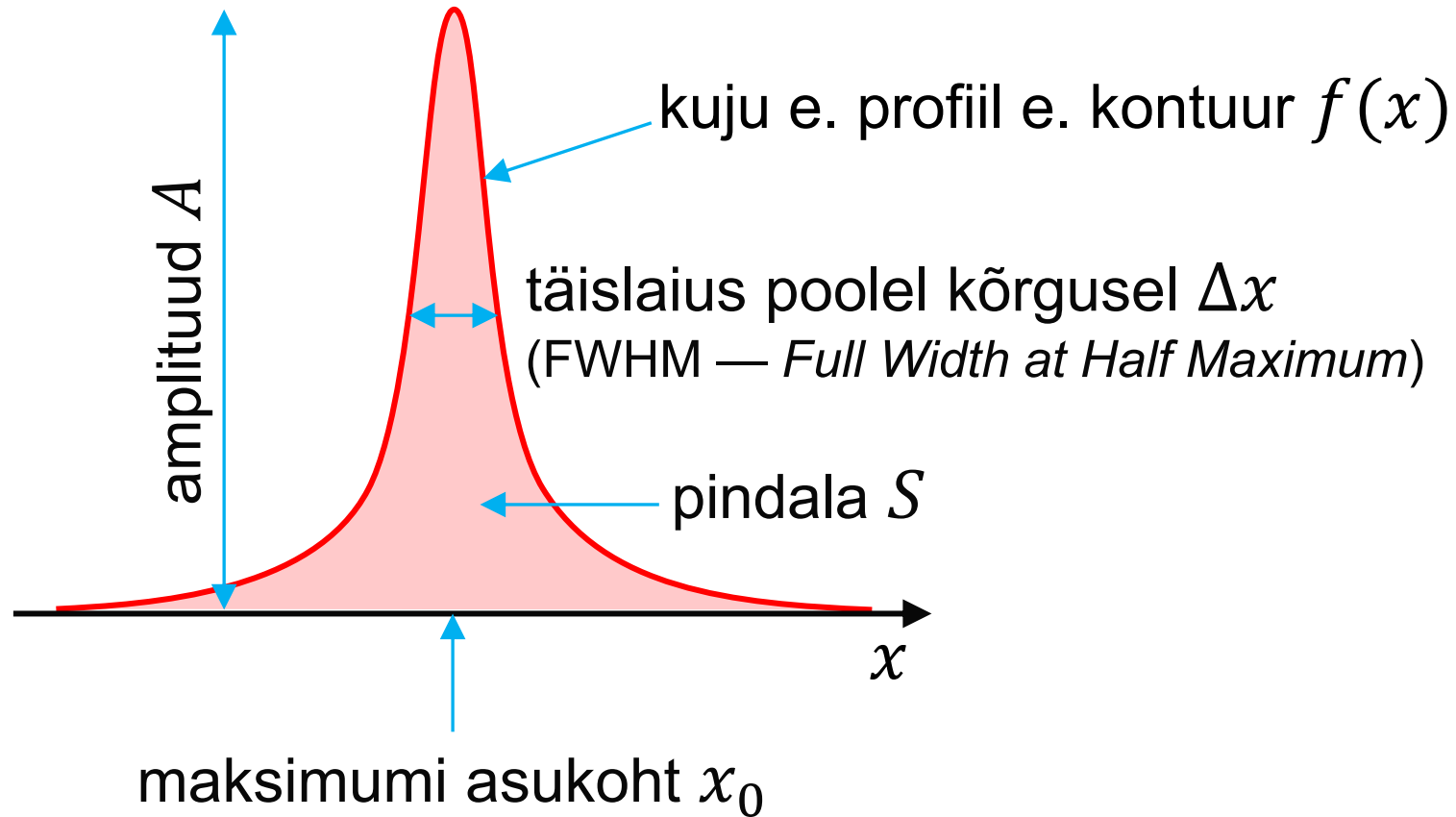


# spektrijooned (sissejuhatus)



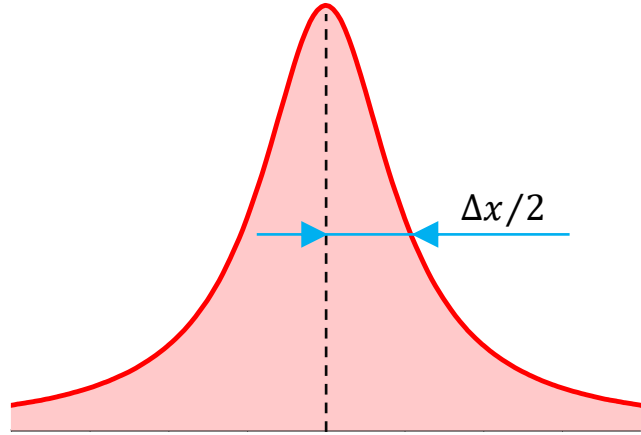
spektrijoonte laius/kuju võib olla füüsikiline või ka lihtsalt instrumentaalne

# kellukesekujulise resonantsi kirjeldamine



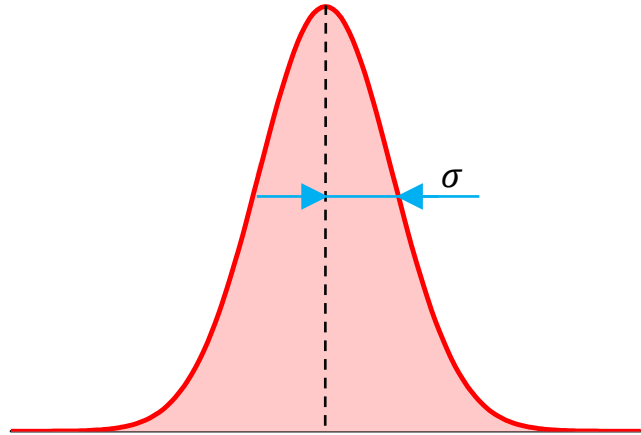
$x$  on mingi spektraalkoordinaat ( $\lambda$ ,  $\nu$ ,  $\bar{\nu}$ ,  $\omega$ , ...)

# põhilised mudelprofiilid



Lorentz

$$f(x) \propto \frac{1}{(x - x_0)^2 + (\Delta x/2)^2}$$



Doppler

$$f(x) \propto \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right]$$

$$\Delta x = \sqrt{8 \ln(2)} \sigma$$

A blue arrow points from the  $\sigma$  in the equation above to the  $\sigma$  in this equation.

# normeerimine (Lorentzi profiili näitel)



$$f(x) \propto \frac{1}{(x - x_0)^2 + (\Delta x/2)^2}$$

normeerimata  
(st tähtis on ainult kellukese kuju)

$$f(x) = A \frac{(\Delta x/2)^2}{(x - x_0)^2 + (\Delta x/2)^2}$$

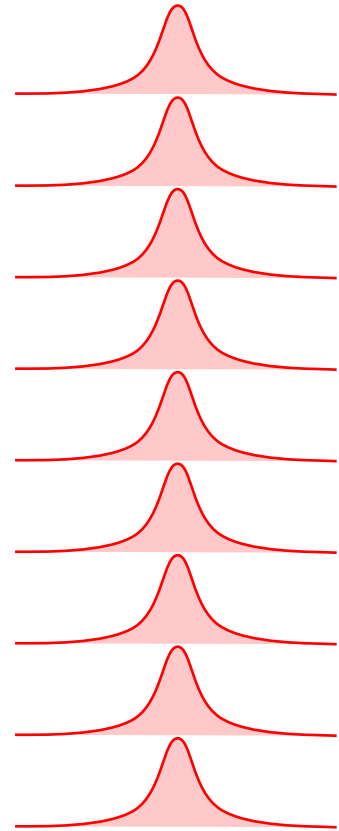
amplituudiga  $A$

$$f(x) = \frac{S}{\pi} \frac{\Delta x/2}{(x - x_0)^2 + (\Delta x/2)^2}$$

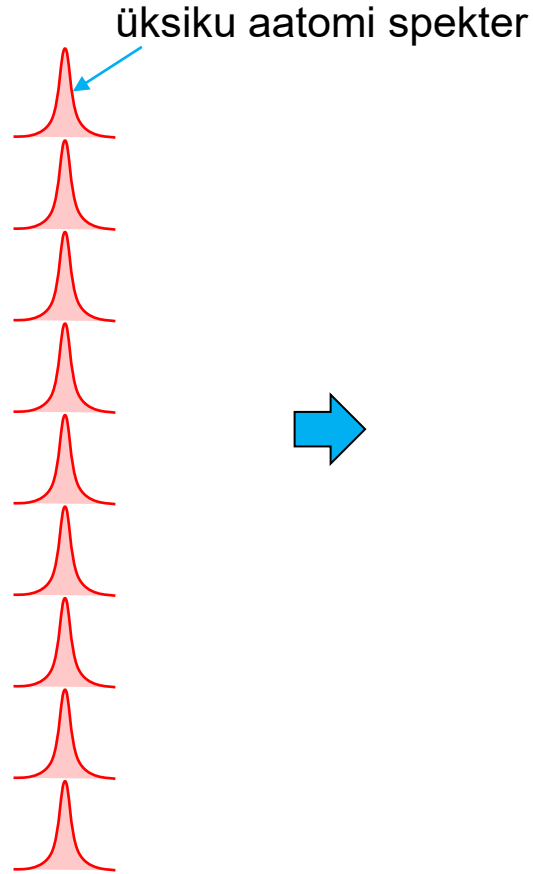
pindalaga  $S$



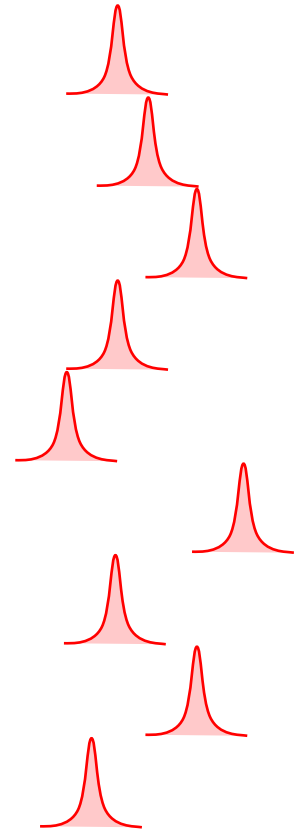
# joone laienemise füüsikalised mehhanismid



homogeenne  
laienemine

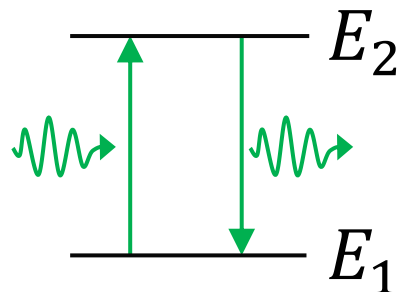
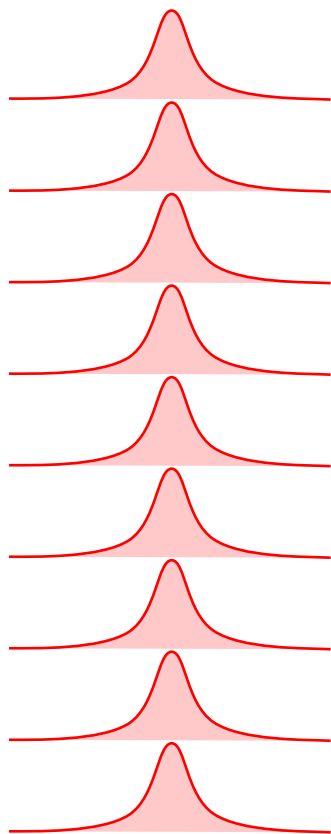


loomulik laius



mittehomogeenne  
laienemine

# homogeenne laienemine



resonantse footoni energia on

$$h\nu = E_2 - E_1$$

aga kui aatom/molekul püsib häirimatuna  
vaid ajavahemiku  $\tau$  vältel, siis tema  
energia on määratud vaid täpsusega

$$\Delta E \sim \hbar/\tau$$

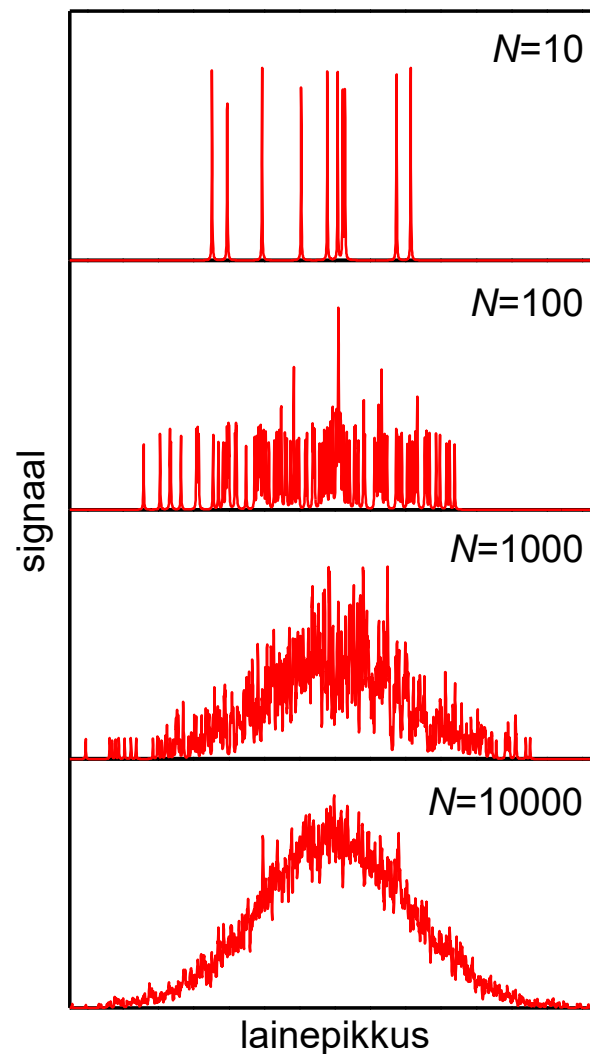
spekter on **Lorentzi profiiliga** laiusel  $\Delta\omega \sim \frac{\Delta E}{\hbar} \sim \frac{1}{\tau}$

[klassikaline analüüs](#)

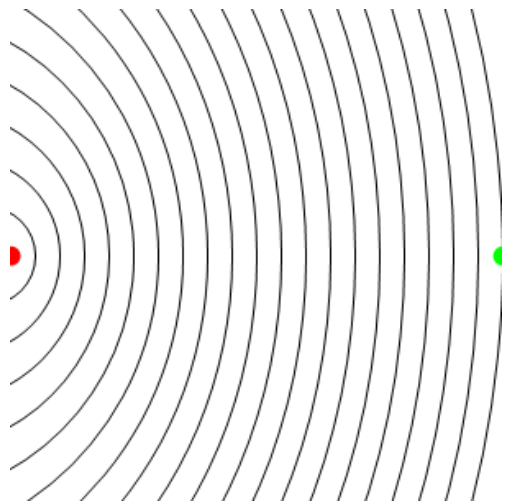
# mittehomogeenne laienemine

makroskoopilise ainekoguse (kus kiirgavate aatomite arv  $N$  on suur) mõõtmisel saadav spektrijoon on lõpliku laiusega isegi juhul kui üksiku aatomi spektrijoon on tühiselt kitsas

$1 \mu\text{m}^3$  aines  $N \sim 10^8$



# mittehomogeenne laienemine gaasis



**Doppleri efekt** — valguslaine sagedus muutub, kui valgusallikas (●) liigub vaatleja (●) suhtes

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \sim \frac{\text{molekuli kiirus}}{\text{valguse kiirus}}$$

valgust kiirgavad või neelavad molekulid gaasis liiguvad erinevates suundades ja erinevate kiirustega, mille statistikat kirjeldab **Maxwelli jaotus**

vastavalt spektrijoone kujuks on **Doppleri profiil**

# spektrihoone laiuse hinnangud



## □ loomulik laius

optiline eluiga  $\tau \sim 10^{-8}$  s

$$\Delta\omega \sim \tau^{-1}, \Delta\lambda \sim 10^{-5} \text{ nm}$$

## □ pörkelaienemine gaasis

põrgetevaheline aeg  $\tau \sim 10^{-10}$  s

$$\Delta\omega \sim \tau^{-1}, \Delta\lambda \sim 10^{-3} \text{ nm}$$

$\tau$  väheneb ja vastavalt  $\Delta\lambda$  kasvab temperatuuri tõustes

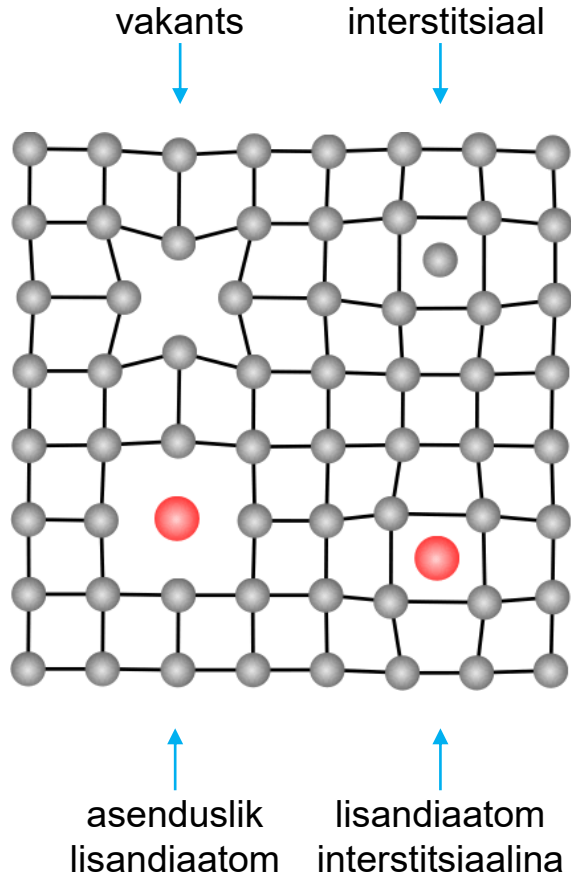
## □ Doppleri laienemine gaasis

molekulide kiirus  $v \sim 10^3$  m/s

$$\Delta\lambda/\lambda_0 \sim v/c, \Delta\lambda \sim 10^{-3} \text{ nm}$$

molekulide kiirus ja vastavalt ka  $\Delta\lambda$  kasvab temperatuuri tõustes

# mittehomogeenne laienemine tahkises



- potentsiaalselt kristalli iga defekti (eriti lisandiatomite) asukohas võib kujuneda sobilik energias seisundite skeem, mis avaldub neeldumises (**värvitsentrid**) või luminesentsis (**kiirgustsentrid**)
- defektide juhuslik paiknemine rikub süsteemi korrapära ja märgatavalt laiendab kitsaid atomaarseid spektrijoone
- tulemuseks spektrijoone kuju ja laius on keerulises sõltuvuses defektide tüübist ja kontsentratsioonist

# aatomispektroskoopia



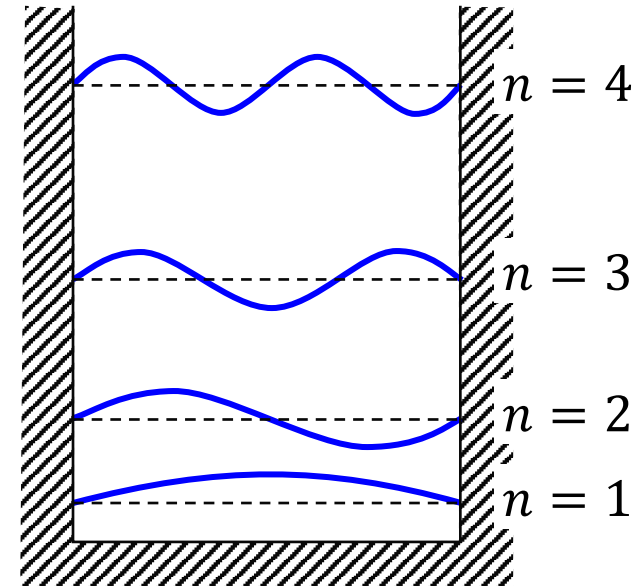
- ... uurib aatomi **elektronkate** seisundeid ja nende avaldumist (optilises) spektris
- vaba aatomi energias seisundid on **diskreetsed** (aga neid on siiski lõpmata palju)
- vaid vähima energiaga ehk **põhiseisund** on tõeliselt statsionaarne, mistahes **ergastatud seisund** relakseerub põhiolekusse hiljemalt **spontaanse kiirguse** tõttu, mis määrab seisundi **optilise eluea**
- siirded energias seisundite  $E_1$  ja  $E_2$  vahel tingivad valguse **neeldumise** või **kiirgamise** kvantide  $h\nu = E_2 - E_1$  kaupa (kitsad spektrijooned)

# kvantarvud (üldine)

- täis- või pooltäisarvud, mida kasutatakse kvantolekute ja energiatasemete karakteriseerimiseks, tähistamiseks ja süstematiseerimiseks
- vastavad teatud füüsikaliste suuruste säilimisele antud süsteemis (energia, pöördimpulss, spinn)
- kerkivad esile lainevõrrandi lahendamise käigus, näiteks statsionaarsed seotud seisundid vastavad seisevlaine tekkimisele

näide: osake sügavas potentsiaaliaugus

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}$$



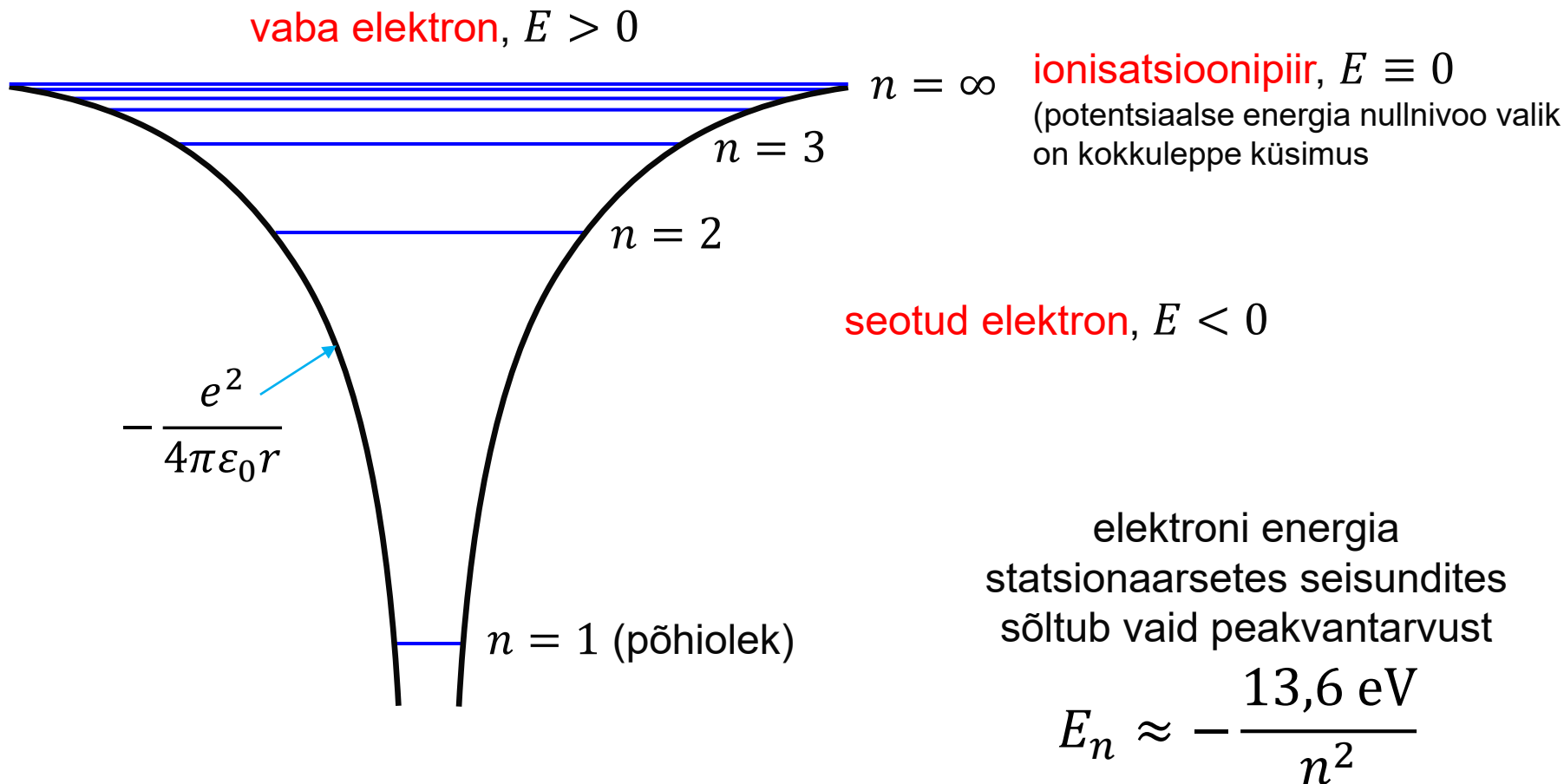


# kvantarvud spektroskoopias



- eesmärgiks on füüsikaliselt põhjendatud tähistusviisi leidmine aatomi kõikvõimalike energiatasemete ja spektroskoopiliste üleminekute klassifitseerimiseks
- see tähistusviis peaks võimaldama hinnata:
  - energiatasemete energeetilist järjestust ja vahekaugust
  - optilise ülemineku tõenäosust ühelt tasemelt teisele (valikureeglid)
  - energiatasemete lõhenemist välistes (kristalli)väljades
- tuleb leida aatomi igale olekule vastav kvantarvude unikaalne komplekt, mis karakteriseeriks tõepäraselt aatomi omadusi selles seisundis

# vesinikuaatom (kulooniline potentsiaal)



# impulsimoment



kvantmehaanikas **impulsimomendi väärtused on kvantiseeritud** ja iga impulsimomendi suurust (ühikutes  $\hbar$ ) karakteriseerib vastav kvantarv, näiteks  $\ell$  (elektroni orbitaalmoment),  $s$  (elektroni spinn-moment),  $L$  (kõigi elektronide summaarne orbitaalmoment),  $S$  (kõigi elektronide summaarne spinn-moment),  $J$  (aatomiterviklik impulsimoment)

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

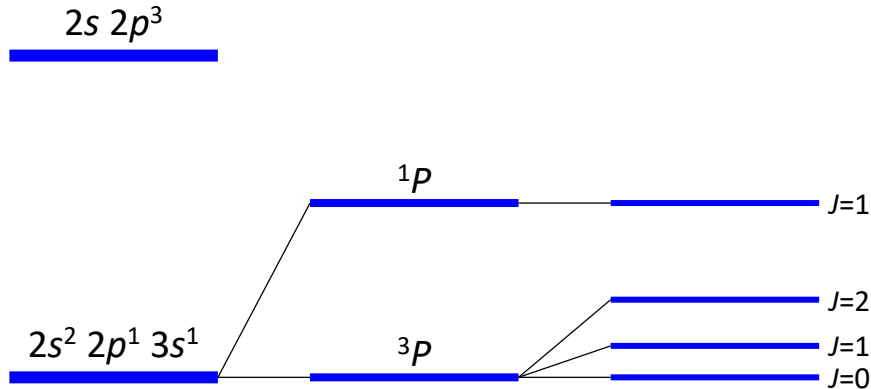
$L =$	0	1	2	3	4	5	...
	$S$	$P$	$D$	$F$	$G$	$H$	

# Russell-Saundersi skeem



konkreetses elektronkonfiguratsiooni piires  
on vaba aatomi spektroskoopiline seisund  
väljendatav kujul  $2S+1L_J$ , kus

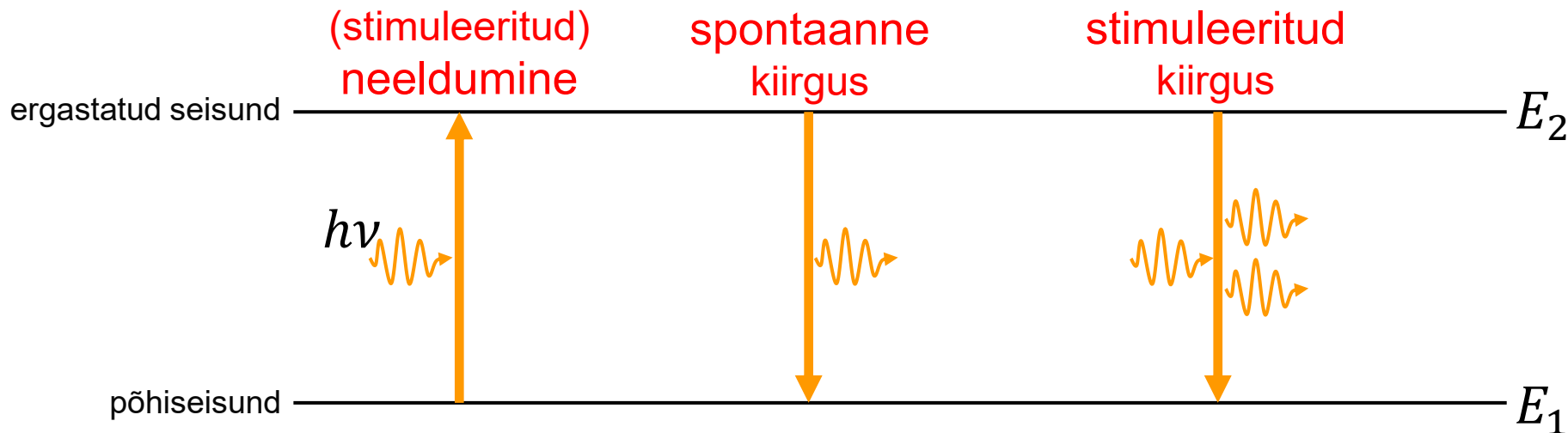
$$J = |L - S| \dots |L + S|$$



näitena süsiniku  
energianivoode tabel

Configuration	Term	J	Level (cm <sup>-1</sup> )
$2s^2 2p^2$	$^3P$	0	0
		1	16.40
		2	43.40
$2s^2 2p^2$	$^1D$	2	10 192.63
$2s^2 2p^2$	$^1S$	0	21 648.01
$2s 2p^3$	$^5S$	2	33 735.20
$2s^2 2p 3s$	$^3P$	0	60 333.43
		1	60 352.63
		2	60 393.14
$2s^2 2p 3s$	$^1P$	1	61 981.82
$2s 2p^3$	$^3D$	3	64 086.92
		1	64 089.85
		2	64 090.95
$2s^2 2p 3p$	$^1P$	1	68 856.33

# kiirguse ja aine vastasmõju elementaaraktid

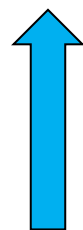


- energia jäävus:  $h\nu = E_2 - E_1$
- neeldumise ja stimuleeritud kiirguse tõenäosused on võrdsed
- stimuleeritud protsesside tempo on võrdeline kiirguse intensiivsusega resonantsisagedusel
- stimuleeritud kiirguse käigus valgusväli võimendub koherentselt (säilib sagedus, faas, polarisatsioon ja suund)

# molekulispektroskoopia



- elektronseisundi muutus
- võnkeseisundi muutus
- pöörlemisseisundi muutus



siirde  
energia

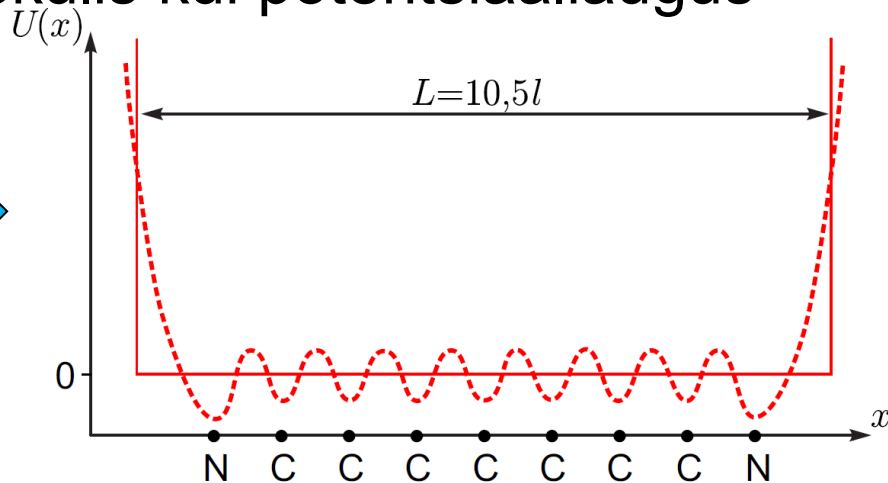
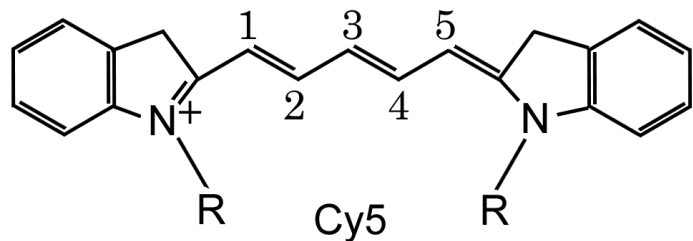
peamised spektroskoopilised nähtused/meetodid:

- UV-VIS neeldumine ja fluorestsents
- IR-neeldumine
- Raman-hajumine

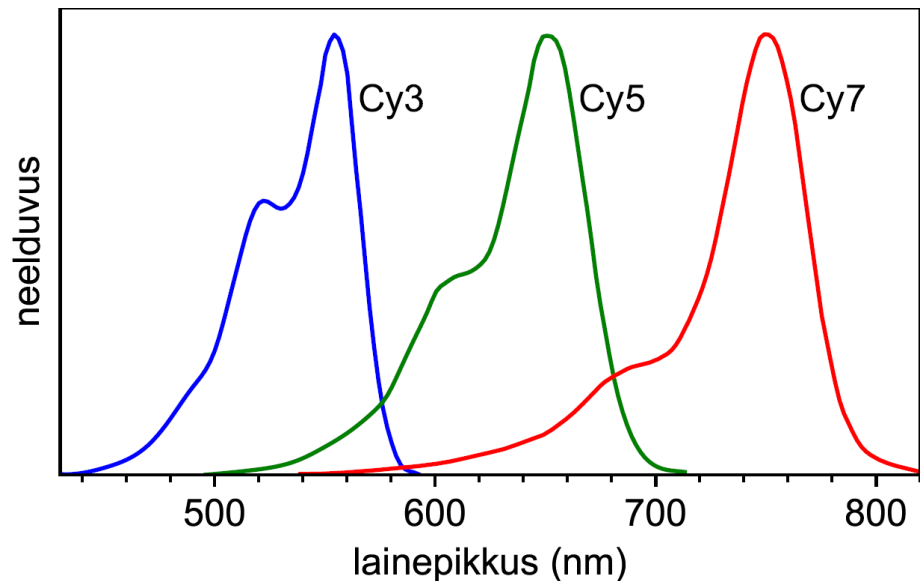
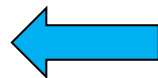
# molekuli elektronseisundid



elektron pikas lineaarses molekulis kui potentsiaaliaugus



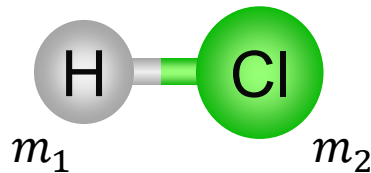
$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e L^2}$$



# molekuli võnkumine (1)



mistahes elastse mehaanikalise süsteemi (sh molekuli)  
*väikese amplituudiga* perioodiline liikumine (võnkumine)  
on alati **harmooniline**, sest taastav jõud on võrdeline  
hälbega tasakaaluasendist



jõukonstant  $k$

efektiivne võnkuv mass

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



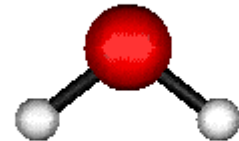
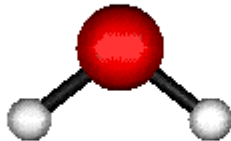
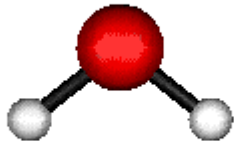
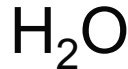
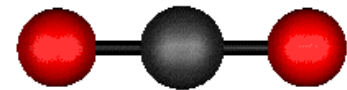
omavõnkesagedus  
 $\Omega = \sqrt{k/M}$



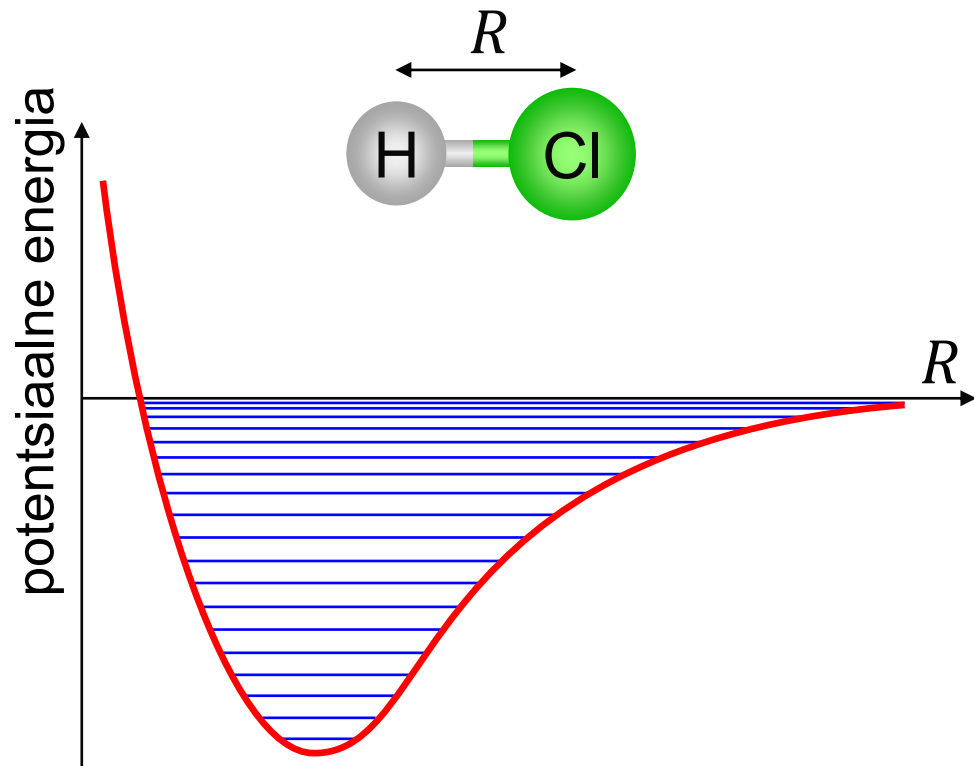
# molekuli võnkumine (2)



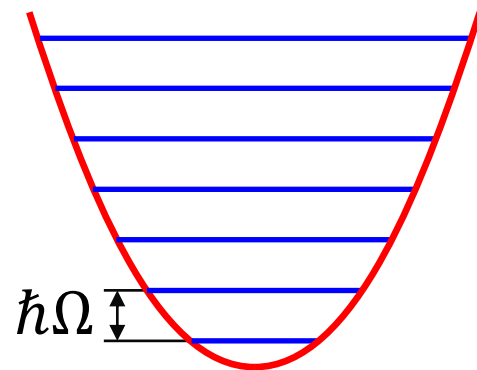
$N$ -aatomilisel molekulil on  $3N - 6$  normaalvõnkumist, mille käigus kõik molekuli koosseisu kuuluvad aatomid võnguvad sünkroonselt ühe ja sama kindla sagedusega (edaspidi tähistame ringsagedusskaalas  $\Omega$ )



# molekul kui harmooniline kvantotsillaator



väikese amplituudiga  
harmoonilised võnkumised  
sagedusega  $\Omega$



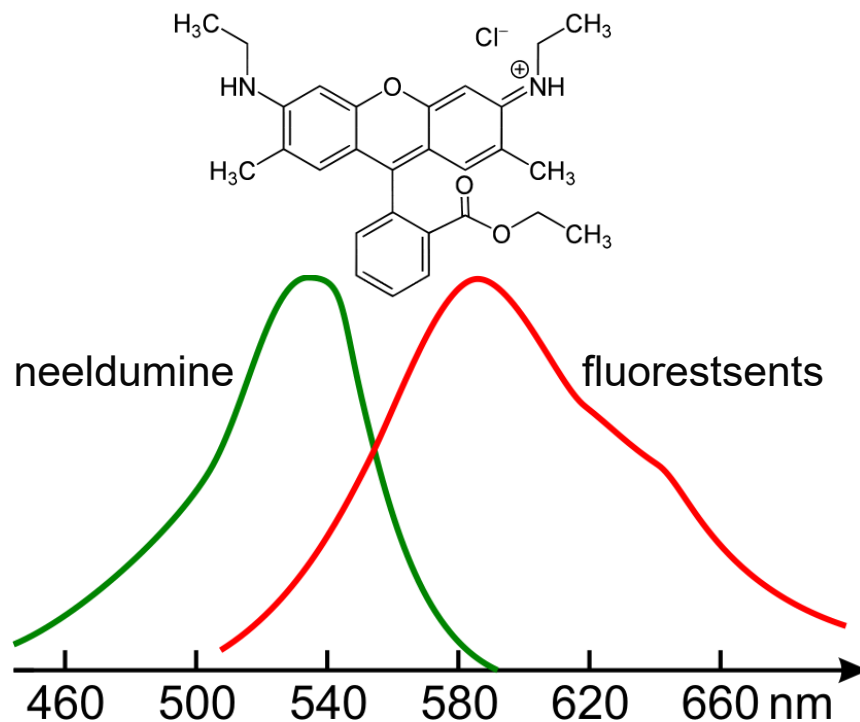
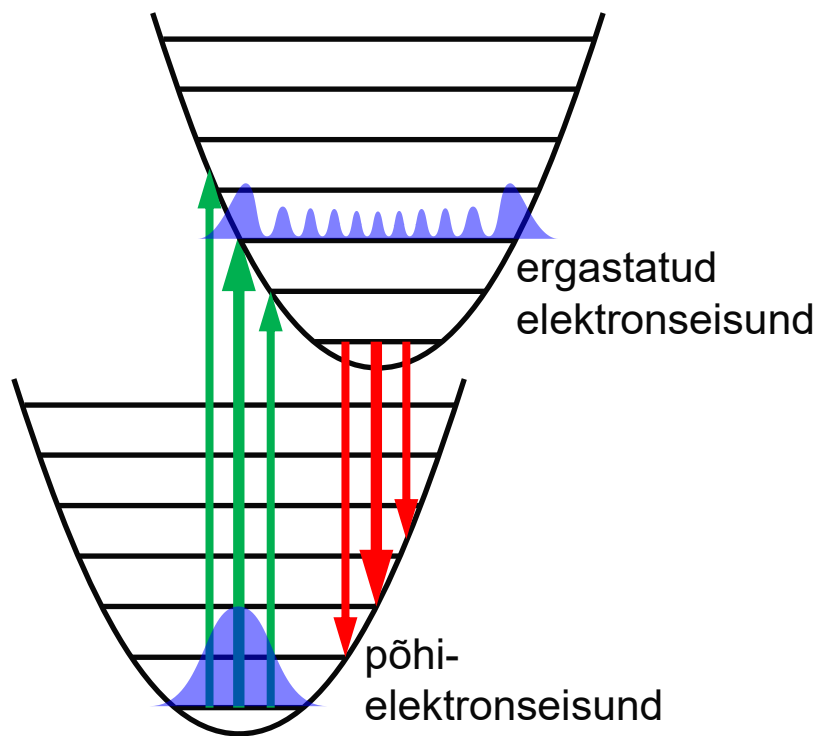
igasuguse harmoonilise võnkumise (valguslaine, molekuli võnkumine, elastsuslaine jne) energiaseisundid on ekvidistantid ja kvandi suurus on  $\hbar\Omega$

# UV-nähtav neeldumine ja fluorestsents

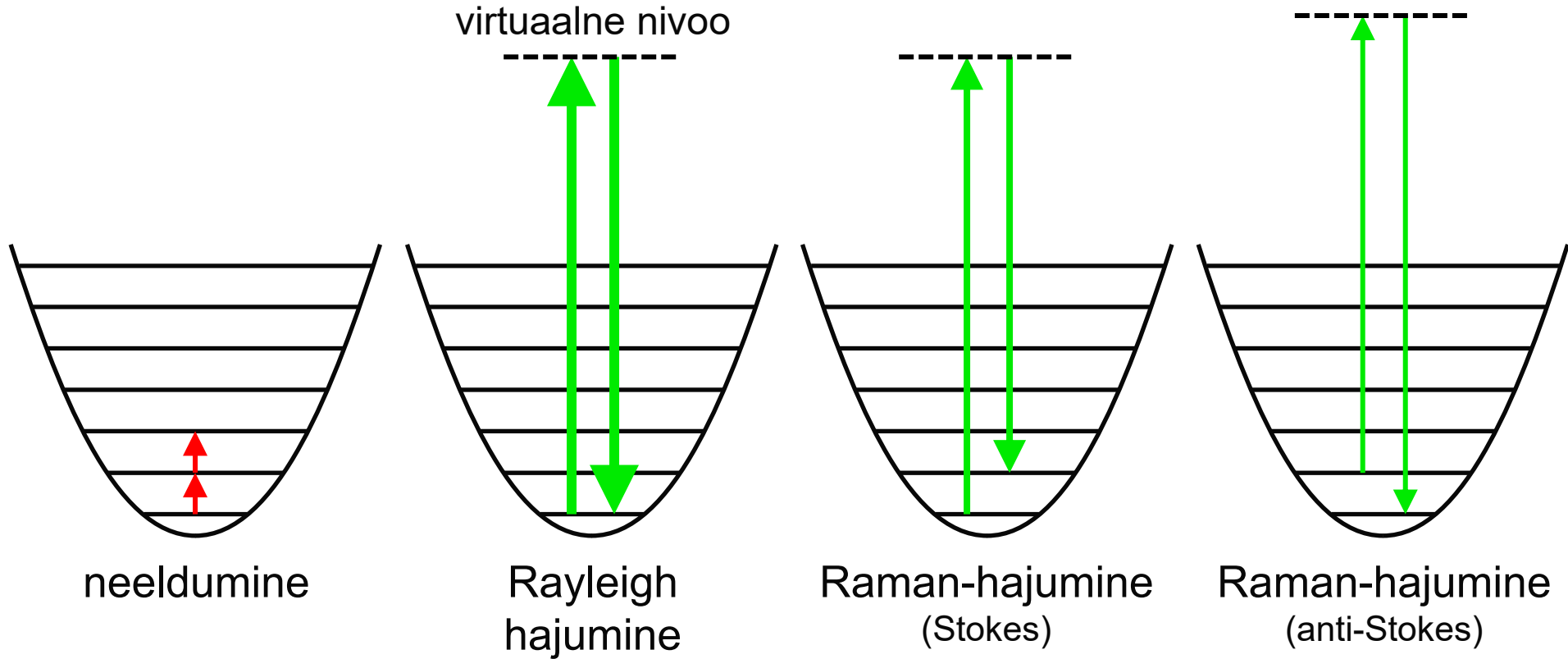


**adiabaatiline lähendus:** molekuli elektronseisundi muutus toimub nii kiiresti, et tuumakonfiguratsioon märgatavalt ei muutu (nooled vertikaalsed)

**Francki–Condoni printsiip:** intensiivseimad on sellised siirded, kus ostsillaatorite lainefunktsioonid maksimaalselt kattuvad



# infrapunaneeldumine ja Raman-hajumine

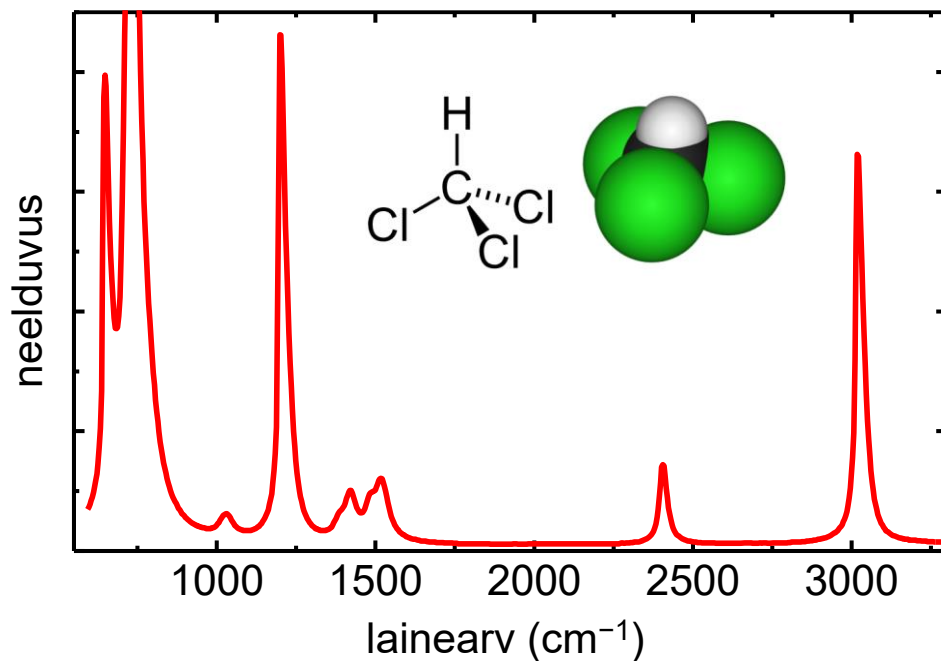
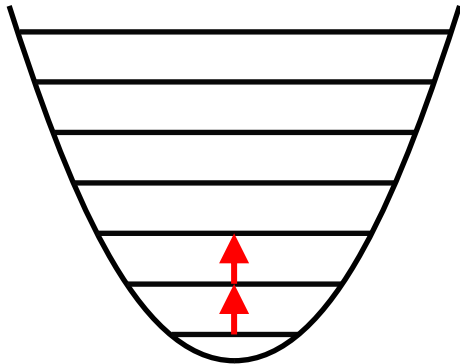


# infrapunaneeldumine



molekul (harmooniline kvantostsillaator) vahetab kiirgusega energiat  
vaid portsionite  $\hbar\Omega$  kaupa (st resonantse kiirguse sagedus ongi  $\Omega$ )

molekulide tüüpilised võnkesagedused on  $10^{12} \dots 10^{14}$  Hz, seega  
neeldumine toimub IR-diapasoonis  $10^{12} \dots 10^{14}$  Hz ehk  $40 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$



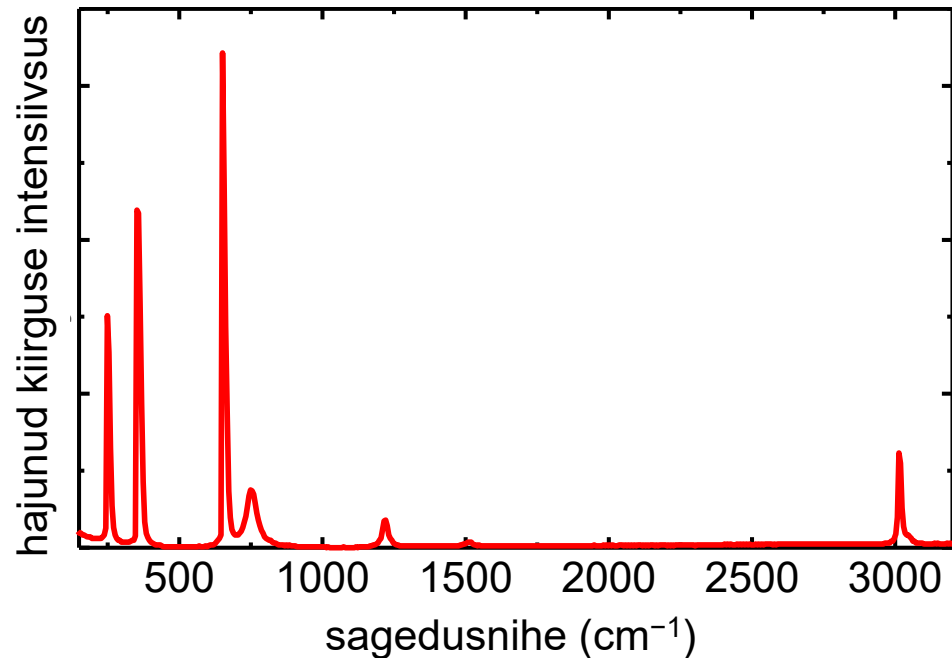
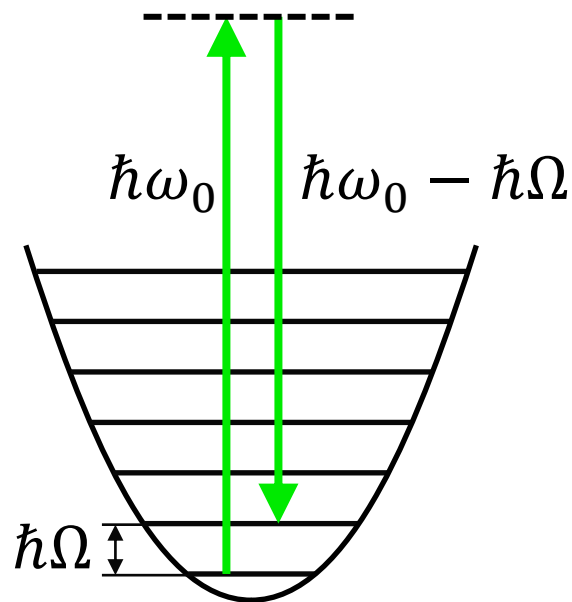
[aine koostise määramine IR-spektrist](#)

# Raman-hajumine (kombinatsioonhajumine)



on olemas väike tõenäosus ( $\sim 10^{-6}$ ), et valguse hajumisel molekulilt viimane muudab oma võnkeseisundit

järelikult selle käigus **valguse sagedus muutub** (suureneb või väheneb) täpselt **molekuli võnkesageduse võrra**,  $\omega = \omega_0 \pm \Omega$

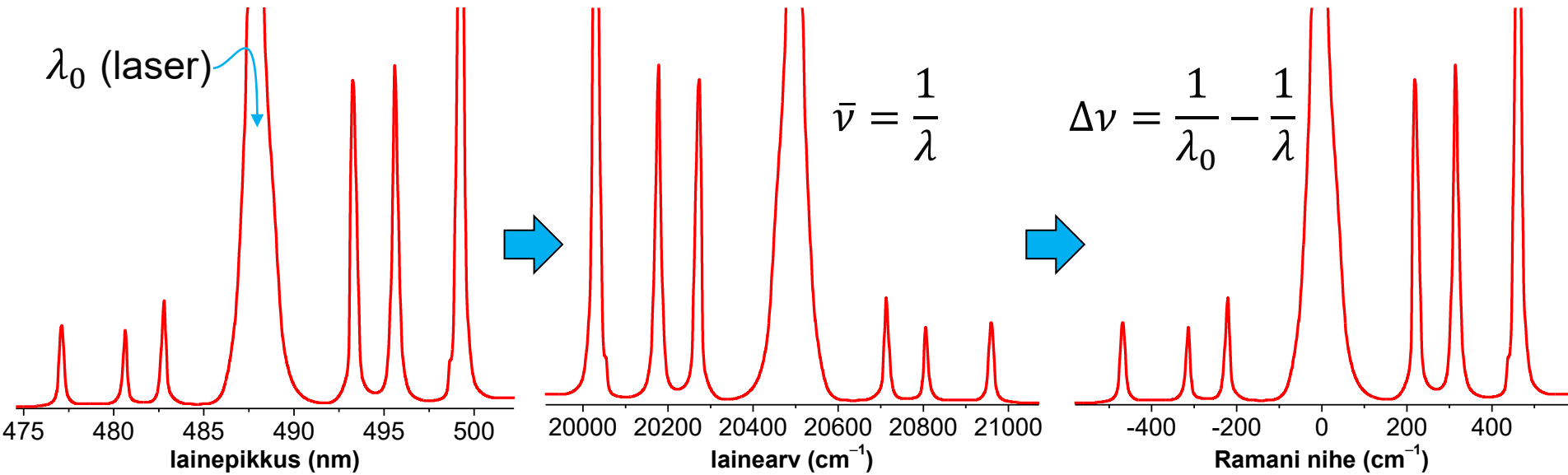


# Ramani nihke skaala

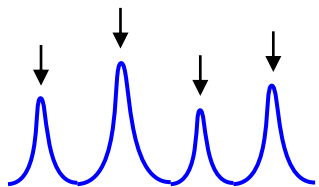


Raman-hajumise spekter esitatakse **Ramani nihke** skaalas, mis:

- vahetult kajastab molekulide võnkesagedusi
- ei sõltu laseri lainepikkusest
- annab domineeriva Stokes'i hajumise jaoks positiivsed, anti-Stokes'i jaoks negatiivsed sagedusnihked



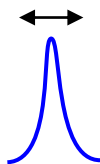
# info Raman-spektrist



piikide sagedused



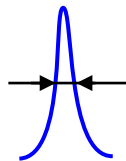
aatomite võnkesagedused,  
aine keemiline või faasikoostis



piikide nihked



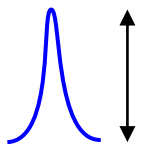
mehaanilised pinged materjalis



piikide laiused



kristalli kvaliteet  
(kristallilisus, defektid, lisandid)



signaali tugevus



temperatuur (anti-Stokes)  
materjali hulk (nt kile paksus)

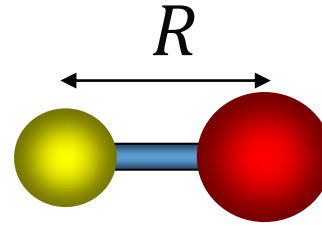
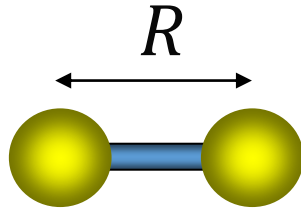


# valikureeglid

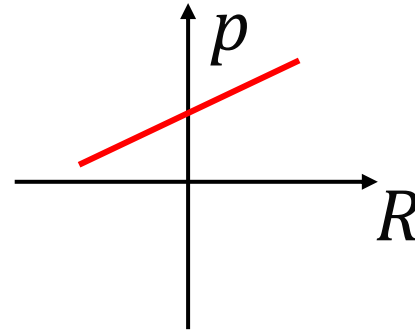
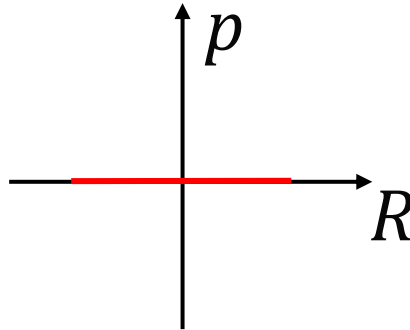


- **Rayleigh hajumine** toimub alati, sest iga aatom/molekul on (mingil määral) **polariseeritav**
- molekuli normaalvõnkumine avaldub **IR-spektris** juhul kui molekuli **dipoolmoment muutub** selle võnkumise käigus
- molekuli normaalvõnkumine avaldub **Raman-spektris** juhul kui molekuli **polariseeritavus muutub** selle võnkumise käigus

# valikureeglid võnkeüleminekutele (näited)

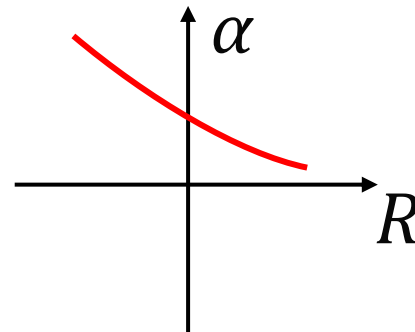
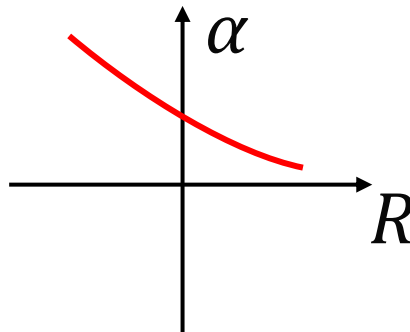


neeldumises  
passiivne



neeldumises  
aktiivne

Ramanis  
aktiivne



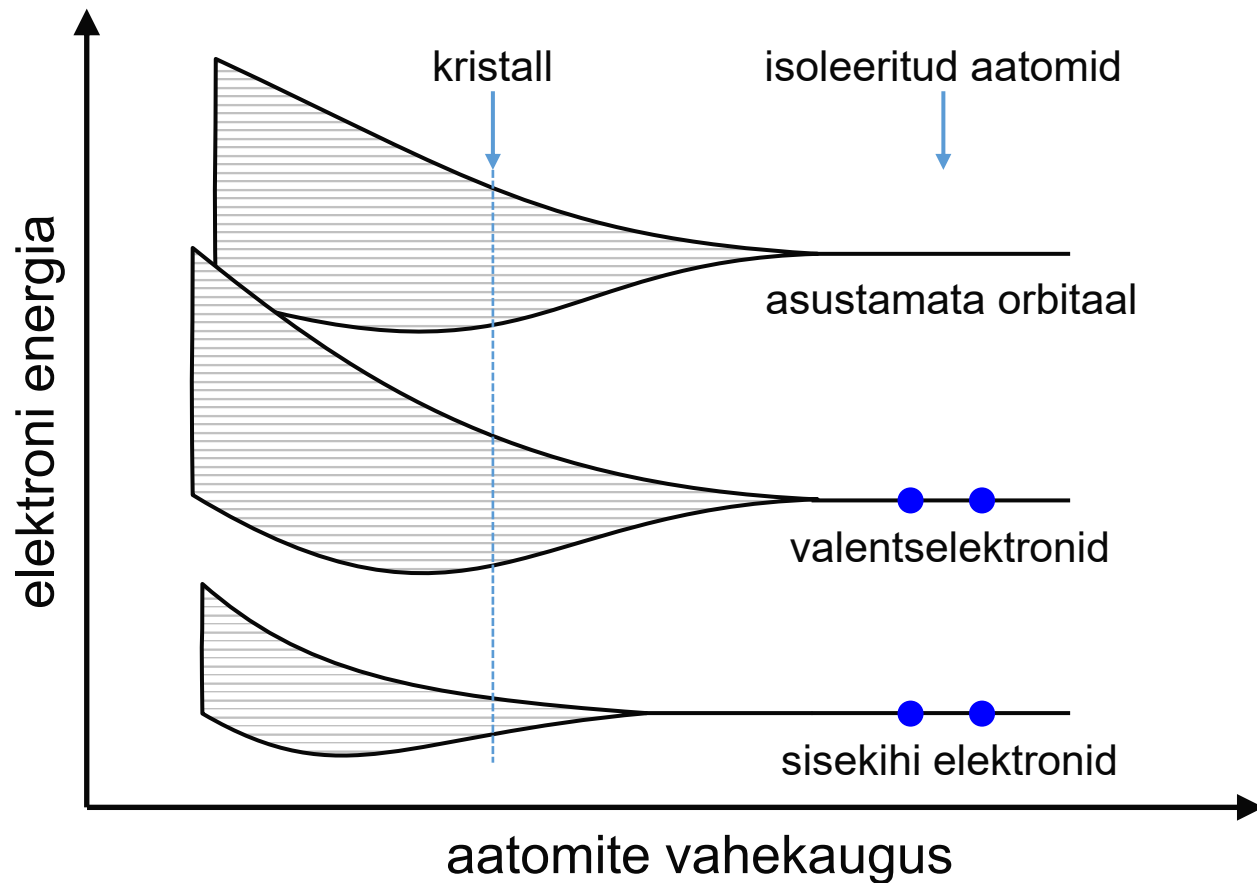
Ramanis  
aktiivne

[veel näiteid](#)

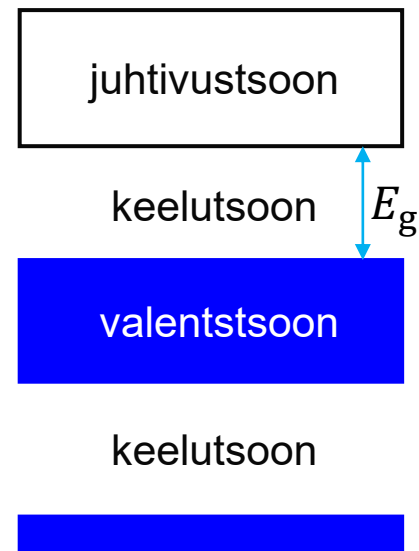
# energiatsoonid kristallides



energiatsoonide moodustumine (**Pauli printsiip**)

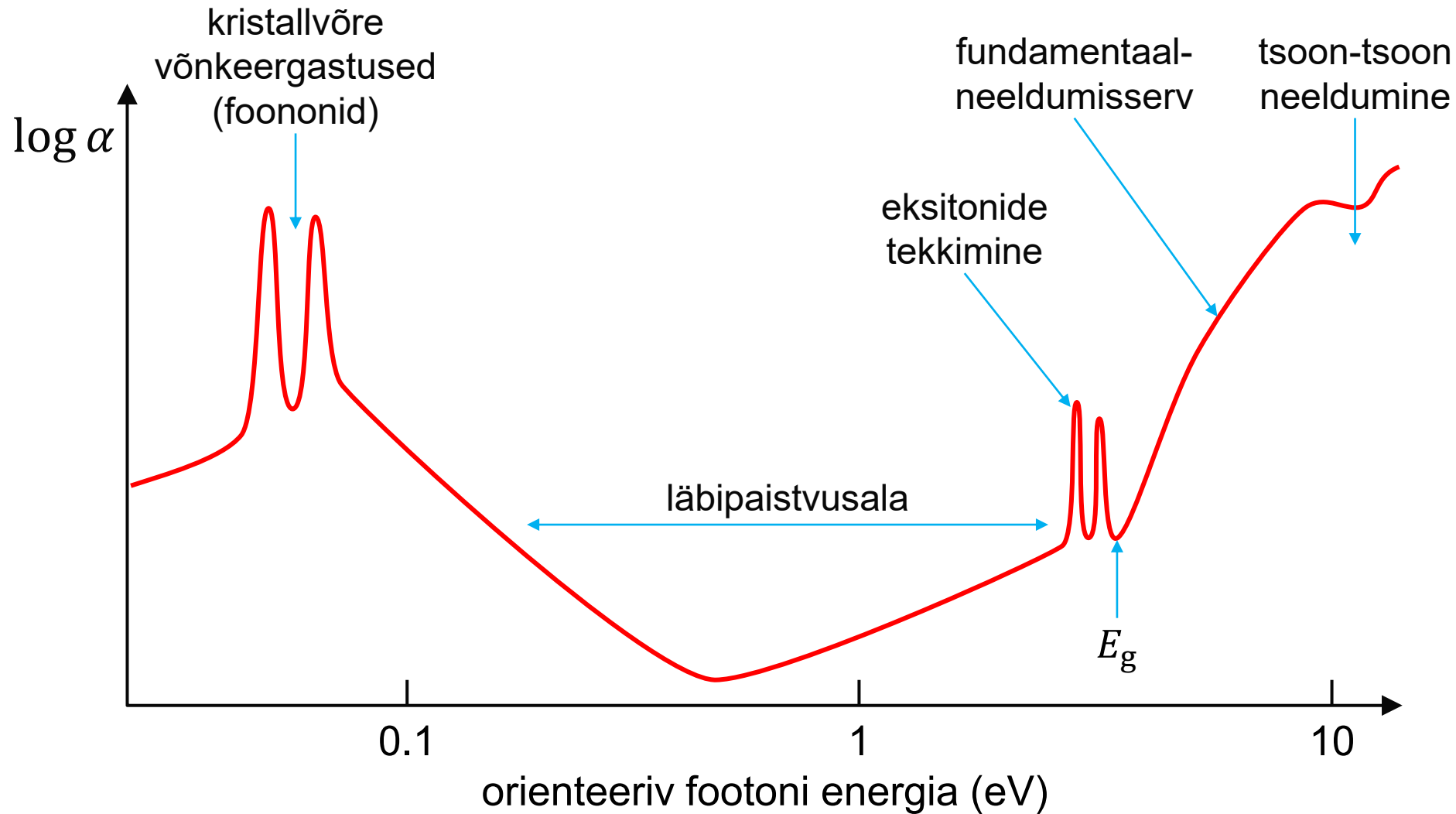


lihtsustatud  
tsoonistruktuur



[elektrijuhtivuse seos tsoonistruktuuriga](#)

# isolaatori ja pooljuhi neeldumisspektri üldkuju



# spektroskoopilised kiirgusallikad

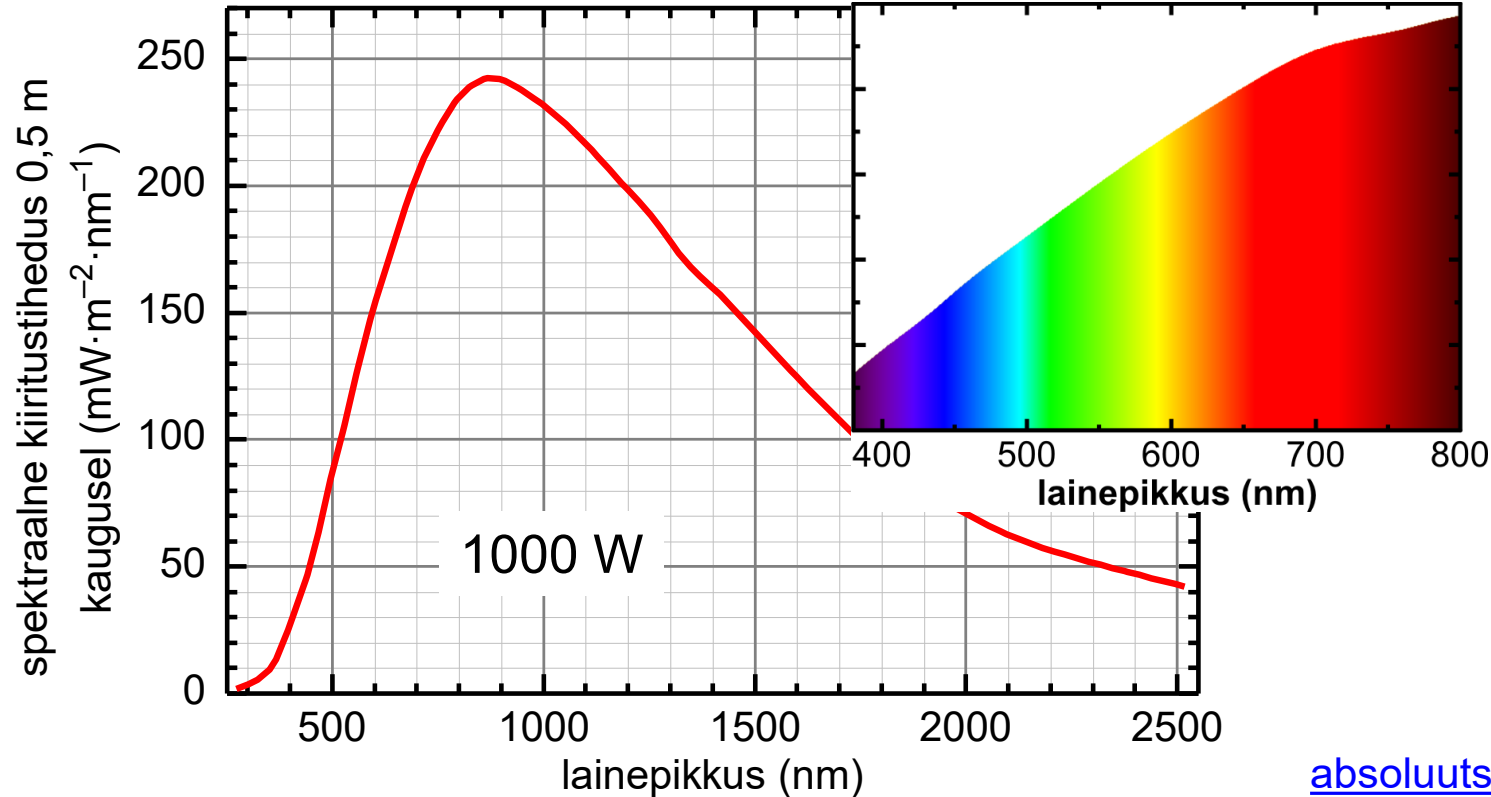


põhinõuded:

- ❑ **neeldumisspektri** mõõtmiseks → sile UV-VIS-NIR pidevspekter
- ❑ **luminestsentsi** ergastamiseks → intensiivne, fokuseeritav UV-VIS kiirgus
- ❑ **Raman-spektri** mõõtmiseks → intensiivne, monokromaatne, fokuseeritav VIS-NIR kiirgus
- ❑ spektraalseadme **skaala** kalibreerimiseks → hulk kindlate lainepikkustega (atomaarseid) spektrijooni
- ❑ spektraalseadme **tundlikkuse** kalibreerimiseks → stabiilne sile pidevspekter

# volfram-halogeneenlamp (hõõglamp)

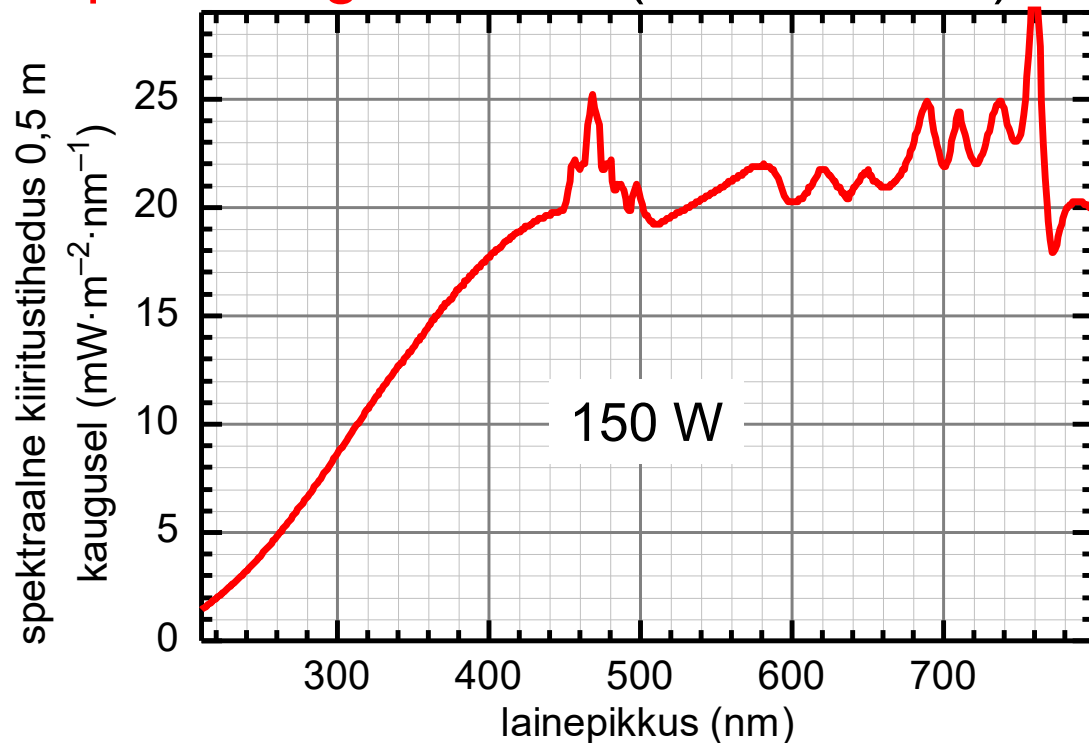
- ❑ soojuskiirgus (hõõgniidi kuumutamine elektriga)
- ❑ sileda spektriga VIS-NIR kiirgus
- ❑ võimas, aga pole hästi fokuseeritav



[absoluutselt musta keha kiirgus](#)

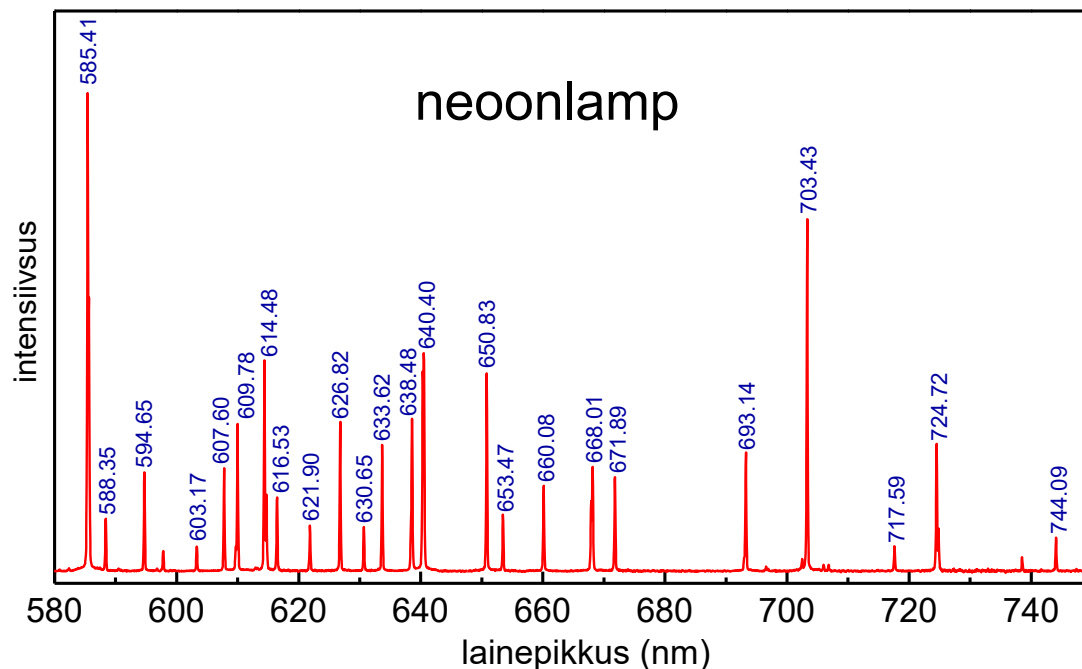
# kseenoonlamp

- ❑ **kaarlahendus** kõrgel rõhul ja temperatuuril (väike pinge, suur vool, **suur võimsus**)
- ❑ intensiivne UV-VIS pidevspekter (tükati sile)
- ❑ ligilähedaselt **punktvalgusallikas** (fokuseeritav)



# spektraallambid

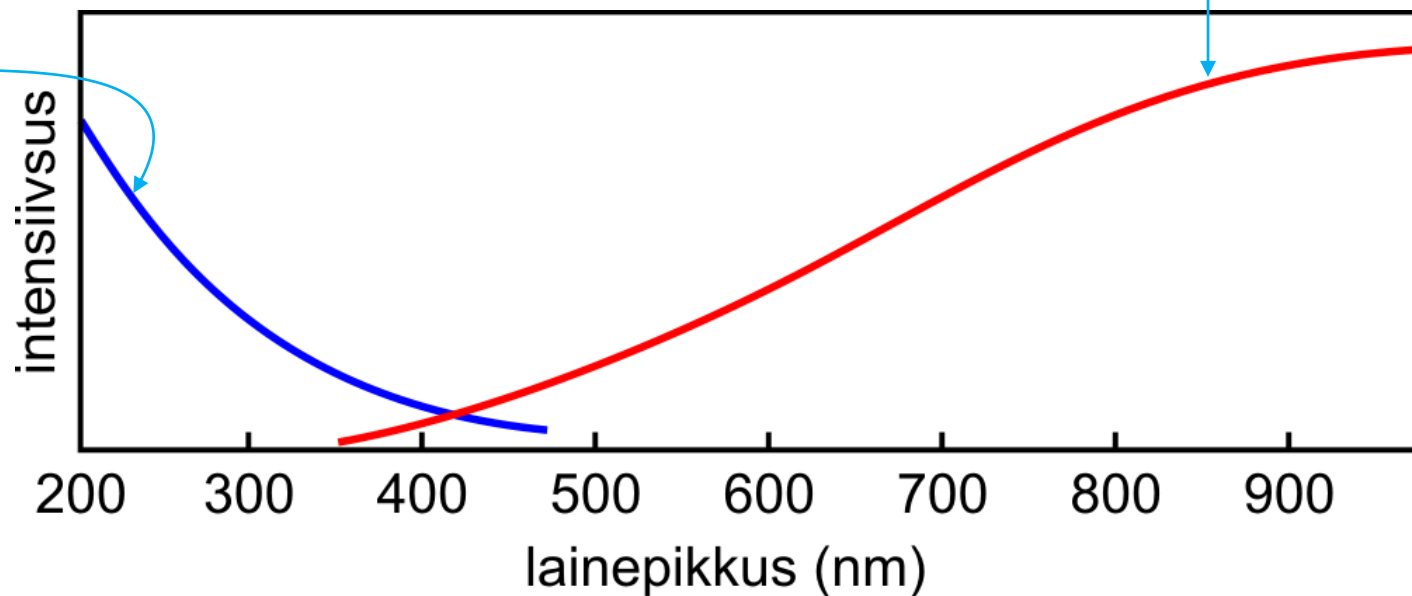
- **huumlahendus** madalal rõhul ja temperatuuril (suur pinge, väike vool, väike võimsus)
- kindlate lainepikkustega **kitsad spektrijooned**
- vääriskaasid, metalliaurud (Ne, Ar, Hg, Na, ...)





# deuteeriumlamp

- kaarahendus madalal rõhul
- molekulaarne kiirgus ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ )
- sileda spektriga UV kiirgus
- sageli kombineeritakse halogeenlambiga



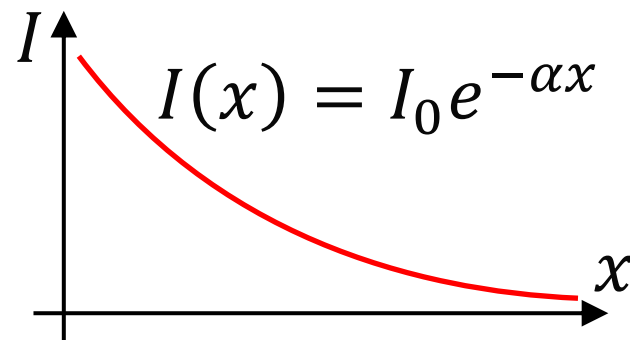
# pöördhõive ja valguse võimendumine



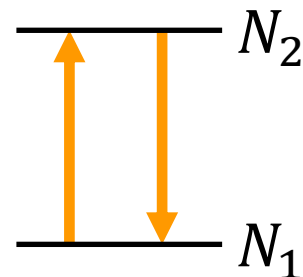
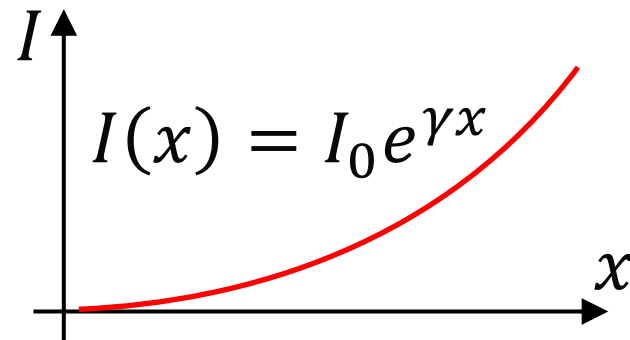
neeldumine ja stimuleeritud kiirgamine on  
võrdtõenäosed  $\rightarrow$  Beeri seaduse üldistus:

$$\alpha = \sigma(N_1 - N_2)$$

tavaolukord:  $N_2 \ll N_1 \rightarrow \alpha > 0$



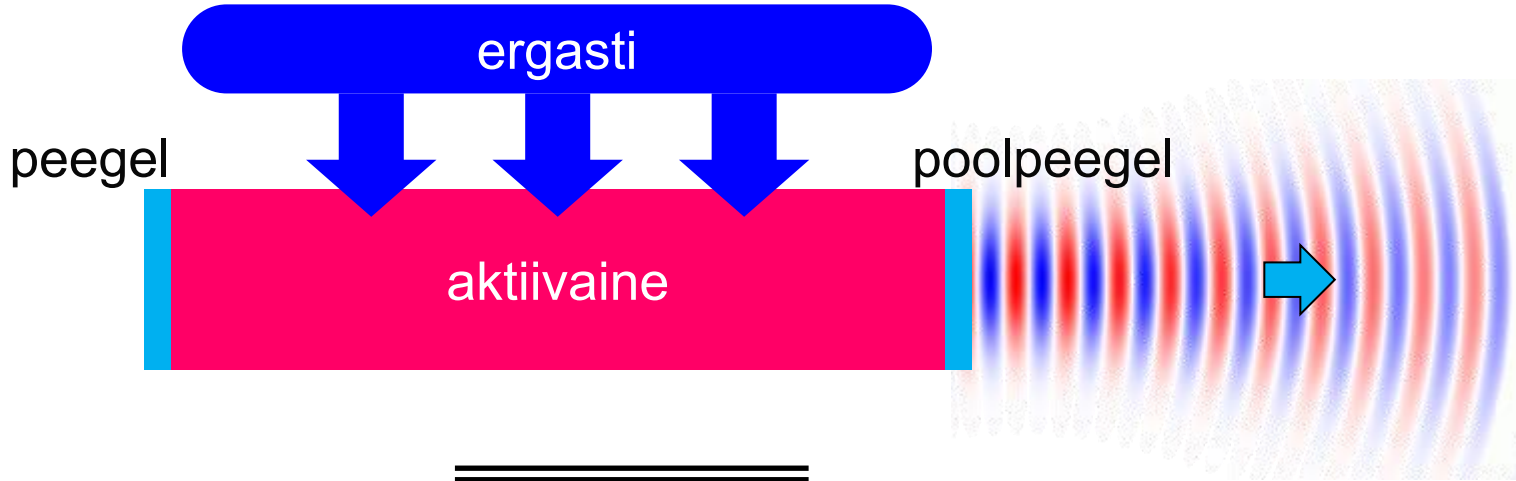
pöördhõive:  $N_2 \gg N_1 \rightarrow \alpha < 0$



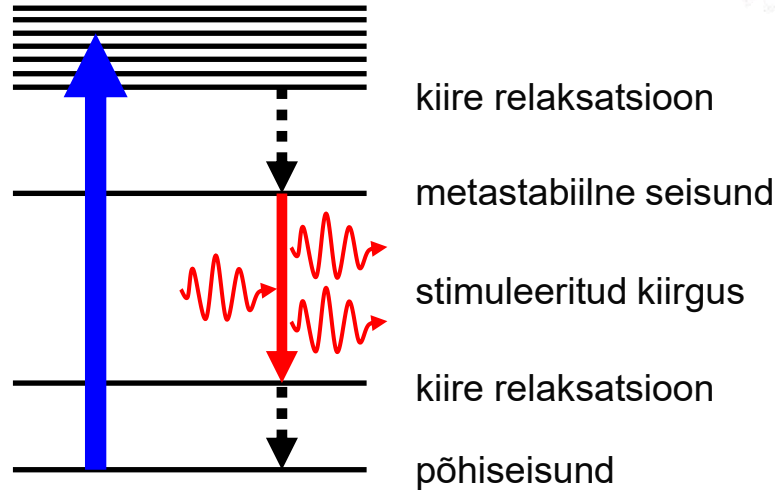
# laser



Light **A**mplification by the **S**timulated **E**mission of **R**adiation



4-nivoolise  
aktiivaine skeem



# laserkiirguse kasulikud omadused



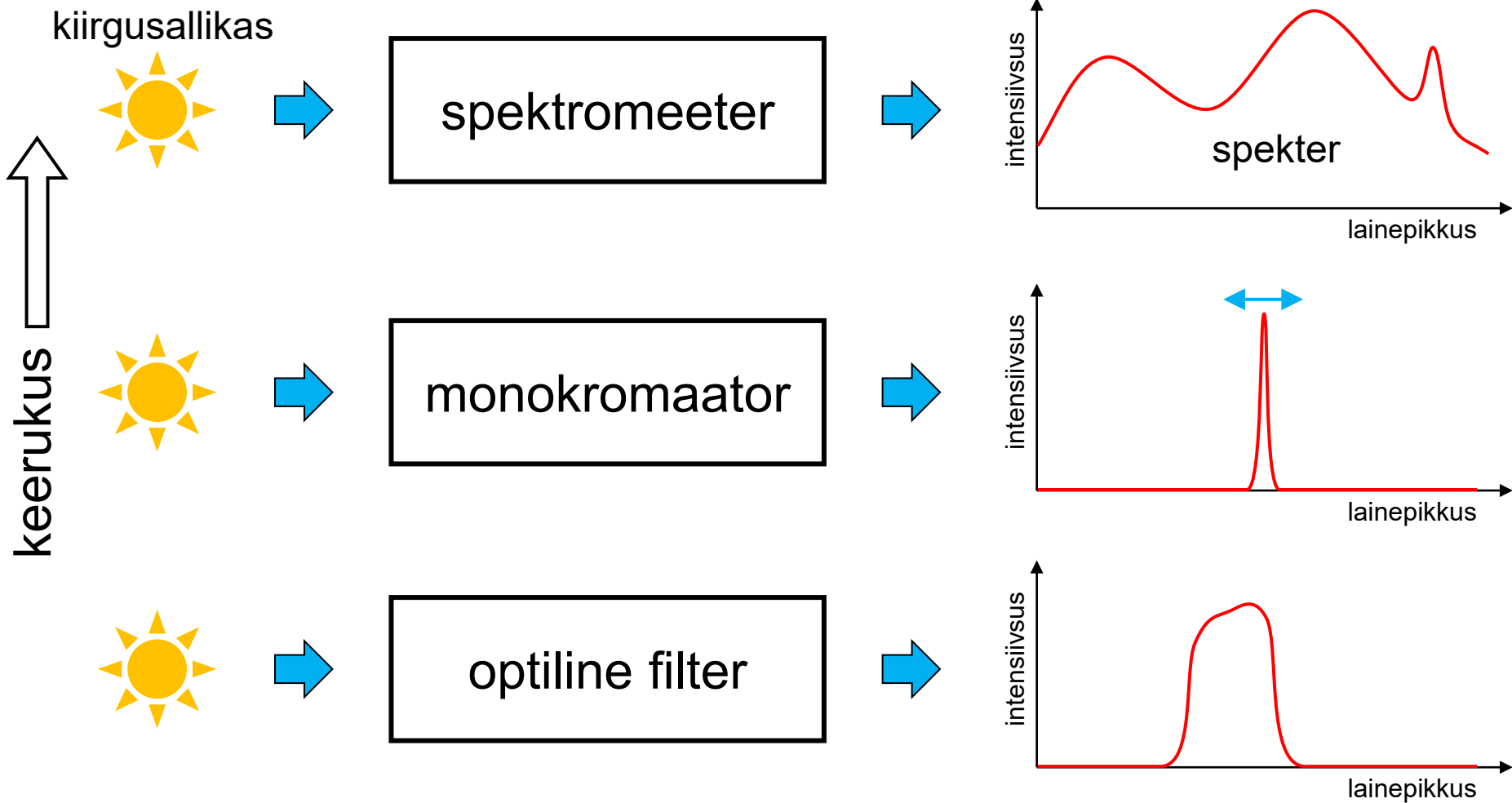
**fokuseeritavus** → spektroskoopiliste meetodite rakendamine hästi väikestele ainekogustele (mikro-spektroskoopia)

**kollimeeritus** → saab optilises skeemis/laboris juhtida pikkade vahemaade taha ilma laiali valgumata

**monokromaatsus** → aine üliselektiivne ergastamine (nt peened resonantsid Raman-hajumises), spektraalne puhtus

**lühikesed valgusimpulsid** → ajalise lahutusega spektroskoopia, mittelineaarsed protsessid, LIBS jms

# spektraalriistade põhiülesanded

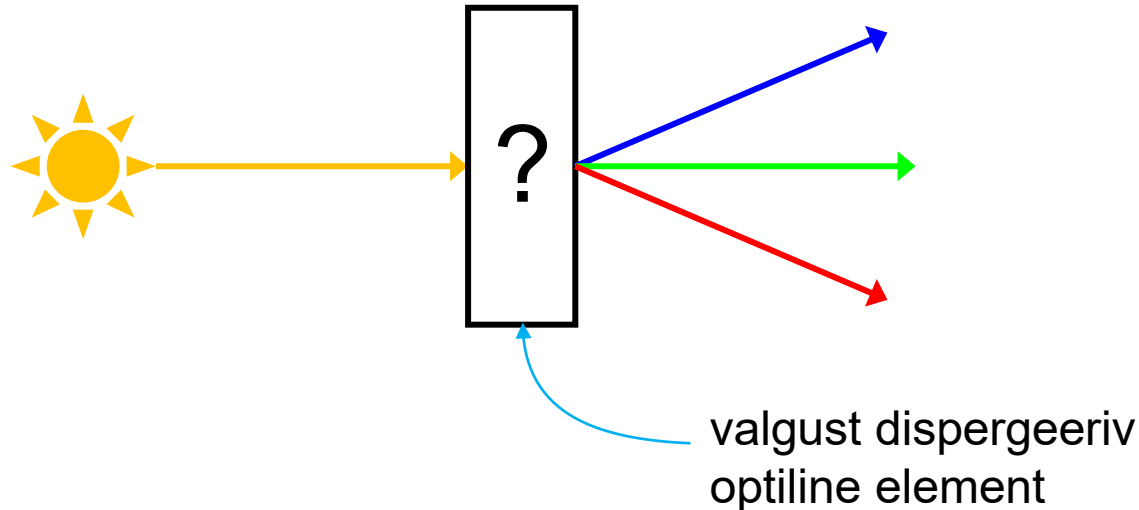


# valguse ruumiline disperseerimine



probleem: oma eesmärkide täitmiseks peab spektraalriist sisaldama mingit laadi **spektraalset selektiivsust** kiirgusega opereerimisel

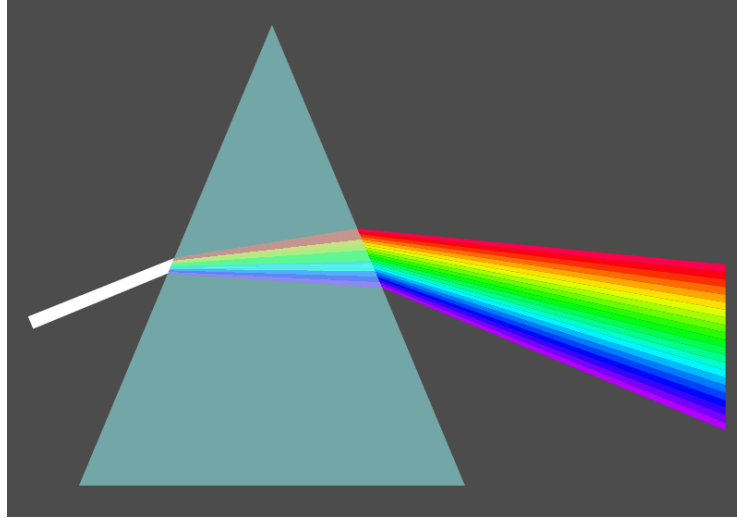
lahenduse idee: eri värvi komponendid tuleb üksteisest **ruumiliselt eraldada**



# peamised disperseerivad elemendid

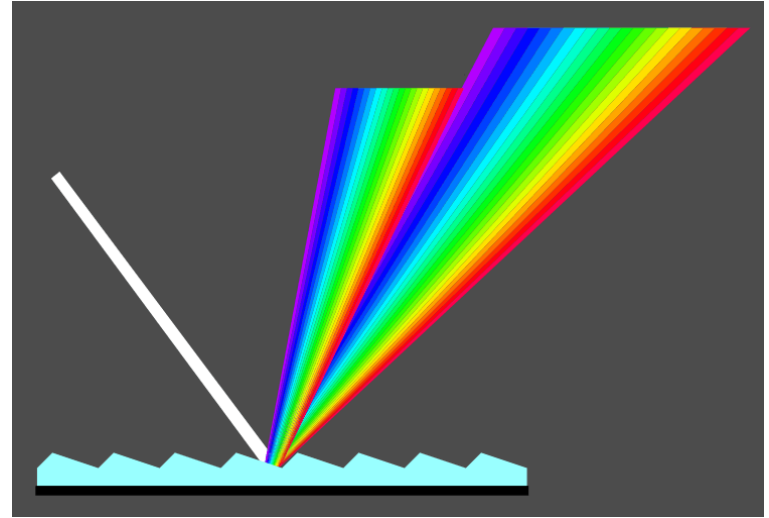


prisma



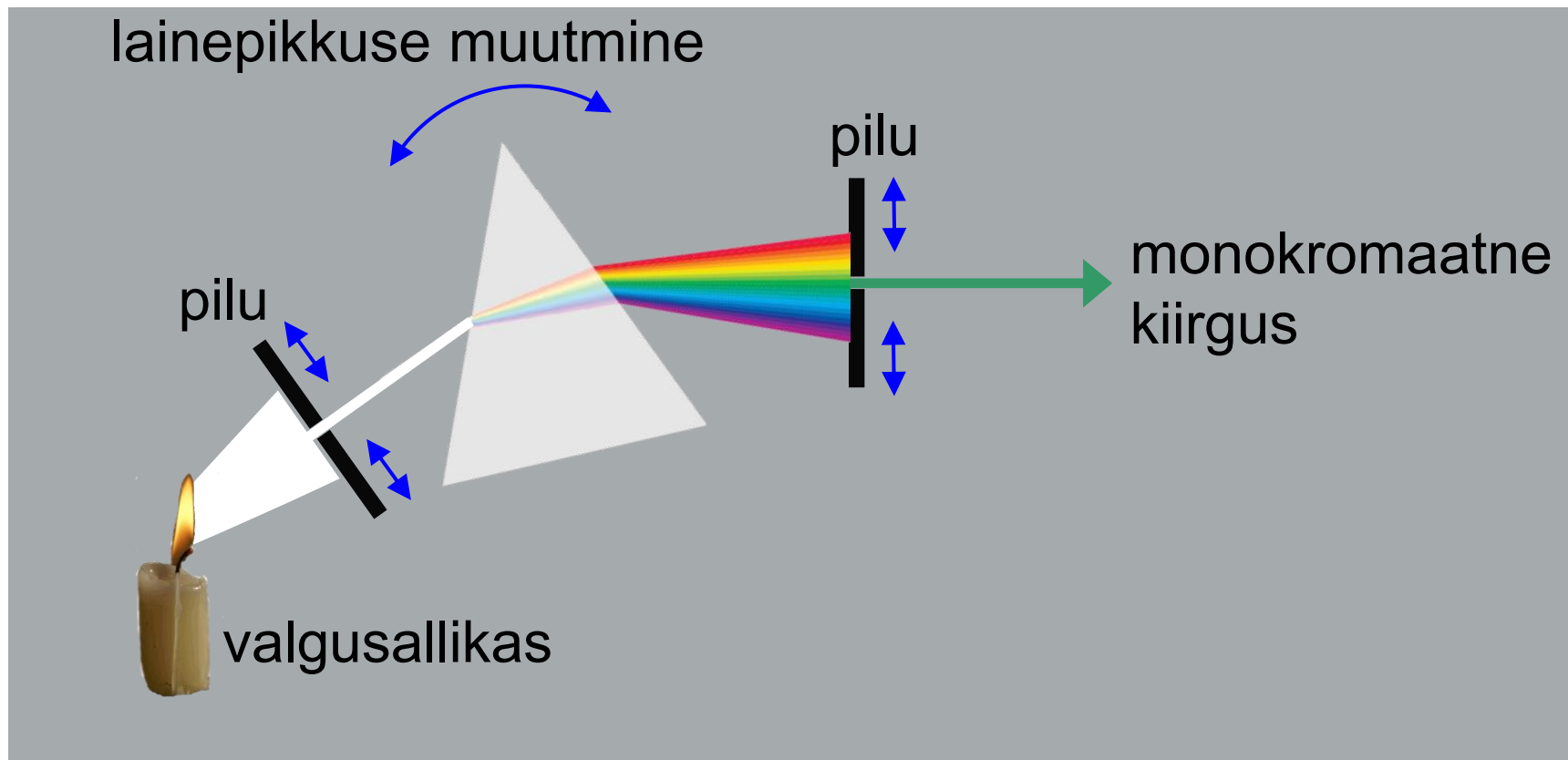
valguse murdumise  
määr sõltub  $\lambda$ -st

difraktsioonvõre



perioodilise pinnastruktuuri abil  
(profiili samm  $\lambda$  suurusjärgus)  
deformeeritakse valguse  
lainefronti

# dispergeeriva elemendi kasutamine



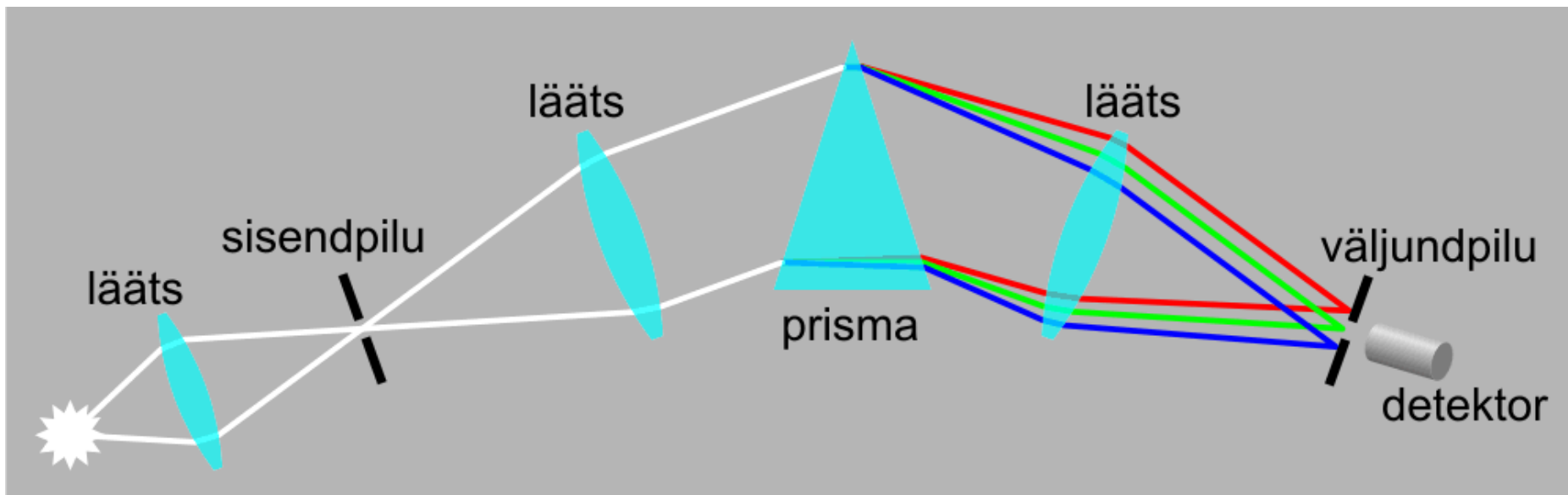
Paraku sellise spektraalseadme **valgusjõud** on kaduvväike!



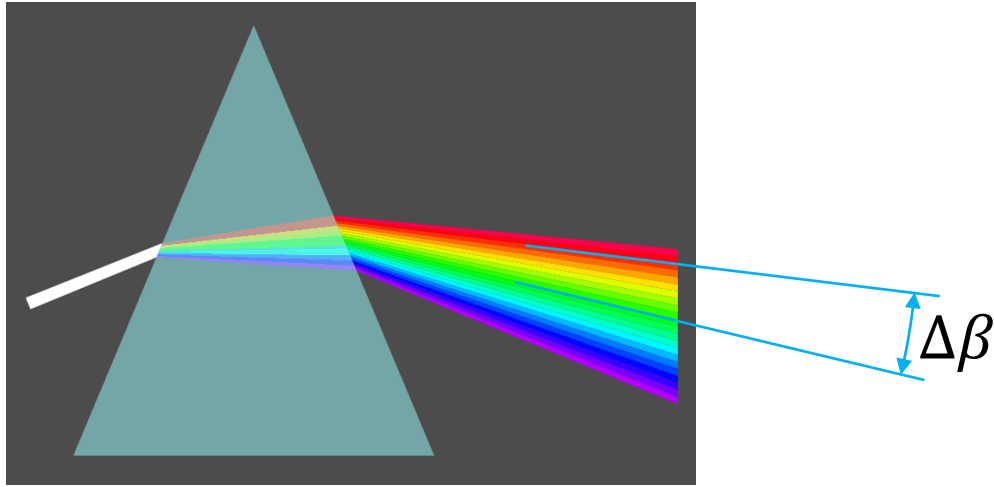
# realistlikum spektraalseade



suurema valgusjõu saavutamiseks tuleb kaasata  
**kiirgust koondavad optilised elemendid**  
(**läätsed** või **nõguspeeglid**)

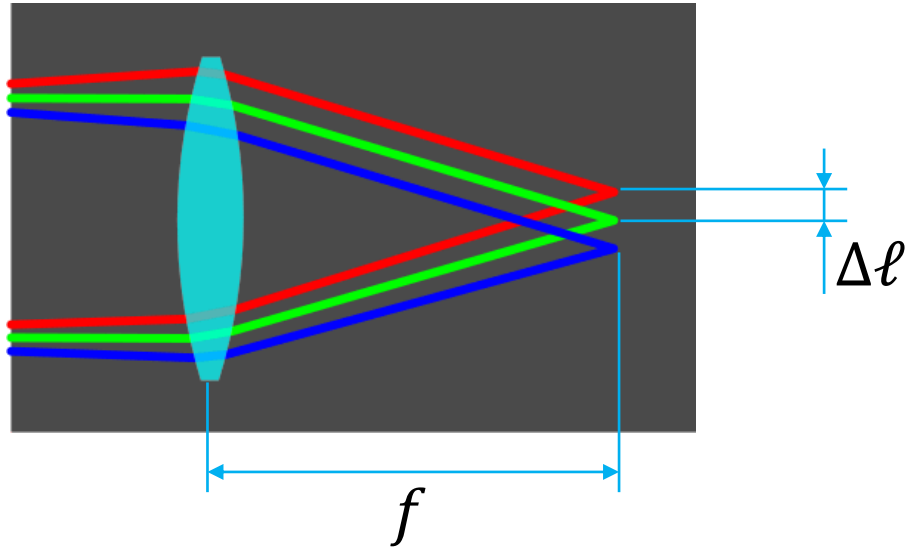


# dispersiooni suuruse kirjeldamine



dispergeeriva elemendi  
nurkdispersioon

$$D_{\beta} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\lambda}$$



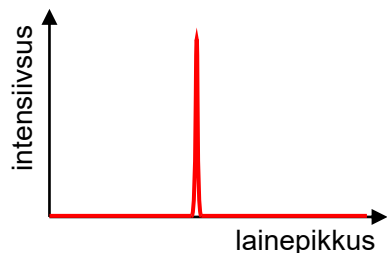
spektraalriista  
lineaarne dispersioon

$$D_l = \frac{\Delta\ell}{\Delta\lambda} = f D_{\beta}$$

# spektraalriista lahutusvõime



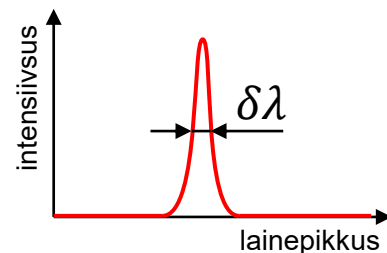
kiirguse tegelik spekter



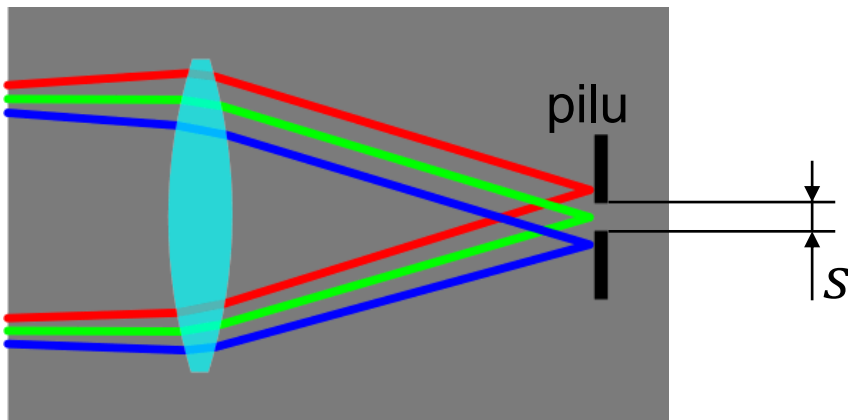
spektromeeter



mõõdetud spekter



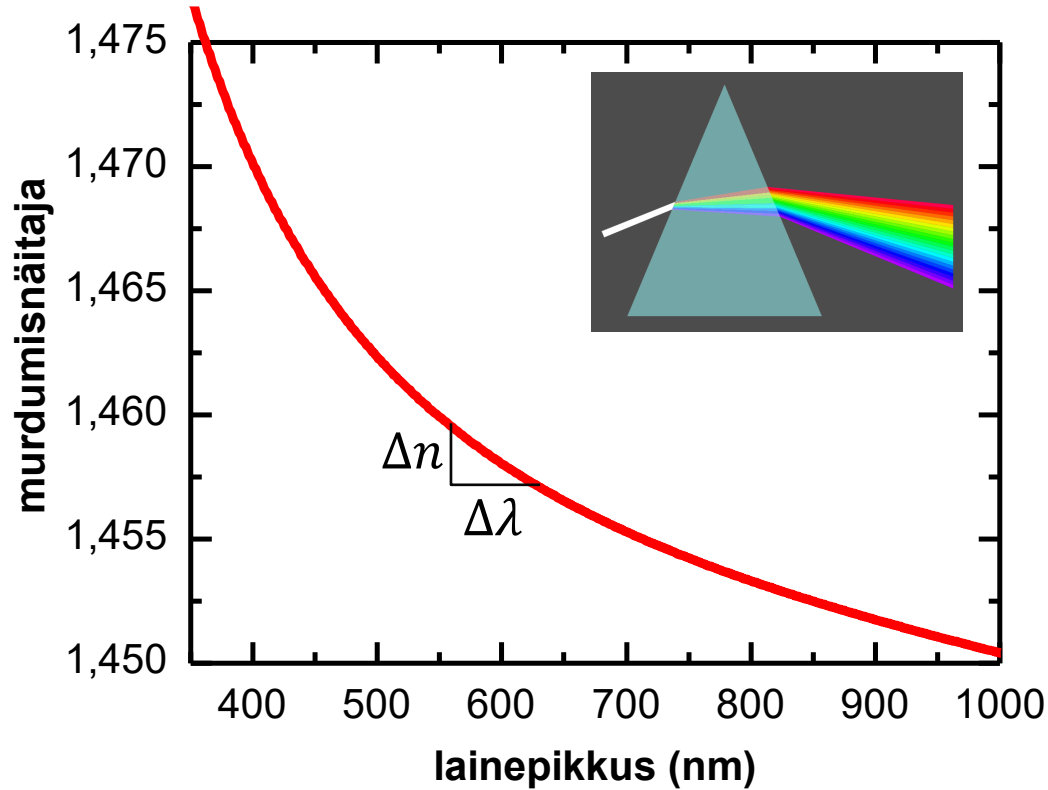
kiirguse komponendid on umbes  $\delta\lambda$  ulatuses omavahel läbi segatud, ehk lainepikkused  $\lambda$  ja  $\lambda + \delta\lambda$  ei ole enam selgelt eristuvad



pilust mahub läbi

$$\delta\lambda = \frac{1}{D_l} s$$

# prisma



kiirguse ruumilise disperseerimise võime on seda suurem  
mida suurem on **murdamisnäitaja dispersioon**  $\Delta n / \Delta \lambda$

# difraktsioonvõre – dispersioon ja lahutusvõime



dispersioon

$$D_{\beta} = \frac{m}{d}$$

difraktsioonijärk



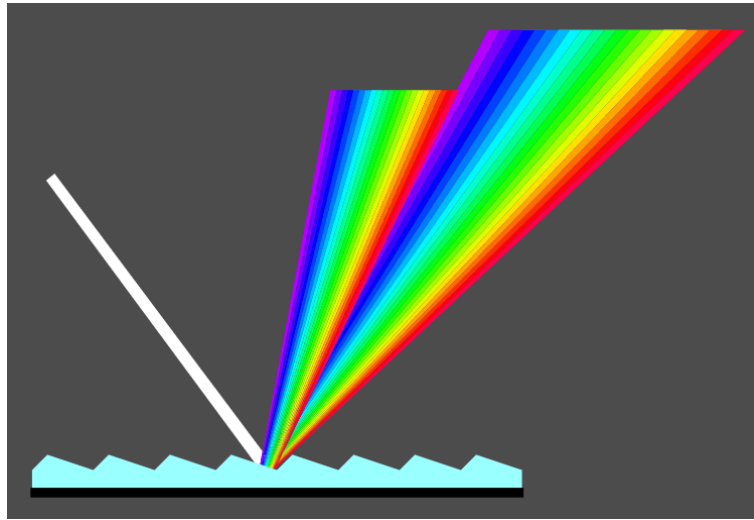
difraktsioon läheb seda tugevamaks,  
mida peenemalt lainefronti mõjutada

lahutusvõime

$$\delta\lambda = \frac{\lambda}{mN}$$

valgusvihku jäävate triipude koguarv  
(sest difraktsioonipiik läheb seda teravamaks, mida  
rohkem ühesuguseid koherentseid laineid liitub)

# difraktsioonvõre – järkude kattumine



$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = 1 \cdot \lambda_p \text{ (punane kiirgus 1. järgus)}$$

$$= 2 \cdot \frac{\lambda_p}{2}$$

$$= 2 \cdot \lambda_v \text{ (violetne kiirgus 2. järgus)}$$

# prisma või võre?



## difraktsioonvõre:

- ❑ suurem dispersioon
- ❑ dispersioon enam-vähem ühtlane kõigil lainepikkustel
- ❑ mugavam kaasata optilisse skeemi

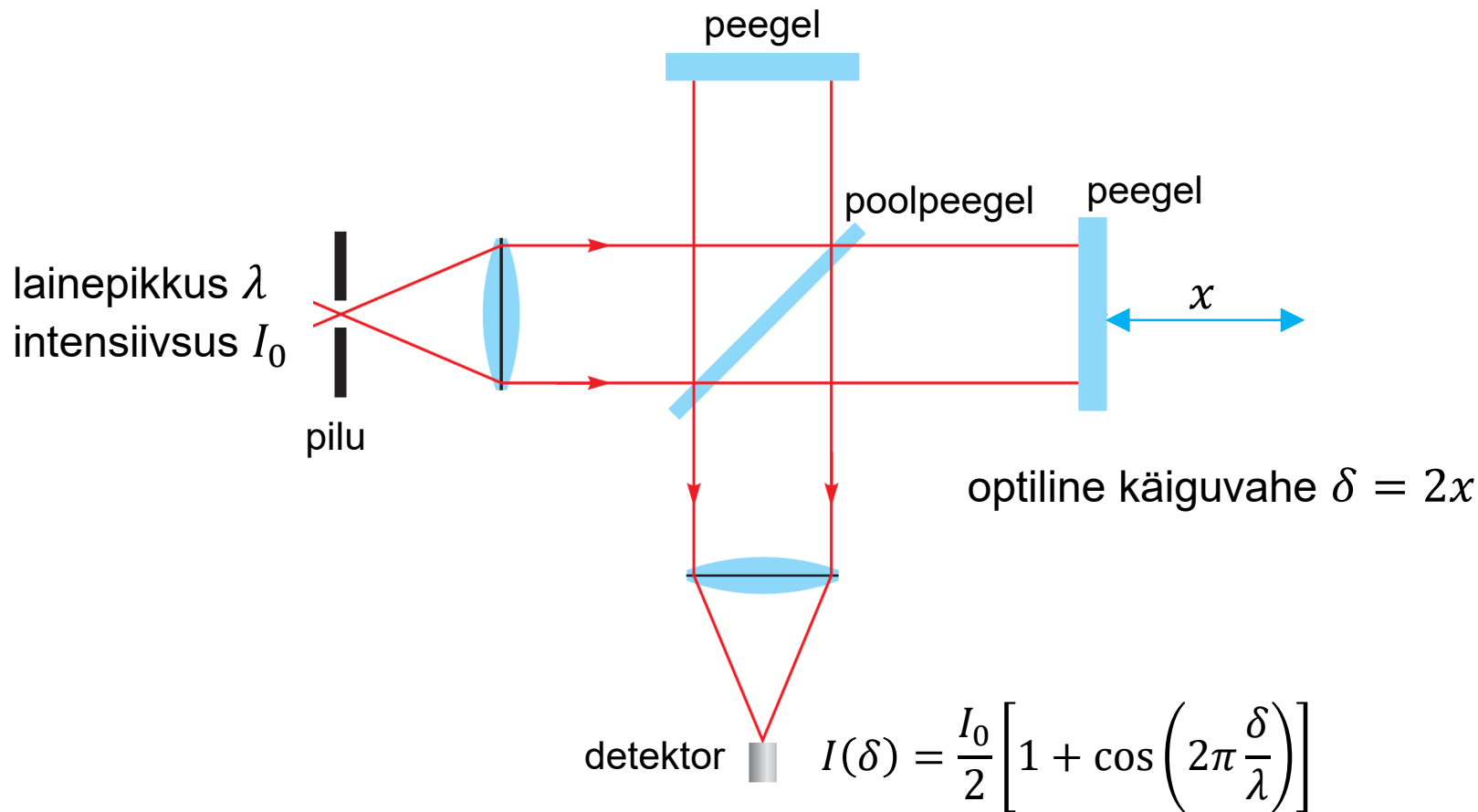
## prisma:

- ❑ puuduvad erinevad järgud
- ❑ suurem efektiivsus (peegeldusvastase kattega ligi 100%)
- ❑ väiksem hajuskiirgus

# Fourier' spektromeeter



mõõdame summaarset valguse tugevust, aga **moduleerime** erineval viisil iga spektraalkomponenti

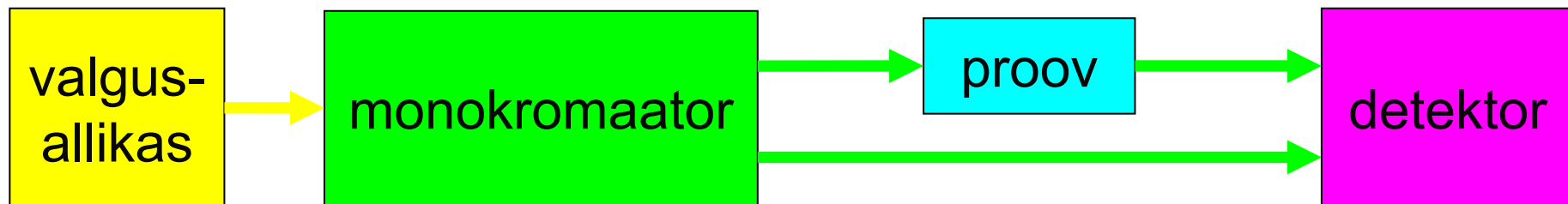




# spektrofotomeeter



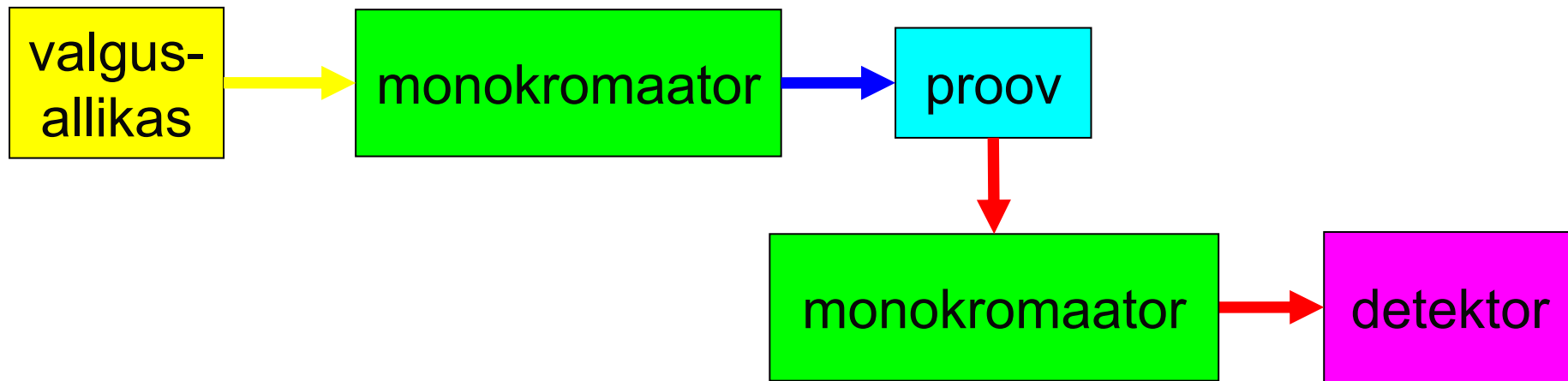
- läbilaskvus-, peegeldus- ja neeldumisspektrite mõõtmine
  - fotomeetria : (katseobjekti läbinud) valguse intensiivsuse (võrdlev) mõõtmine
  - spektro- : spektraalsõltuvuse mõõtmine (mitte vaid ühel fikseeritud lainepikkusel)
- tarvis on sileda spektriga UV-VIS-NIR valgusallikat (harilikult halogeen- ja deuteriumlambi kombinatsioon)



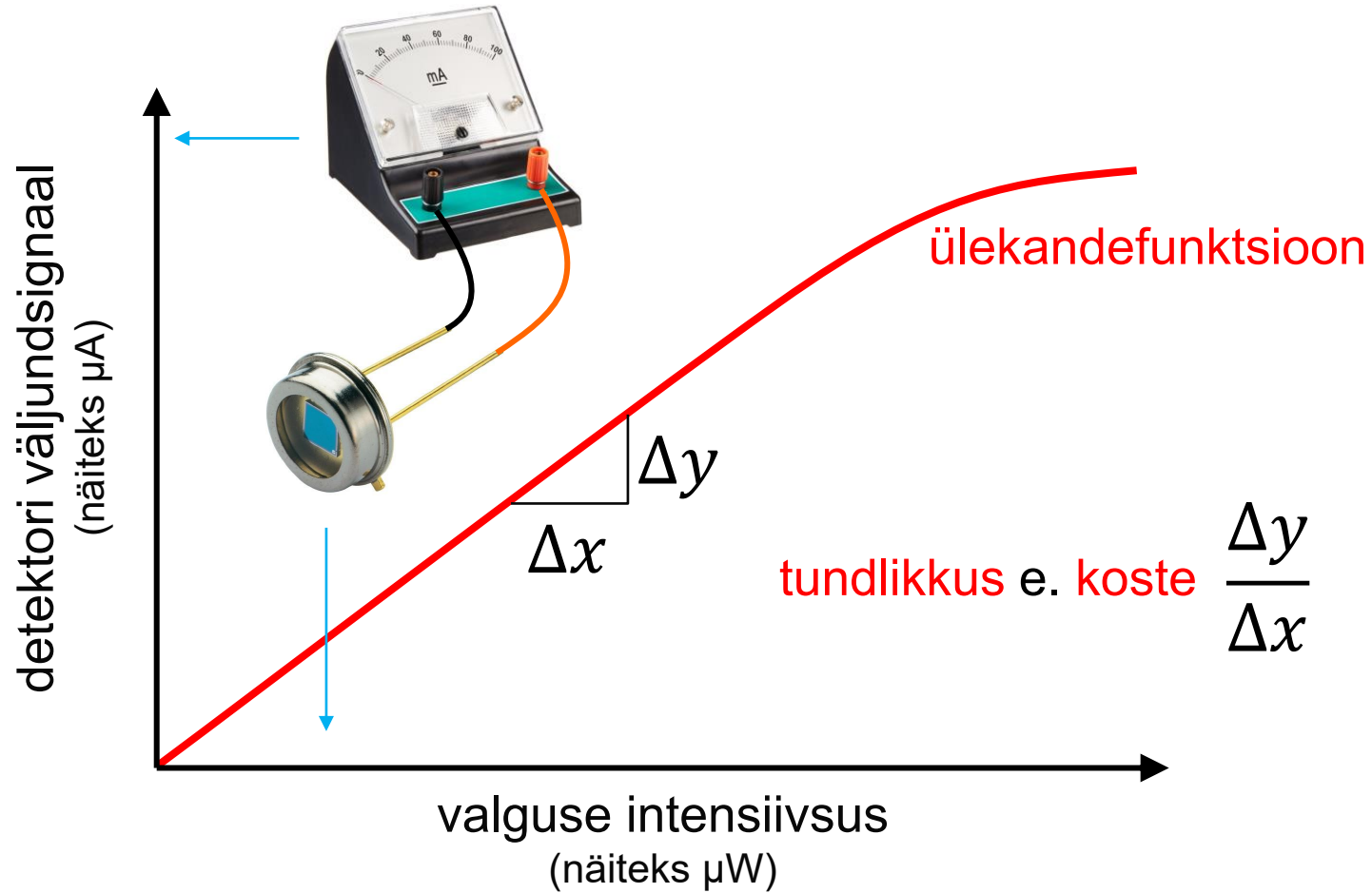
# spektrofluorimeeter



- ❑ fotoluminestsentsi spektraalmõõtmised
- ❑ valgusallikaks ksenoonlamp (tugev UV-VIS kiirgus)
- ❑ vaja läheb kahte monokromaatorit, et timmida nii ergastava kui ka detekteeritava kiirguse lainepikkust



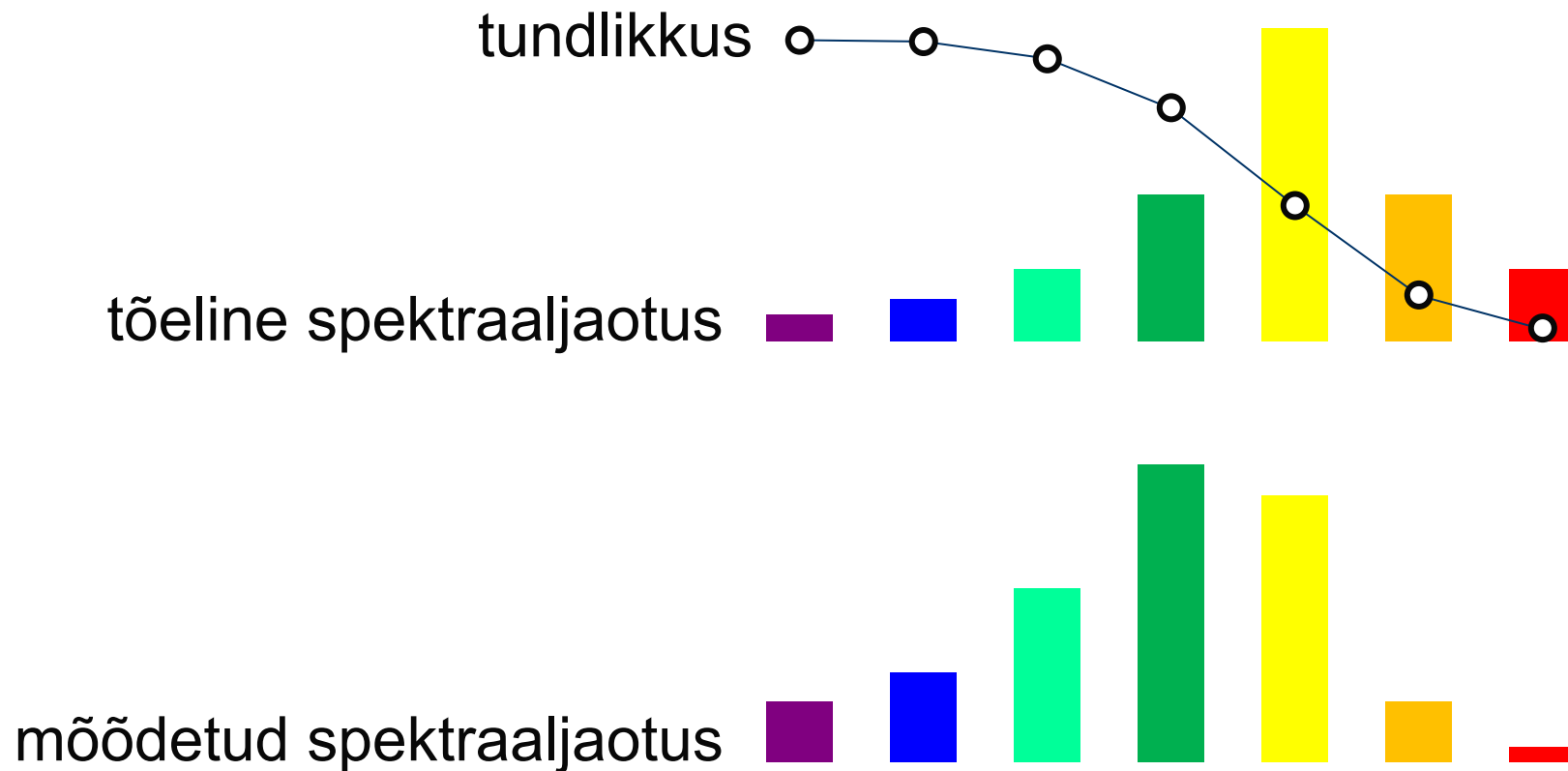
# fotodetektor



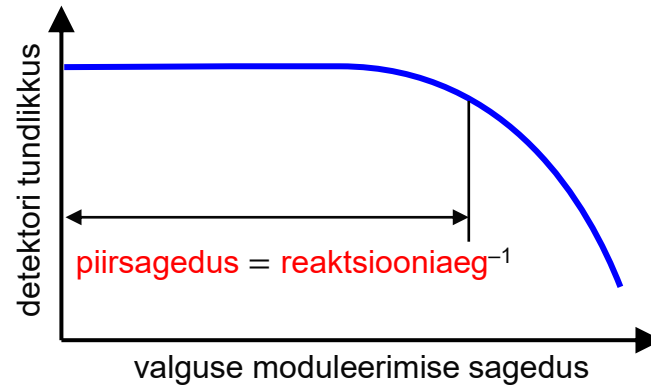
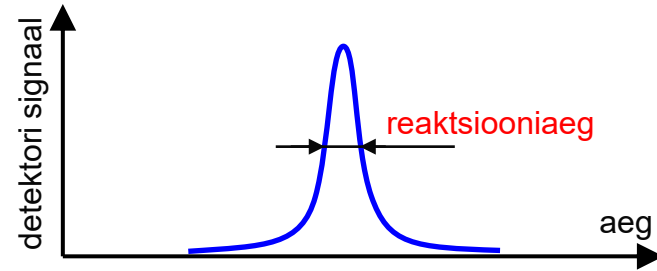
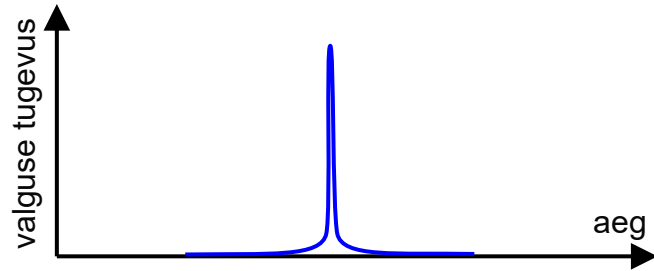
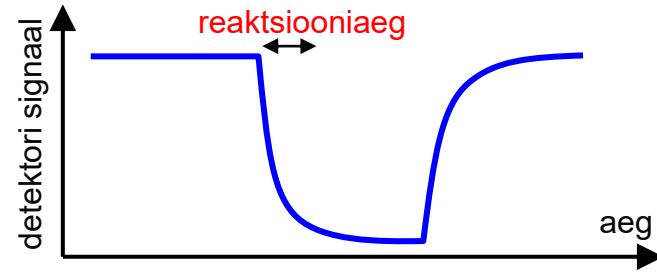
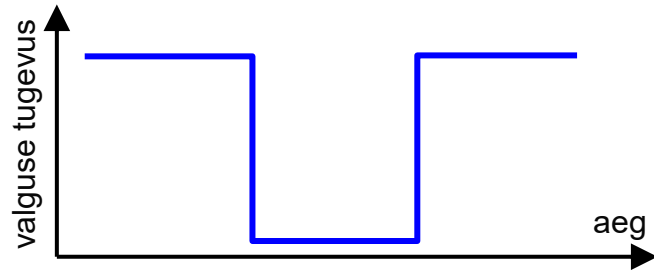
# spektraalne koste



vähemalt fotoelektriliste detektorite tundlikkus sõltub tugevasti lainepikkusest ja seeläbi moonutab spektri kuju



# detektori reaktsioonikiiruse ilmingud



# fotoelektrilised detektorid (1)



- põhinevad (sisemisel või välisel) **fotoefektil**
- põhimõtteliselt saab registreerida **üksikuid footoneid**, kui fotoelektroni signaali õnnestub selektiivselt võimendada
- kiired (võrreldes termiliste detektoritega)
- tundlikkus sõltub tugevasti lainepikkusest  
→ spektraalne tööpiirkond kitsas

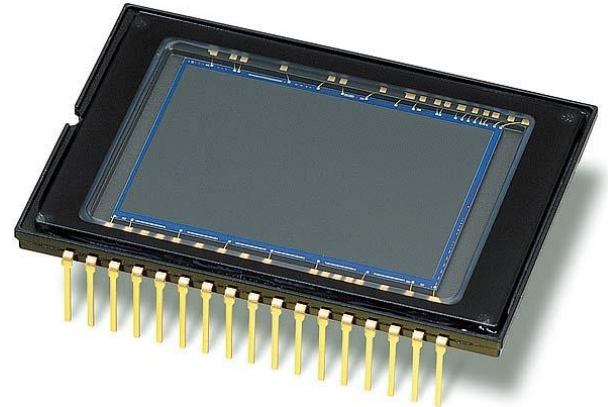
**fotodiod**



**fotoelektronkordisti**



**CCD**



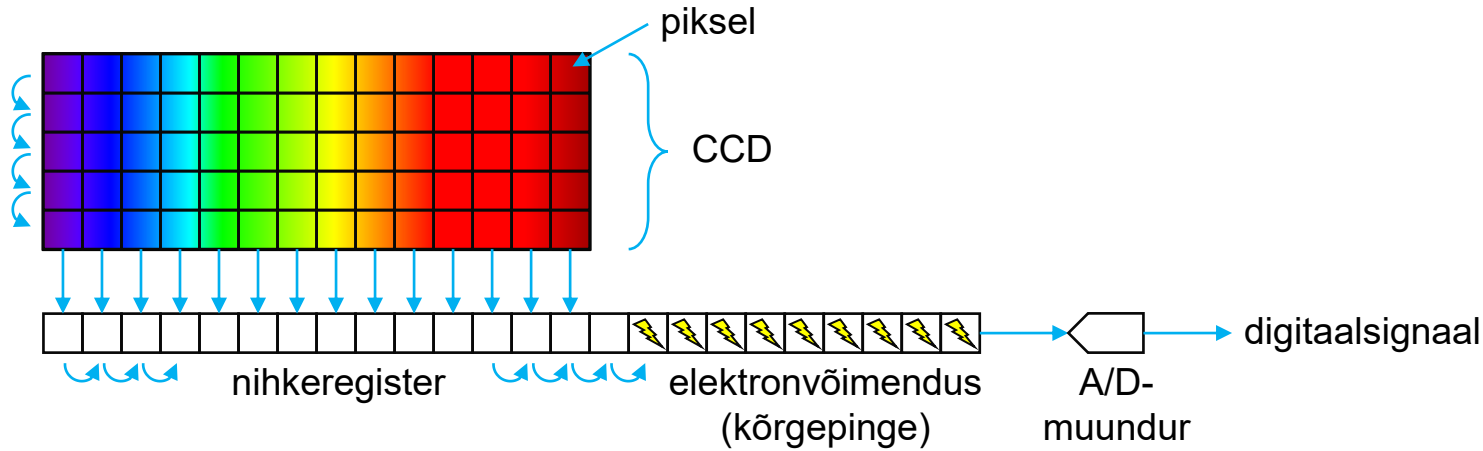
# fotoelektrilised detektorid (2)



Kuigi iga neeldunud footon tekitab ühe juhtivuselektroni, on sellist mikrosündmust raske registreerida. Suure tundlikkuse saavutamise ideed:

- 1) termilise müra allasurumiseks tuleb detektorit **jahutada**
- 2) **võimendada** fotovoolu juba **detektori sees**  
(fotoelektronkordisti, laviinfotodiod, EMCCD)
- 3) **akumuleerida** fotoelektrone **detektori sees**  
(CCD)
- 4) koguda signaali **samaaegselt** kõigil lainepikkustel  
(CCD, dioddrivi)

# EMCCD (Electron Multiplying Charge Coupled Device)



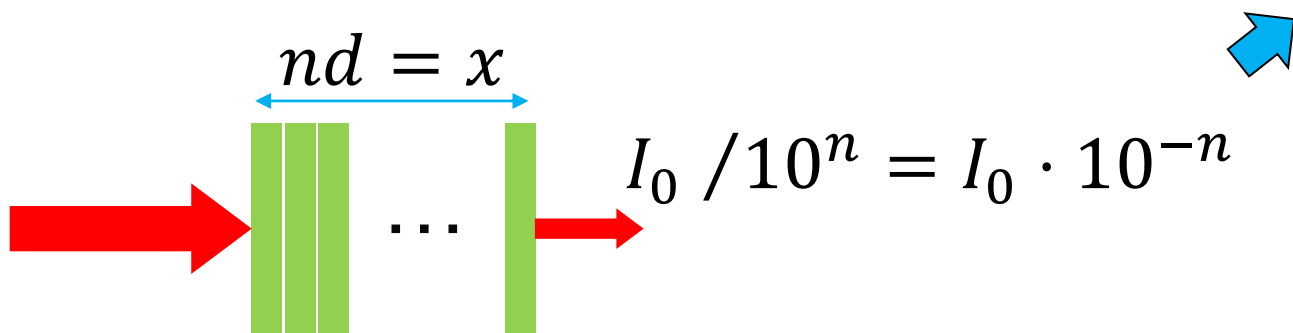
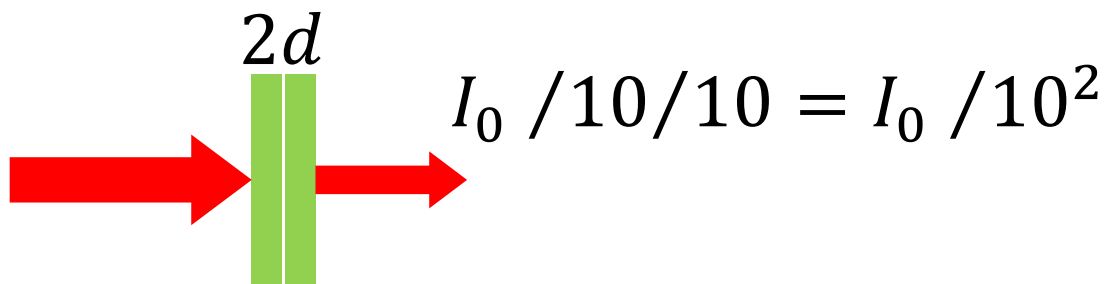
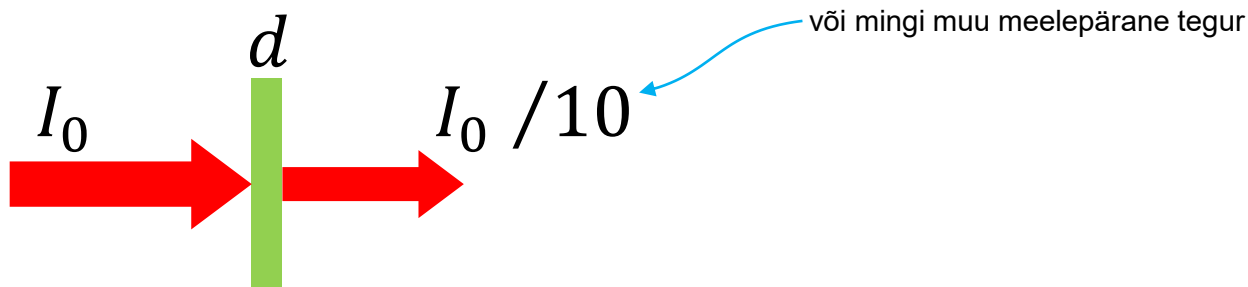
- ❑ footoni neeldumisel pikslis tekib elektron-aukpaar (kui  $h\nu$  ületab keelutsooni laiust)
- ❑ eksponeerimise ajal iga piksel individuaalselt akumulereib fotoelektrone (kuni  $\sim 10^5$  elektroni)
- ❑ kogutud fotoelektronid õnnestub tühiste moonutustega ümber tõsta ühelt elemendilt teisele (*charge coupling*), rakendades sobivaid pingepulsse
- ❑ vastavalt kujutise mahalugemine toimub nihkeregistri põhimõttel
- ❑ kogu signaalitöötlus (võimendamine, digiteerimine) toimub sensori sees, vältimaks täiendava elektroonse müra lisandumist
- ❑ peamised müra allikad: termiline müra ja väljalugemismüra
- ❑ termilisest mürast vabastab sensori piisav jahutamine (näiteks  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- ❑ väljalugemismüra ( $\sim 5$  elektroni) vabastab elektronvõimendus enne digitaliseerimist (näiteks 1 fotoelektronist tekib  $\sim 1000$  elektroni, mis on kindlalt suurem väljalugemismüra)



# LISA

Järgnevad slaidid on ette nähtud lisamaterjalina, millele on hüperlingitud mõningatel eelnevatel põhislaididel.

# kiirguse neeldumisseaduse tuletamine



$$nd = x$$



$$n = x/d$$



$$I = I_0 \cdot 10^{-x/d}$$

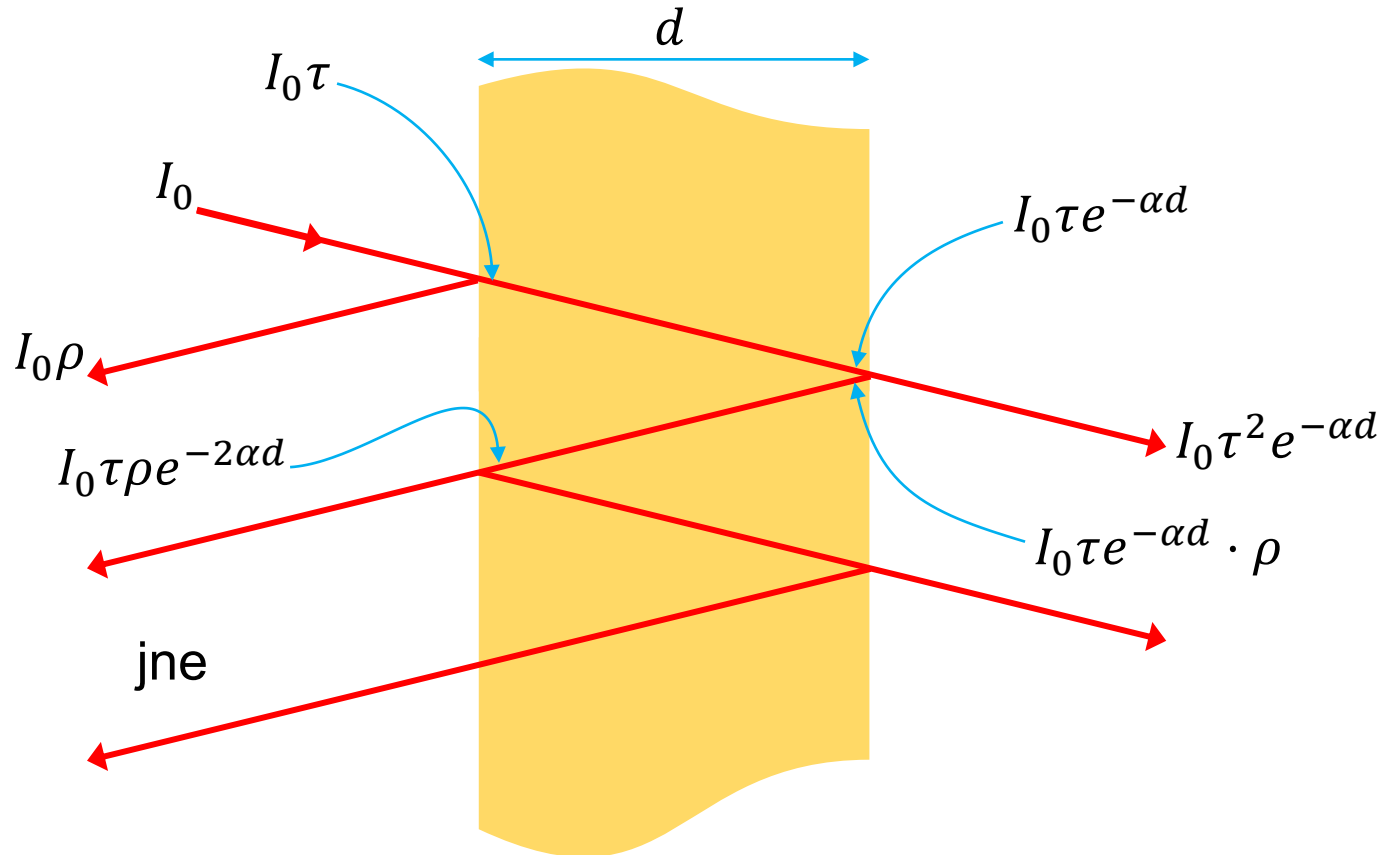


$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

# peegeldumine, läbipaistvus, neeldumine



üksiku pinna peegeldustegur  $\rho = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ , läbivustegur  $\tau = 1 - \rho$



# õhukese kile paksuse hindamine

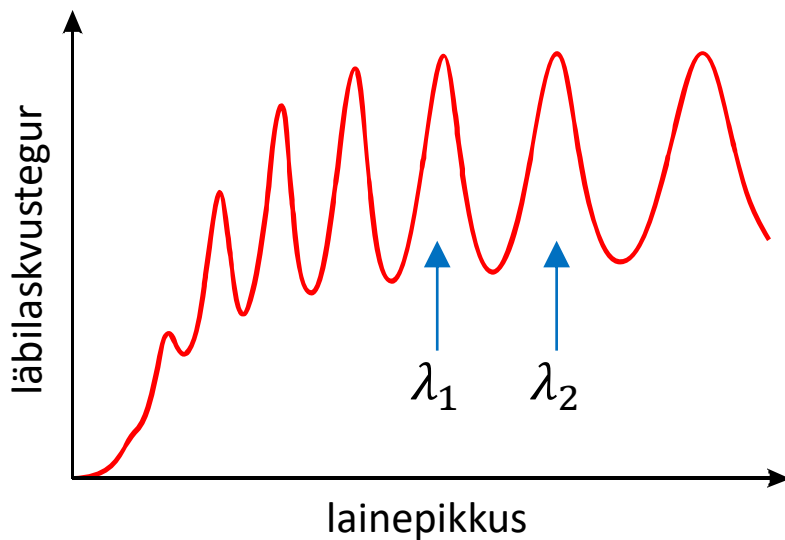


kile kahekordse optilise paksuse  $2nd$  sisse mahtuvate lainete arv peab erinema parajasti 1 võrra

$$\frac{2nd}{\lambda_1} - \frac{2nd}{\lambda_2} = 1$$



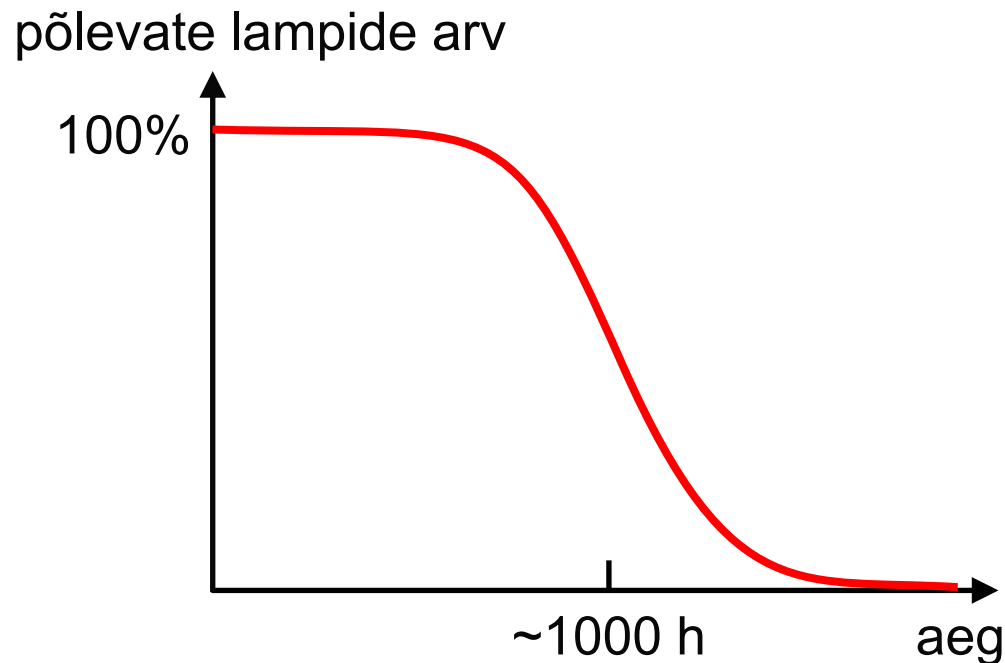
$$d = \frac{1}{2n} \cdot \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)^{-1}$$



# fluorestsentsi kustumise kineetika



võrdluseks: hõõglampide läbipõlemise statistika

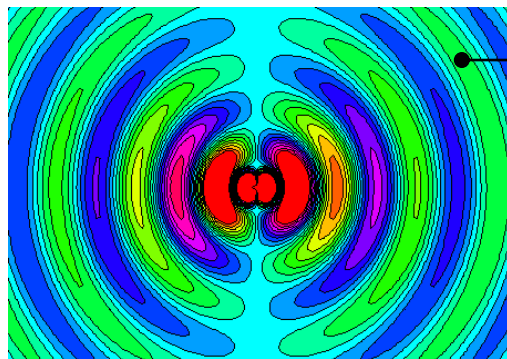


erinevalt kvantobjektidest makroskoopilised kehad aja möödudes kuluvad ja nende „läbipõlemise“ tõenäosus kasvab

# homogeense laienemise klassikaline analüüs



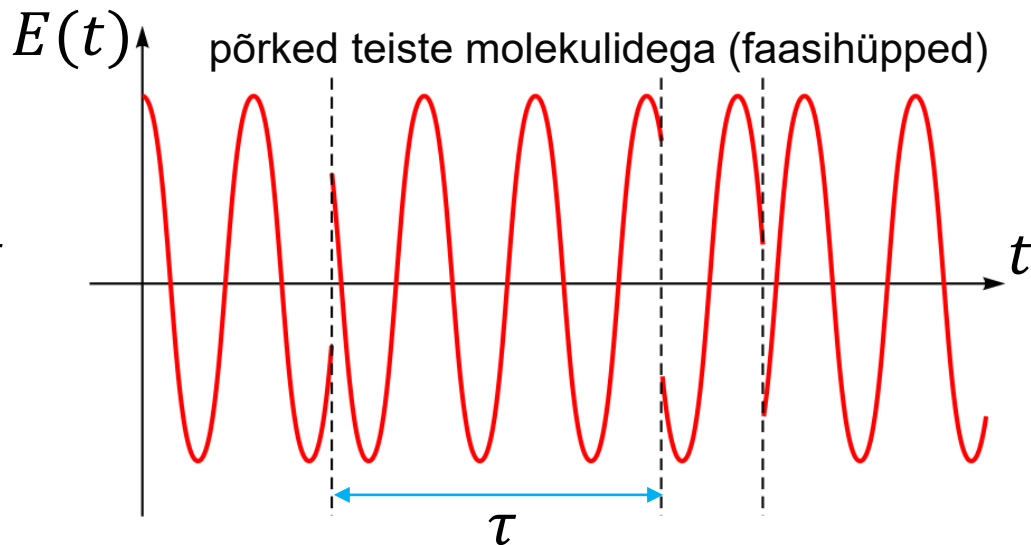
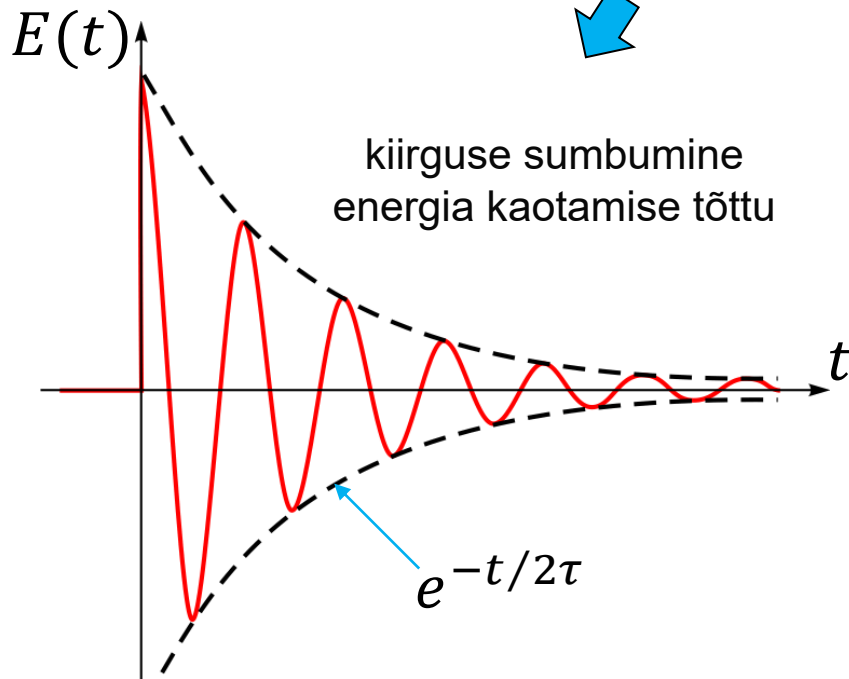
ergastatud molekuli  
kui ostsilleeriva  
dipooli kiirgus



$E(t)$

spektri annab Fourier' pööre:

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt$$



# aine koostise määramine IR-spektrist



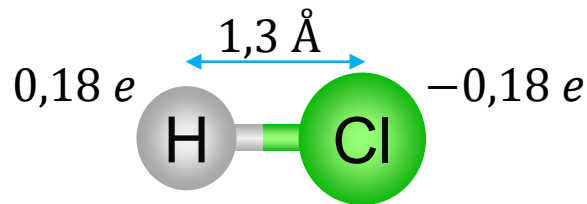
Kindlad võnkesagedused saab omistada vaid kindla geomeetriaga vaba molekuli kui terviku normaalvõnkumistele. Sellest hoolimata võib püüda rakendada valemit  $\Omega = \sqrt{k/\mu}$  piisavalt omaette võnkuvatele üksustele molekuli koosseisus. Näiteks:

C – O	1100 cm <sup>-1</sup>	C – Cl	800 cm <sup>-1</sup>
C = O	1700 cm <sup>-1</sup>	C – Br	550 cm <sup>-1</sup>
C ≡ O	2150 cm <sup>-1</sup>	C – I	500 cm <sup>-1</sup>
	C – H	3000 cm <sup>-1</sup>	
	C – D	2100 cm <sup>-1</sup>	

# dipoolmoment



**Dipoolmoment**  $p$  iseloomustab elektrilist polariseeritust süsteemis, kus positiivsete ja negatiivsete elektrilaengute ruumiline paiknemine on ebavõrdne (kuigi süsteem tervikuna on elektroneutraalne). Teatud optiliste protsesside puhul (nt kiirguse neeldumine) molekuli dipoolmomendi olemasolu või muutumine karakteriseerib selle protsessi tõenäosust.



näiteks HCl molekulis kloor on vesinikuga võrreldes suurema elektronegatiivsusega ja haarab endale täiendava negatiivse elektrilaengu

üldine definitsioonvalem  
(summa üle kõikide  
punktlaengute)

$$\mathbf{p} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$$

meie näites  $q_1 = 0,18 e$ ,  $q_2 = -0,18 e$ ,  
 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = 1,3 \text{ Å}$ , seega

$$p = 0,18 e \times 1,3 \text{ Å} = 0,23 e\text{Å}$$



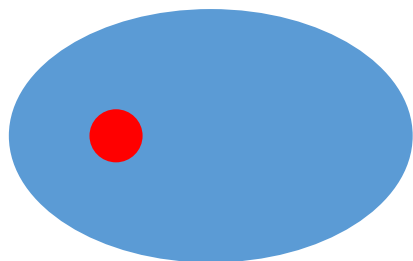
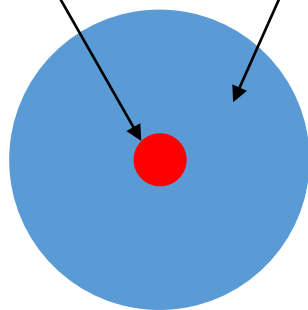
# polariseeritavus



**Polariseeritavus**  $\alpha$  iseloomustab seda, kui kergesti on võimalik elektrilaengute süsteemi (nt aatomit või molekuli) deformeerida välise elektrivälja abil.

Deformatsiooni tulemusena indutseeritakse (täiendav) **dipoolmoment**  $p$ . Teatud optiliste protsesside puhul (nt Rayleigh või Raman-hajumine) polariseeritavuse olemasolu või muutumine karakteriseerib selle protsessi tõenäosust.

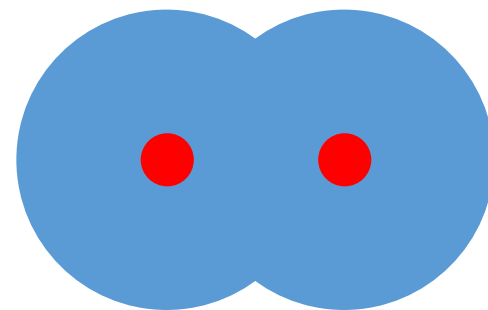
aatomituum      elektronkate



$$E = 0$$
$$p = 0$$

$$E \neq 0$$
$$p = \alpha E$$

$R$

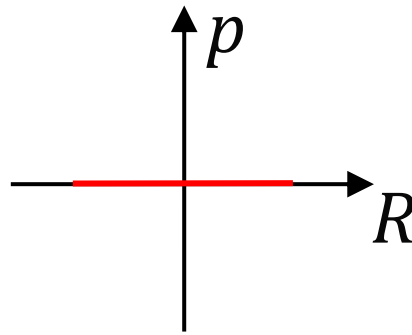
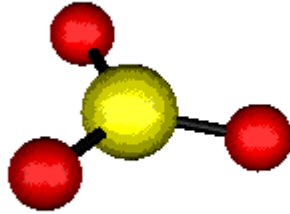


molekulis  $\alpha$  sõltub aatomite (hetkelisest) vahekaugusest

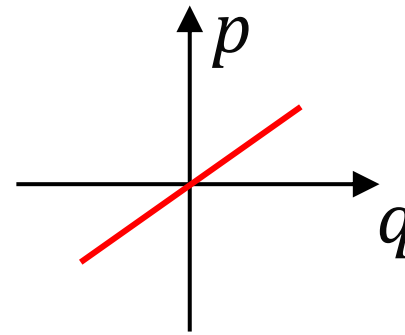
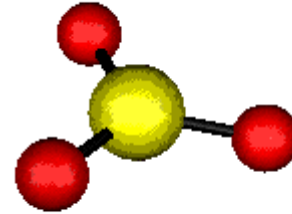
[dipoolmoment](#)

[valikureeglid](#)

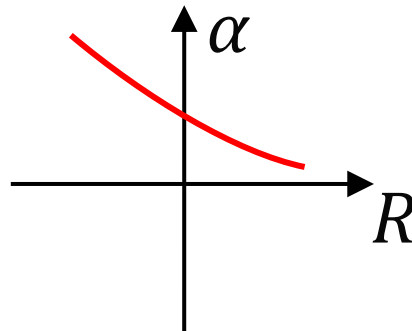
# valikureeglid võnkeüleminekutele (näited)



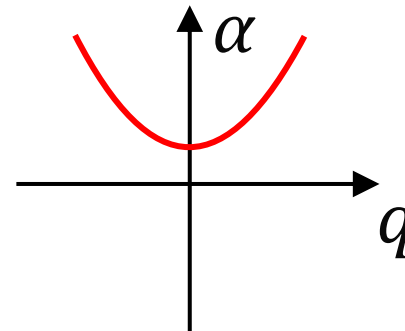
neeldumises  
passiivne



neeldumises  
aktiivne



Ramanis  
aktiivne



Ramanis  
passiivne

# elektrijuhtivuse seos tsoonistruktuuriga

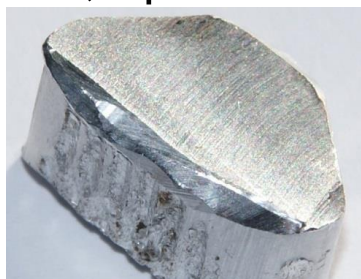


elektrijuhid

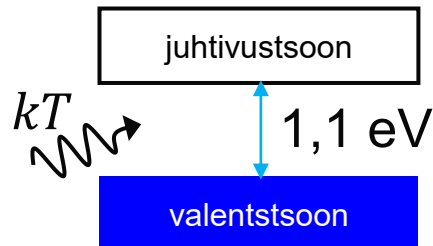


Al

$2,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

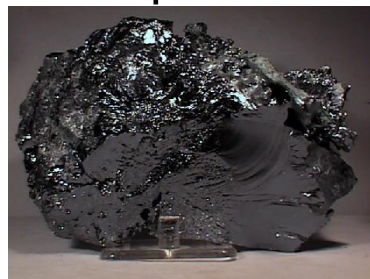


pooljuht

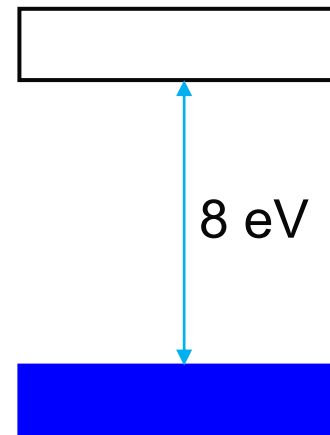


Si

$\sim 10^{10} \mu\Omega \cdot \text{cm}$



isolaator

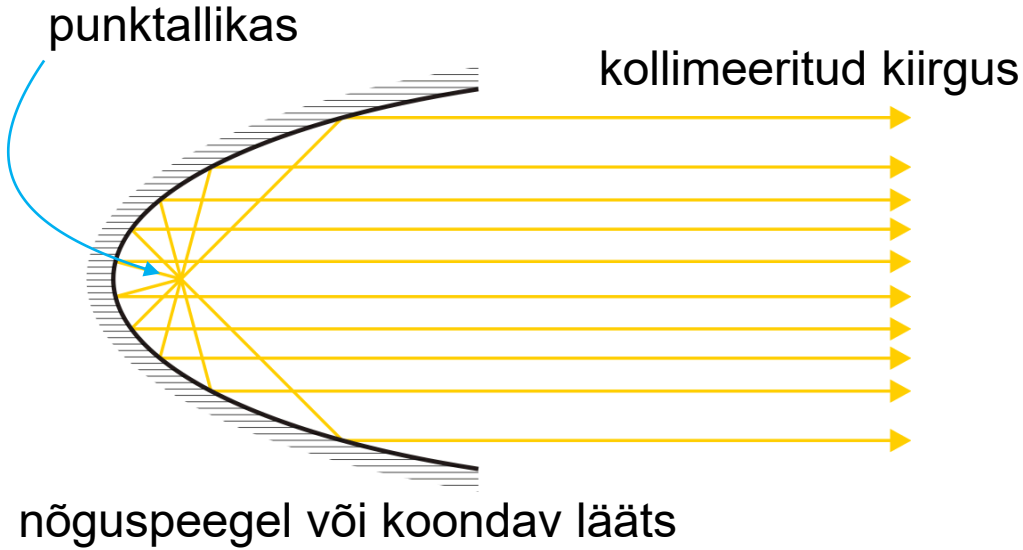


SiO<sub>2</sub>

$> 10^{20} \mu\Omega \cdot \text{cm}$



# punktallikas ↔ kollimeeritud kiirgus



pindallikas  
(tavavalgusti)



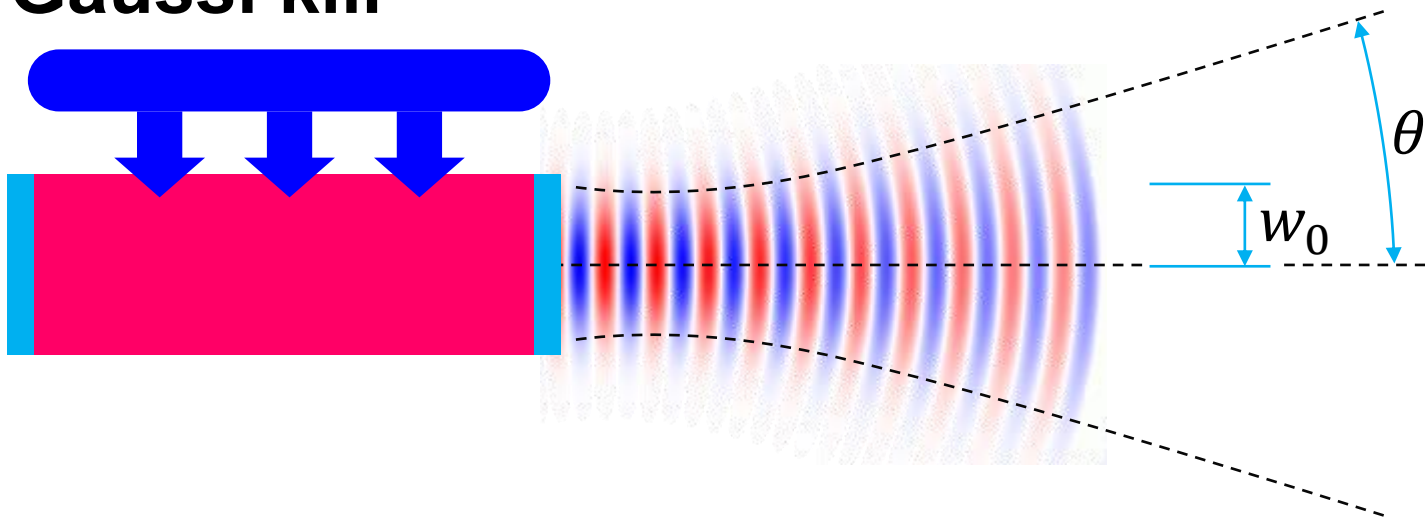
punktallikas  
(Xe-lamp)



kollimeeritud  
allikas (laser)



# Gaussi kiir

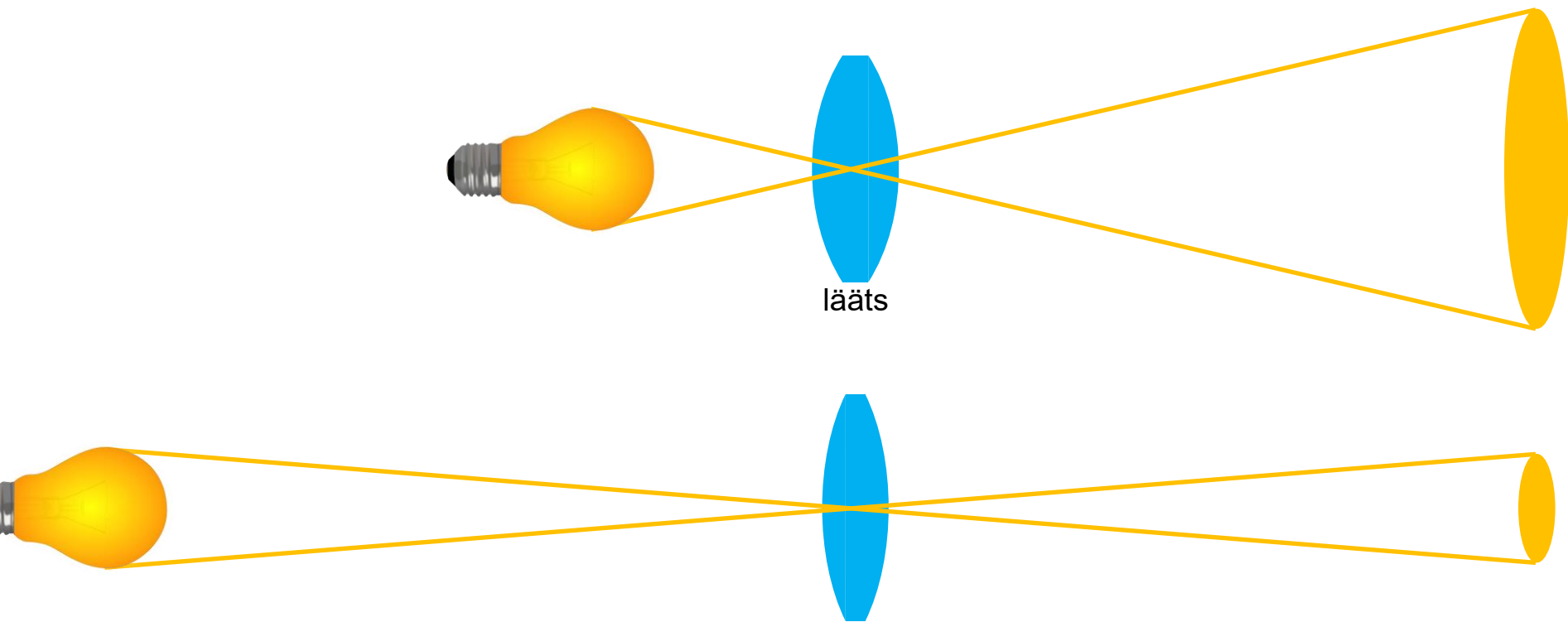


- kiiritustiheduse profiil kiire suvalises ristlõikes  
$$I(r) \propto e^{-2r^2/w^2}$$
- kusagil laseri lähedal või sees kiire karakterne raadius  $w$  saavutab minimaalse väärtuse  $w_0$
- difraktsiooni tõttu kiir valgub laiali seda kiiremini, mida peenem ta on, lahknevusnurk  $\theta = \lambda/(\pi w_0)$

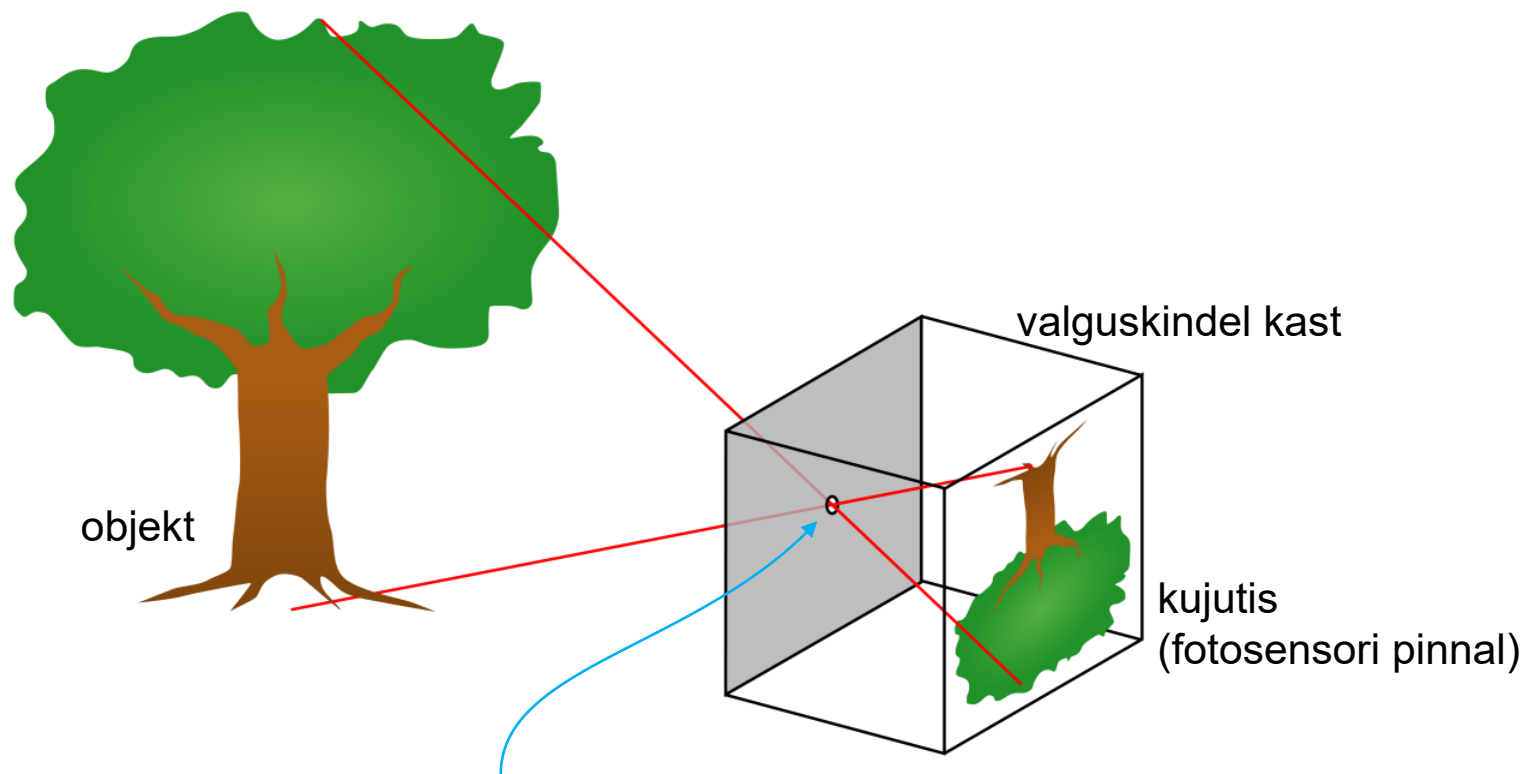
# kiirguse fokuseerimine



erinevalt hea ruumilise koherentsusega valgusallikast (laser või punktvalgusallikas) tavalise pindvalgusallika kiirguse saab peeneks täpiks koondada vaid selle hinnaga, et enamus valgust läheb kaotsi (või tuleb fookuskaugus teha väga väikeseks)

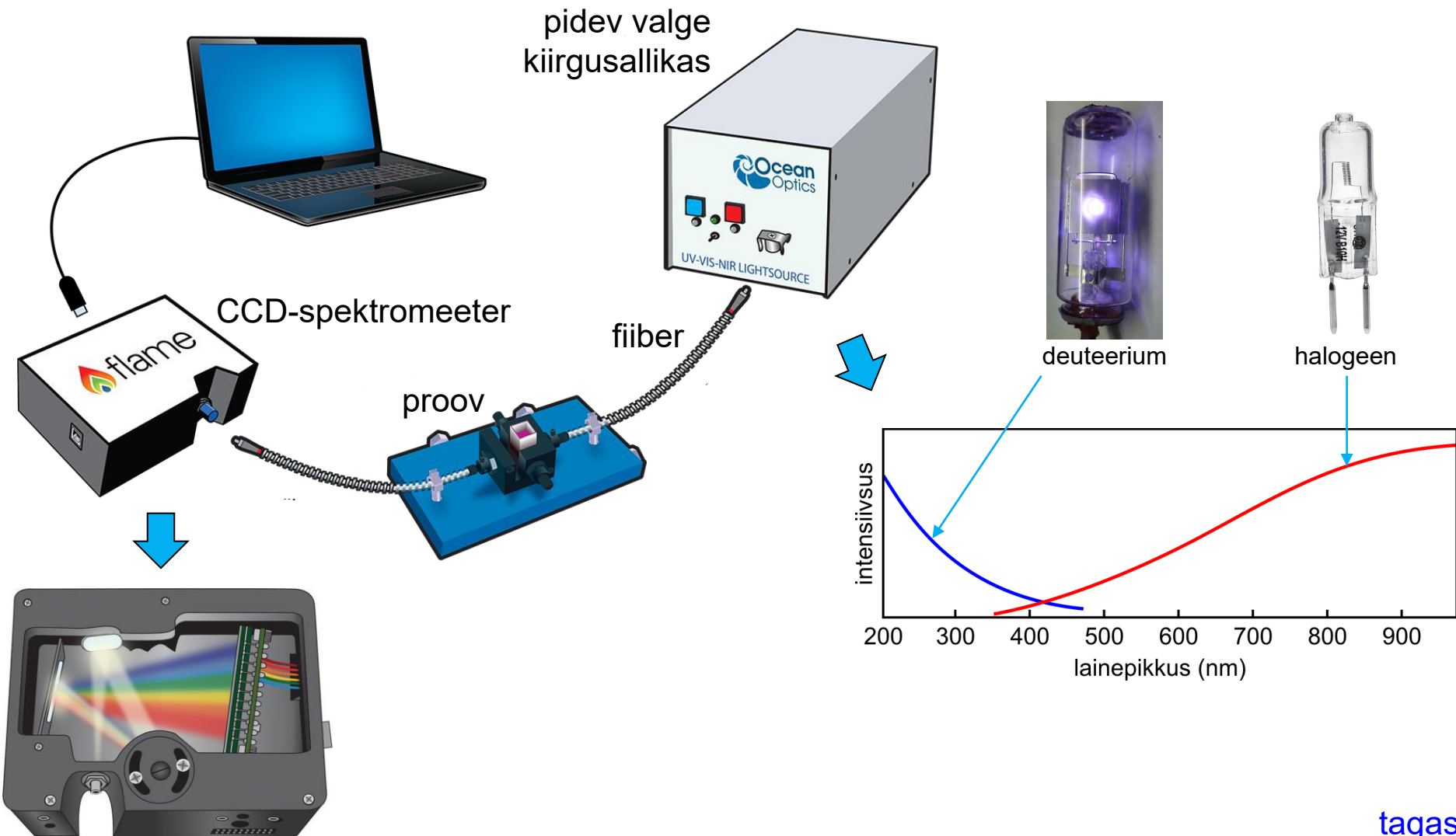


# nööpnõelakaamera



Kui auk on hästi väike, saab enam-vähem terava kujutise ka ilma fokuseerivat läätsed kasutamata. Aga eksponeerida tuleb kaua, sest valgust on väga vähe.

# ühekiireline, ravisensoriga spektrofotomeeter





# üldotstarbeline modulaarne spektrofluorimeeter



Edinburgh Instruments FLP920

