

Tartu Ülikool
Füüsika Instituut

Valter Kiisk

SPEKTROSKOOPIA ALUSED

Loengukonspekt kursustele LOFY.02.019 ja LOFY.01.024

Viimati täiendatud: 25. juuni 2013. a.

SISUKORD

1 Sissejuhatus	4	5 Luminestsents	46
1.1 Spektroskoopia olemus	4	5.1 Luminestsentsi olemus. Luminestsentsi ja soojuskiirguse vahetamine	46
1.2 Spektroskoopia rakendused	4	5.2 Järelhelenduse kustumine	48
2 Elektromagnetkiirgus	7	5.3 Fotoluminestsents	50
2.1 Elektromagnetkiirguse klassikaline teooria	8	5.4 Luminestsentsi intensiivsuse ja eluea temperatuurisõltuvus	53
2.2 Kiirguse kvantteooria	13	5.5 Luminestsentsi mõõtmine	53
2.3 Spektraalmuutujad	17	6 Vönkespektroskoopia	55
2.4 Elektromagnetlainete skaala	17	6.1 Infrapunaspetspektroskoopia	55
2.5 Kiirguse spekter	19	6.2 Kombinatsioonhajumine	60
3 Aatomispektroskoopia	22	6.3 Raman- vs infrapunaspetspektroskoopia	65
3.1 Kvantmehaanika alused	22	7 Kristalliliste ainete optilised omadused	66
3.2 Osake potentsiaaliaugus	24	7.1 Sissejuhatus	66
3.3 Ühe-elektronilised (vesinikusarnased) aatomid	25	7.2 Kristalli tsooniteooria	67
3.4 Mitme-elektronilised aatomid	31	7.3 Elektrijuhtivus vs tsoonistruktuur	68
3.5 Spektrijoonte intensiivsused	35	7.4 Kvaasiosakesed	69
3.6 Aatomispektroskoopia eksperimentaalsest teostusest	40	7.5 Eksitonid	69
4 Kiirguse neeldumine ja hajumine aines	40	7.6 Pooljuhtide ja dielektrikute neeldumisspektrite üldised iseärasused. Fundamentaalneeldumisserv.	70
4.1 Valguse levimise mehhanism homogeenises materiaalses keskkonnas	40	7.7 Tsoonistruktuur ja selle avaldumine neeldumisspektris	71
4.2 Neeldumiskoefitsient. Bouguer'-Lamberti seadus.	41	7.8 Fundamentaalneeldumisserva kuju	73
4.3 Neeldumisristlõige. Beeri seadus.	42	8 Spektrijoonte kuju ja laius	73
4.4 Läbilaskvus ja optiline tihedus	43	8.1 Spektrijoone karakteristikud	73
4.5 Valguse hajumine	44	8.2 Spektrijoonte laienemise mehhanismid	75
4.6 Neeldumise mõõtmine	46		

8.3	Spektri mittehomogeenne laienemine tahkises ja selle rakendused	78	13.3	Müra	105
8.4	Voigti kontuur	80	13.4	Vaakumfotoelement. Fotoelektronkordisti. Mikroanalplaat. . .	107
9	Optilise spektroskoopia aparatuur	81	13.5	Fotodiod	109
10	Kiirgusallikad	81	13.6	CCD sensor	109
10.1	Kiirgusallikate liigitus ja spektroskoopiline otstarve	81	Eestikeelne kirjandus		110
10.2	Hõõgkehad	82	Inglisekeelne kirjandus		111
10.3	Gaaslahenduslambid	84	Interneti viidad		111
10.4	Valgusdiodid	86	Lisad		113
10.5	Sünkrotron	88	A Maxwelli võrrandid		113
11	Laserid	90	A.1	Maxwelli võrrandid integraalsel kujul	113
11.1	Stimuleeritud kiirgus, pöördhõive ja valguse võimendamine	90	A.2	Maxwelli võrrandid diferentsiaalsel kujul	113
11.2	Laseri tööpõhimõte	91	A.3	Näide Maxwelli võrrandite rakendamisest: tasalaine	114
11.3	Laserikiirguse omadused	91	B Kaootilise kiirguse kirjeldamine		115
11.4	Laserite tüübid	92	C Termoluminestsents		116
11.5	Impulsslaserid	94	D Spektrijoone profiili arvutamine		117
12	Spektraalriistad	95	D.1	Loomulik laius	117
12.1	Spektraalseadmete otstarve, tööpõhimõte ja liigitus	95	D.2	Põrkelaienemine	117
12.2	Spektraalriista põhikarakteristikud	97	D.3	Doppleri laienemine	118
12.3	Difraktsioonvõre spektraalseadmes	99	E Kaheaatomilise ühikrakuga lineaarse ahela võnkumised		119
12.4	Fourier' spektromeeter	101	F Plancki kiirgusseaduse tuletus		120
13	Kiirguse vastuvõtjad	104			
13.1	Detektorite liigitus	104			
13.2	Detektorite põhilised karakteristikud	105			

G	Einsteini koefitsientide teooria	121
H	Laser kui optiline generaator	123
I	Difraktsioonvõre dispersioon ja lahutusvõime	124

1 SISSEJUHATUS

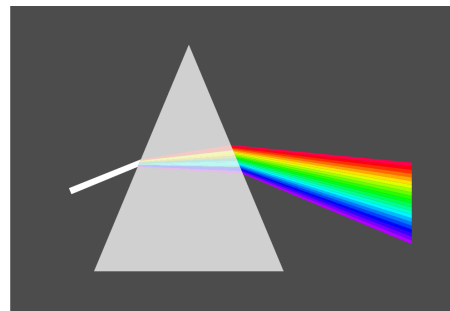
1.1 Spektroskoopia olemus

Spektroskoopia hõlmab üldiselt selliseid füüsikaharusid, mis käsitlevad kiirguse vastastikmõju ainega — kiirguse neeldumist, emissiooni ja hajumist. Antud kursuses on selleks kiirguseks *elektromagnetiline kiirgus*, veelgi täpsemalt *optiline kiirgus* (joon. 1.2).¹ Niisiis lihtsustatult võib väita, et kui optika uurib valgust, siis spektroskoopia uurib valguse abil ainet. See definitsioon pole siiski päris ammendav, sest ka kõik vaadeldavad optilised nähtused (kasvõi valguse murdumine) on seotud kiirguse ja aine vastastikmõjuga ning sõltuvad aine ehitusest. Täpsemalt öeldes uurib spektroskoopia optiliste nähtuste *spektraalkarakteristikat*. Nimelt mistahes kiirguse (olgu selleks siis elektromagnetiline kiirgus või ka mingite aineosakeste kiirgus) puhul esineb teatav spektraalne vabadusaste, mida sõltuvalt kontekstist nimetatakse kas *lainepikkuseks*, *sageduseks* või (osakeste puhul) *energiaks*. Seda saab kõige lihtsamini demonstreerida valguse korral (valgus on elektromagnetlainetus, mis on tajutav inimsilmaga). Valge valguskiire suunamisel läbi prisma võib veenduda, et see koosneb erineva värvusega komponentidest (joon. 1.1). Viimased eristuvadki üksteisest lainepikkuse poolest.² Seega spektroskoopia põhisisuks on selgitada optiliste nähtuste sõltuvust lainepikkusest; sellist sõltuvust nimetatakse antud nähtuse spektraalkarakteristikaks ehk *spektriiks*. Spektris leiduvad iseärasused on võimalik seostada aine ehitusega. Niisiis spektroskoopia analüüsib eelkõige niisugust kiirgust, mis on olnud interaktsioonis ainega ja mille spekter kannab infot aine kohta.

Optika ja spektroskoopiaga piirnev kolmas valdkond on *fotoonika*, mis keskendub optika tehnoloogilistele rakendustele (sh elektroonikalülituste optiliste analoogide väljatöötamisele). See hõlmab optiliste signaalide tekitamist, edastamist, võimendamist, töötlemist, detekteerimist, jne. Nii spektroskoopia

¹Sõna *spektroskoopia* on tuletatud ld. k. sõnast *spectrum* (kujutluspilt) ja kr. k. sõnast *skopeō* (vaatlen) tulenevalt sellest, et algselt tegeles spektroskoopia vaid nähtava valguse uurimisega.

²Siin ja edaspidi mainime sageli konkreetse mõttes vaid lainepikkust kuigi ekvivalent-selt võiks selle asemel kasutada ka sageduse või energia mõisteid.



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

piat kui ka fotoonikat võib vaadelda optikast lähtuvate kitsamate teadusharudena.

1.2 Spektroskoopia rakendused

1.2.1 Aine ehituse uurimine

Fundamentaalfüüsika seisukohalt on spektroskoopia põhiülesandeks spektraalkarakteristika seostamine aine ehitusega ja seeläbi teabe hankimine aine süvastruktuuri ning aines toimuvate elektroonsete ja vibroonsete protsesside kohta. Lihtsate atomaarsete või molekulaarsete süsteemide (hõre gaas) kiirgus- või neeldumisspektrid sisaldavad hulga eraldiseisvate (ehk diskreetsete) lainepikkustega komponente. Selliseid spektreid nimetatakse *joonspektriteks* kuna piluspektroskoobis paistab selline spekter koosnev üksikutest heledatest või tumedatest triipudest (joon. 1.3). Seevastu kondenseeritud keskkondi (tahkised, vedelikud, plasma) iseloomustab reeglina pidev spekter kuna sellised süsteemid koosnevad suurest arvust tugevasti interakteeruvatest osakestest ja nende spektraalkarakteristika iseloomustab vastastikmõjustuvate aatomite ansamblit tervikuna.

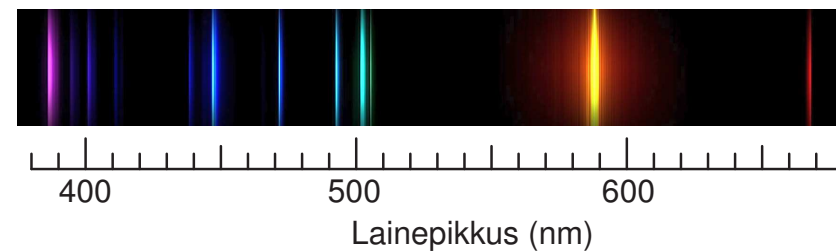
Joonspektrid edastavad kõige konkreetsemat informatsiooni uurimisobjekti kohta, sest sellistest spektritest saab kohe välja lugeda terve rea kvantitatiivseid karakteristikuid — spektrijoonte *lainepikkused*, *tugevused* ja *laiused*. Spektrijoonte lainepikkused võib seostada aineosakeste energeetilise oleku muutusega (sh aatomite võnkesagedustega molekulides ja kristallides). Sel-



Joonis 1.2: Lihtsad näited kiirguse ja aine vastasmõjust. (a) Valguse neeldumine annab kristallidele ja klaasidele iseloomuliku värvuse. (b) Kuigi valgus levib homogeenses keskkonnas sirgjooneliselt, on intensiivsed valguskiired hajumise tõttu nähtavad ka küljelt vaadates. (c) Paljud ained hakkavad ultraviolettkiirguse all iseloomuliku värvusega helenduma (luminesitseerima).

les mõttes võib öelda, et spektraalmõõtmisega sondeeritakse aine energetilist struktuuri. Spektrijoone tugevus väljendab vaadeldava optilise protsessi tõenäosust ja/või energiatasemete asustatust. Spektrijoone laius iseloomustab aga seda, kui täpselt on optilises protsessis osalevad energiatasemed määratletavad. Seda võib seostada näiteks aine korrastatusega.

Tüüpiliseks näiteks spektroskoopiast kui aine fundamentaalehituse uurimise meetodist on aatomispektroskoopia, mis on olnud aluseks aatomi ehituse mudelite püstitamisel (ja ühtlasi ka kvantmehaanika aluste rajamisel). Näiteks leiti, et vesinikuaatomi kõikide spektrijoonte lainepikkusi (λ) on võimalik



Joonis 1.3: Heeliumi kiirgusspekter nähtuna spektroskoobis.

kirjeldada lihtsa empiirilise valemiga

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

kus m, n on positiivsed täisarvud ja R_H on konstant. Oletades, et iga spektrijoone tekib elektroni siirdel ühelt energiatasemelt teisele, võib eelneva valemi põhjal järeldada, et vesinikuaatomi energiatasemed on arvutatavad valemiga

$$E = \frac{R_H}{n^2}.$$

Selliste energiatasemete päritolu seletamine oli üheks oluliseks kvantmehaanika proovikiviks. Ülisuure lahtusega spektraalmõõtmised on võimaldanud aatomite spektrites tuvastada isegi kvantelektrodünaamilisi efekte, mis on tingitud vaakumi fluktuatsioonidest (Lamb'i nihe).

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

1.2.2 Aine keemilise ja faasilise koostise määramine

Asjaolu, et aatomid, molekulid ja kristallid kiirgavad, neelavad ja hajutavad iseloomulikel lainepikkustel, võimaldab spektroskoopilisi meetodeid kasutada aine keemilise ja faasilise koostise määramiseks. Erinevus eelpoolmainitud aine ehituse uurimisest seisneb siin selles, et antud juhul pole eesmärgiks mitte aine süvastruktuuri fundamentaaluuringud vaid üldiselt hästi teadaolevate spektritega keemiliste elementide, nende ühendite või kristallifaaside olemasolu tuvastamine proovis kasutades rutiinseks tööks viimistletud meetodeid ja vahendeid. Põhiliselt keemia ja materjaliteaduse valdkonda kuuluvad spektroskoopilised meetodid, mille otseseks ülesandeks on aine kvalitatiivse või kvantitatiivse keemilise koostise kindlakstegemine, võib kokku võtta terminiga *analüütiline spektroskoopia* (tabel 1).

Tabel 1: Analüütilise spektroskoopia meetodid.

Meetod	Mille suhtes on selektiivne
Nähtav ja UV-spektroskoopia	Seotud aatomite valentselektronide energiatasemed molekulides ja kristallides
Aatomispektroskoopia	Vabade aatomite energiatasemed
Raman- ja infrapunaspetspektroskoopia	Molekulide, funktsionaalsete rühmade ja kristallifaaside karakterised võnkumised
Röntgen-spektroskoopia	Aatomi sisemiste elektronide energiatasemed
Raadio-spektroskoopia (TMR ja ESR)	Aatomituumade või elektronide spinnseisundid

Spektroskoopiliste analüüsimeetodite rakenduslikku väärtust avardab oluliselt asjaolu, et optilised mõõtmised (1) teostatakse distantsilt, (2) on sageli teostatavad lokaalselt, (3) on enamasti mittedestruktiivsed, (4) võivad olla väga selektiivsed uuritava aine sisalduse suhtes. Käsitleme neid aspekte veidi üksikasjalikumalt.

- Põhimõtteliselt kõik optilised mõõtmised teostatakse distantsilt (mittekontaktelt), kuivõrd info uurimisobjektilt toob kohale valgussignaal. Distantsilt info hankimise vajadus võib tuleneda sellest, et uurimisobjekt on liiga väike või liiga kaugel kontaktmõõtmiste teostamiseks või sellest, et uurimisobjektile ei pääse ligi või ka nt turvakaalutlustest (lõhkeainete detekteerimine vms). Kõige paremaks näiteks distantsmõõtmiste kohta on ilmselt astrofüüsika, kus spektroskoopia ongi põhiline meetod info hankimiseks taevakehade kohta (muuseas, selliste keemiliste elementide nagu heeliumi, tseesiumi ja rubiidiumi olemasolu järeldati esmakordselt 19. sajandil Päikese spektrit uurides).
- Ruumiliselt lokaalsete optiliste mõõtmiste teostamine tähendab seda, et signaali detekteeritakse vaid kindlast ruumipunktist (mikroskoobi vahendusel) või kindlast ruumisruunast (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 (mikroskoobi ruumiline lahutusvõime on üldiselt kasutatava kiirguse lainepikkuse suurusjärgus).
- Mõningad analüüsimeetodid (nt Raman-hajumine ja luminesents) on mittedestruktiivsed, st katseobjekt ei hävine ega kahjustu mõõtmiste käigus. See võib hädatarvilik olla nt kunstiteoste jm väärtuslike ajalooliste objektide analüüsil ning samuti elusorganismide uurimisel.
- Mitmete spektroskoopiameetodite korral võib saavutada suure tundlikkuse ja selektiivsuse tänu sellele, et spektrihood on hästi kitsad ja nende lainepikkusi (või vähemalt nihkeid) on võimalik registreerida äärmiselt suure täpsusega (üldotstarbeliste spektraalriistadega saab lainepikkust 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 reaalses häirimata vaadeldava protsessi kulgu. Bioloogias ja meditsiinis võimaldavad need eelised kasutada optilisi mõõtmisi elusobjekti uurimisel (*in*

vivo).

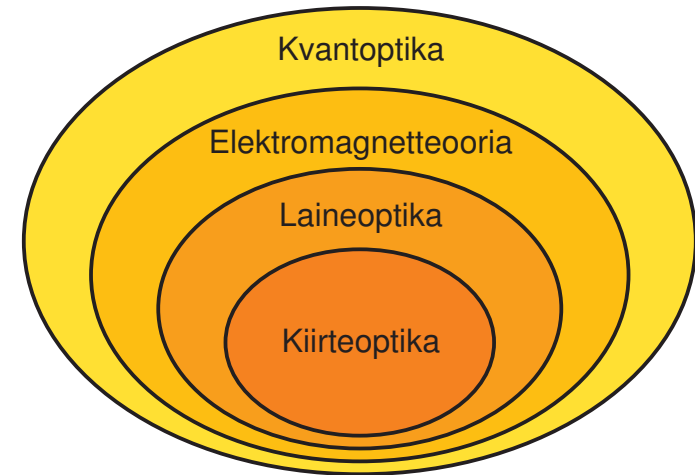
1.2.3 Sensoorika

Aine optilised omadused (sh nende spektraalkarakteristika) võivad osutada tundlikuks temperatuuri, rõhu, elektri- ja magnetvälja tugevuse või isegi ümbruskonna 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 vahetused) sõltub ümbruse temperatuurist, samas rõhk ja elektriväli võivad esile kutsuda spektrijoonte nihkumise või lõhenemise. Doppleri efekti vahendusel kajastab spekter isegi kiirgava objekti kui terviku liikumist (taevakehade kiiruse määramine astronoomias jms). Mõned nimetatud efektidest tulevad selgelt esile vaid juhul kui spektraalkarakteristikas leiduvad piisavalt kitsad spektrijooned, mille muutuseid on võimalik suure täpsusega registreerida.

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

2 ELEKTROMAGNETKIIRGUS

Optika ajaloolise arengu käigus on püstitatud terve rida üha täpsemaid mudeleid valguse olemuse kirjeldamiseks ja optiliste nähtuste seletamiseks. Valguse käitumise lihtsaima kirjelduse annab *kiirteoptika* ehk *geomeetiline optika*. Kuigi see lubab suure täpsusega modelleerida valguskimpude kõige tavalisemaid omadusi (sirgjooneline levimine, peegeldumine, murdumine), ei anna see sisuliselt mitte mingit selgitust valguse olemuse kohta. Keerukuselt järgmine käsitlus, *laineoptika*, annab mõista, et valgus on laineprotsess ja võimaldab selgitada ka difraktsiooni- ja interferentsinähtusi (st valguse



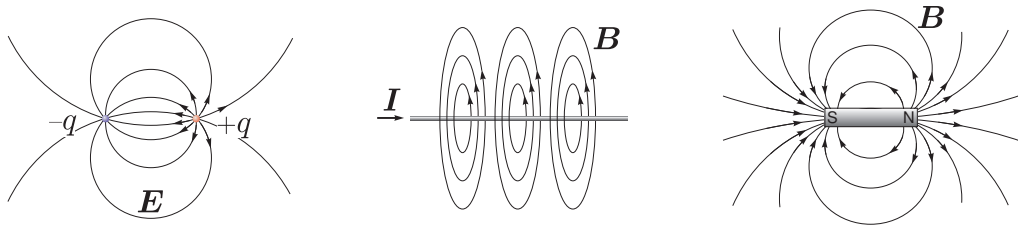
Joonis 2.1: Valguse olemust käsitlevate teooriate vahekord.

paindumine geomeetrilise varju piirkonda ja valgusväljade võime üksteist tugevdada või kustutada) ning polarisatsiooni olemasolu (ristlainetus). Valguse *elektromagnetteooria* konkretiseerib laineoptika seisukohti käsitledes valgust elektromagnetilise välja lainetusena. See võimaldab kirjeldada küllalt suure täpsusega valguse interaktsiooni ainega (sellised mõisted nagu neeldumine, dispersioon, kaksikmurdvus, mittelineaarne optika jms). Need kolm lähenevust moodustavad *klassikalise optika*. Lõpuks, *kvantoptika* seletab ka valguse korpuskulaarseid aspekte (fotoefekt, Comptoni hajumine jms). Iga järgnev teooria hõlmab endas piirjuhuna ka eelneva (joon. 2.1). Näiteks laineoptika põhjendab ära geomeetrilise optika seadused (mille seletamiseks kiirteoptika raames tuli postuleerida Fermat' printsiip: 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 teooria

2.1.1 Elektromagnetlainete olemus

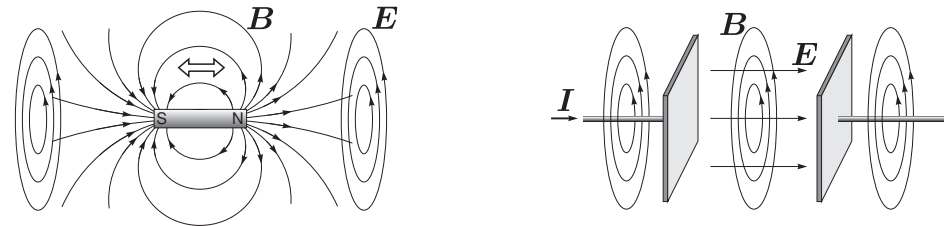
Koolikursusest on teada, et mõningatel elementaarosakestel (nt elektronid ja protonid) esineb teatav omadus, mida nimetatakse *elektrilaenguks*. See avaldub nn *elektromagnetilise vastastikmõju* olemasolus selliste osakeste vahel. Nii nagu muudegi füüsikaliste interaktsioonide korral (nt gravitatsioon), ei toimi ka elektromagnetiline vastastikmõju hetkeliselt, vaid levib märgatava viivisega pikkade vahemaade taha. Seda saab selgitada tuues sisse *välja* mõiste, mis vahendab interaktsiooni osakeste vahel. Üksteise suhtes liikumatute laetud osakeste vahel mõjub *elektrostaatiline jõud* ja öeldakse, et laetud osake tekitab ümbritsevas ruumis *elektrivälja*, mis avaldab toimet teistele sellesse välja asetatud laetud osakestele (joon. 2.2). Elektrivälja tugevus E kui füüsikaline suurus näitab jõudu, millega väli mõjutab ühikulise suurusega elektrilaengut antud ruumipunktis (E on niisiis vektor, mida iseloomustab suurus ja suund). Üksteise suhtes liikuvate laetud osakeste vahel mõjuvad lisaks elektrilistele jõududele veel magnetilised jõud, mida kirjeldatakse *magnetvälja* mõiste sissetoomise teel. Makroskoopiliselt avaldub magnetiline interaktsioon nt elektrivooluga juhtide vahel (elektromootor), samuti tekitavad magnetvälja püsिमagnetid. 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 püsिमagnetite ümbruses.

Staatilisel juhul on elektri- ja magnetväli üksteisega seostamata, seega elekt-

rostaatikat 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 magnetväli indutseerib omakorda elektrivälja (joon. 2.3). Samuti E ja B sõltuvad sellest, millises taustsüsteemis neid vaadelda (mõõta). 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 ülejäänud ruumi. Selline väli kujutab endast teatavat materiarvormi, st ta kannab energiat ja impulssi.



Joonis 2.3: Näide elektromagnetilisest induktsioonist: püsिमagnetite teljesihilisel võngutamisel tekib pooluste juures elektrivälja. Kondensaatori laadimisel tekitab muutuv elektrivälja kondensaatori plaatide vahel aga magnetvälja.

Klassikalise elektrodünaamika aluseadused 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 magnetväli transformeeruvad üksteiseks. Kui laengute ja voolude paigutus ruumis (ja selle muutumine ajas) on etteantud, siis Maxwelli võrrandite lahendiks on elektromagnetvälja ajaline ja ruumiline käitumine, $E(\mathbf{r}, t)$ ja $B(\mathbf{r}, t)$. Ülevaade Maxwelli võrranditest on toodud lisas A (nendest arusaamine väljub käesoleva kursuse raamest).

On teada, et igasugused lineaarsed laine protsessid (nagu heli levimine aines, häirituse levimine pinguletõmmatud nõoris 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:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial z^2} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0.$$

Siin ε_0, μ_0 on konstandid, mis on tingitud SI ühikute süsteemi kasutamisest: $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m. ε_0 määratakse eksperimendist. Seega Maxwelli võrrandid ennustavad elektromagnetiliste lainete olemasolu, kusjuures võrdlus üldise lainevõrrandiga 2.1 näitab, et need lained peavad levima vabas ruumis kiirusega

$$c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \approx 2,998 \times 10^8 \text{ m/s},$$

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 Tasalaine

Elektromagnetlaine ei saa olla statsionaarne (lainevõrrandi ainus statsionaarne lahend on $\mathbf{E} \equiv 0, \mathbf{B} \equiv 0$). Lihtsaimat tüüpi elektromagnetlained on sellised, kus väljatugevus muutub ainult ühes sihis (nt z -telje sihis):

$$\mathbf{E}(z, t) = f(z \pm ct), \quad \mathbf{B}(z, t) = f(z \pm ct),$$

kus f on meelevaldne funktsioon. Selle laine frondiks on z -teljega ristuv tasapind (määratud tingimusega $z \pm ct = \text{Const}$), seepärast nimetatakse sellist lainet **tasalaineks**. Laine frondi liikumisevõrrand on niisiis $z = \pm ct + \text{Const}$, nii et laine liigub edasi tõepoolest valguse kiirusega c (sõltuvalt märgi valikust kas z -telje positiivses või negatiivses suunas). Edaspidi konkreetsuse huvides eeldame, et laine levib z -telje positiivses suunas.

Fundamentaalse tähtsusega on **harmoniline tasalaine**:

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 \cos k(z - ct), \quad \mathbf{B}(z, t) = \mathbf{B}_0 \cos k(z - ct),$$

kus k on vabalt valitav konstant, mis määrab ostsillatsioonide sageduse. Seda nimetatakse **lainearvuks**. Selline tasalaine on monokromaatilise kiirguse mudel. Meelevaldne laine on vaadeldav kui harmooniliste tasalainete superpositsioon (ehk siis meelevaldse spektriga kiirgus on vaadeldav kui monokromaatsete komponentide summa). Selle küsimusega tegeleb **harmoniline e. Fourier' analüüs**.

Tähistame $ck = \omega$, siis

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

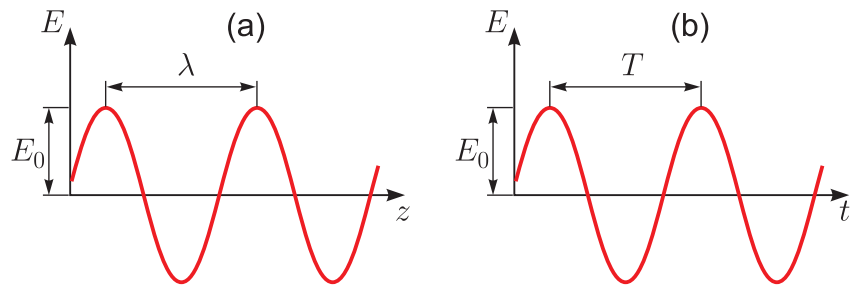
Sellises esituses on ilmne, et väljatugevus ostsilleerib siinuseliselt nii ajas kui ka ruumis (joon. 2.4). Ruumilise korduvuse perioodi λ nimetatakse **lainepikkuseks**, ajalist perioodi T aga **võnkeperioodiks**. Arvestades et üks täisvõnge vastab faasimuutusele 2π radiaani, võime harmoonilise tasalaine esitada ka alternatiivsel kujul nimetatud perioodide kaudu:

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

Siit 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 $\nu = 1/T$ nimetatakse **võnkesageduseks**. Analoogiliselt võib defineerida ruumilise sageduse $\bar{\nu} = 1/\lambda$, mis näitab seda, mitu täislainet mahub pikkusühiku sisse. Seda suurust nimetatakse **spektroskoopiliseks lainearvuks**. Ilmselt $\omega = 2\pi\nu$ ja $k = 2\pi\bar{\nu}$. Suurust ω nimetatakse **ringageduseks**, sest ta väljendab faasinurga muutumise kiirust (üks täisvõnge vastab faasinihkele 2π radiaani). ω ja k on mõneti fundamentaalsemad suurused kui ν ja $\bar{\nu}$ ning teoreetilistes käsitlustes rohkem levinud.

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:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad (2.2)$$



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

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

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

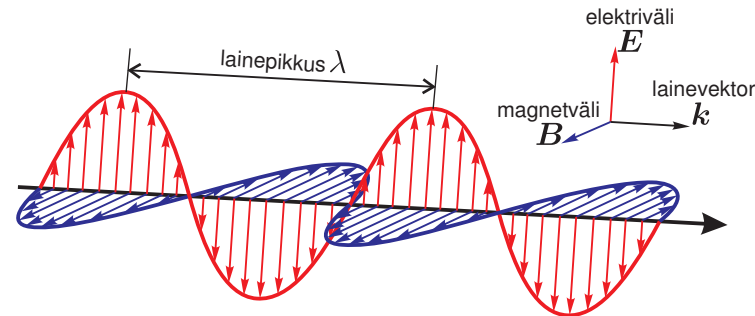
Analüütilisest geometriast on teada, et viimane võrrand määrab tasapinna, mis on risti vektoriga \mathbf{k} .

Kõik loetletud suurused on seotud laine levimise kiirusega c :

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

Tõepoolest, vahemaa λ kaetakse ühe võnkeperioodi jooksul. Teisipidi, sekundis läbitakse ν korda teepikkus λ ehk kokku $\nu\lambda$.

Lisaks lainevõrranditele peab igasugune elektromagnetlaine rahuldama ka algseid Maxwelli võrrandeid (millest lainevõrrandid on tuletatud). Osutub (vt lisa A), et Maxwelli võrrandid seavad täiendavad kitsendused vektorite \mathbf{E} , \mathbf{B} ja \mathbf{k} vahekorrale: vektorid \mathbf{E} , \mathbf{B} ja \mathbf{k} peavad olema omavahel risti (ristlaineitus) ning \mathbf{E} ja \mathbf{B} võnguvad samas faasis ning nende moodulid on seotud valemiga $B = E/c$. Niisiis lainepilt näeb kokkuvõttes välja selline nagu kujutatud joonisel 2.5.



Joonis 2.5: Elektri- ja magnetvälja võnkumine tasalaines.

2.1.3 Polarisatsioon

Kindlas suunas ja kindla sagedusega (\mathbf{k} , ω fikseeritud) ristlaineril on kaks vabadusastet: võnkeamplituudi ja võnkumise suuna (nt elektrivекtori võnketasandi) valik. Seni vaadeldud juhul oli tegu *lineaarselt polariseeritud* lainega, st elektrivälja vektor võnkus kogu aeg samas tasapinnas. Üldisemat juhtu võime kirjeldada vaadeldes kahe tasalaine superpositsiooni, kus elektrivекtori võnketasandid on üksteisega risti. Vaatleme lihtsuse mõttes z -telje suunas levivat lainet:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{0x} \cos(kz - \omega t) + \mathbf{E}_{0y} \cos(kz - \omega t + \phi), \quad (2.3)$$

kus $\mathbf{E}_{0x} \perp \mathbf{E}_{0y}$. Amplituudide suhte E_{0x}/E_{0y} ja faasinihke ϕ valikuga on võimalik realiseerida rida erinevaid polarisatsiooniseisundeid. Kui faasinihke $\phi = 0$, on tegemist lineaarselt polariseeritud lainega, mille võnketasand asetseb mõnesuguse nurga all koordinaattelgedega (nurk määratud E_{0x} ja E_{0y} suhtega); kui $\phi = \pm\pi/2$ ja $|E_{0x}| = |E_{0y}| = E_0$, on tegu *ringpolariseeritud* lainega (elektrivекtor konstantse mooduliga E_0 pöörleb sagedusega ω). Üldisel juhul võib näidata, et pöörleva elektrivекtori lõpp-punkt kirjeldab ellipsi; sellist lainet nimetatakse *elliptiliselt polariseerituks*.

Lisaks valemitega 2.3 kirjeldatud lainetele on võimalik ka polariseerimata e. loomulik laine, kus elektrivекtori suund ja suurus muutub kaootiliselt. Osutub, et koos polariseerimata kiirusega eksisteerib kokku seitse erinevat polarisatsiooniseisundit: 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 mehhanismidele, nagu dikroism (erinevate polarisatsioonikomponentide erinev neeldumine aines), hajumine, peegeldumine (Brewsteri nurga lähedal) või kaksikmurdvus. Polarisaatorit, mille ülesandeks on kiirguse polarisatsiooni analüüsimine, 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 2.3). Näiteks veerandlaineplaadiga ($\Delta\phi = \pi/2$) saab muuta lineaarselt polariseeritud valguse ringpolariseerituks (ja vastupidi). Eksisteerib protseduur, mis võimaldab analüsaatori ja veerandlaineplaadi abil täielikult kindlaks teha monokromaatse kiirguse suvalise polarisatsiooniseisundi [7].

Polariseeritud kiirguse detailseks kirjeldamiseks eksisteerib mitmeid võimalusi. Me piirdume siinkohal vaid kõige lihtsama karakteristiku mainimisega, milleks on *polarisatsiooniasete*

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

kus I_{\max} , I_{\min} tähistavad analüsaatorit läbinud kiirguse maksimaalset ja minimaalset intensiivsust, mis saavutatakse analüsaatori polarisatsioonitasandi pööramisele. Lineaarselt polariseeritud kiirguse jaoks $p = 1$, loomuliku ja ringpolariseeritud kiirguse jaoks $p = 0$ jne.

2.1.4 Kiiritustihedus. Valguse rõhk ja pöördemoment.

Elektromagnetväli kannab *energiat*. Elektrodünaamikas näidatakse, et energiavoo tihedus e. *kiiritustihedus* (so energia, mis kandub ajaühikus läbi laine levimise suunaga risti asetatud ühikpinna) on antud *Poyntingi vektoriga*:

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

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

$$S = \frac{1}{\mu_0} EB = \frac{1}{c\mu_0} E^2 = \frac{1}{c\mu_0} E_0^2 \cos^2 \phi = c\varepsilon_0 E_0^2 \cos^2 \phi,$$

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

$$I = \langle S \rangle = \frac{1}{2} c\varepsilon_0 E_0^2. \quad (2.4)$$

Olgu märgitud, et välja energia on võrdselt jaotunud elektri- ja magnetkomponendi vahel, kuid nagu edaspidi selgub, elektrivälja roll on põhiline kiirguse ja aine vahelises vastasmõjus.

Lisaks energiale kannab elektromagnetlaine ka *impulssi*. Elektrodünaamikas näidatakse, et valgusvoo energia E ja impulsi p vahel on seos $E = cp$. Siit järeldub, et täielikult neelavale pinnale risti langev valgusvoog avaldab rõhumisjõudu $F = dp/dt = P/c$ (täielikult peegeldava pinna puhul vastavalt $2P/c$), kus P on kiirguse võimsus (W).³ Sellist valguse rõhku on võimalik ka eksperimentaalselt jälgida. Tugevasti fokuseeritud laserikiirtega on võimalik näiteks liigutada mikro- ja nanoosakesi ("optilised pintsetid").

Ringpolariseeritud valgus omab ka *pöördimpulssi*.⁴ Valgusvoo energia E , impulsimoment L ja ringsagedus ω on omavahel seoses $E = L\omega$. Analooilselt 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

³Selle seose saab kergesti meelde jätta arvestades et dimensioonide mõttes võimsus=jõud×kiirus.

⁴Tuletame meelde, et pöördimpulss ehk impulsimoment iseloomustab pöörleva keha liikumishulka. Punktmass m , mis tiirleb kiirusega v pöörlemisteljest kaugusel r , annab pöördimpulssi panuse $mr \times v$. Isoleeritud süsteemi impulss ja pöördimpulss on jäävad, seega valguse neeldumine aines peab avalduma ainele avaldatava rõhuna ja pöördemomendina.

keskkonnale, mis muudab valguse polarisatsiooniseisundit (ja seega impulsimomenti). Seegi efekt võib omada perspektiivi molekulide jm mikroskoopiliste osakeste orienteerimisel.

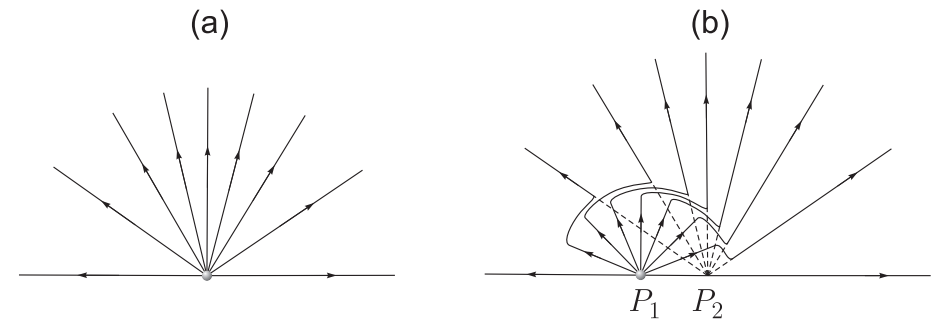
ÜLESANNE 1. Laserikiir võimsusega 100 mW on fokuseeritud täpiks diameetriga 0,1 mm. Leidke elektri- ja magnetvälja amplituudväärtused selles täpis. Kiiritustiheduse kiire ristlõike ulatuses võib lugeda ühtlaseks. *Vastus:* $E_0 \approx 98 \text{ kV/m}$, $B_0 \approx 0,33 \text{ mT}$.

ÜLESANNE 2. Kui suurt jõudu ja pöördemomenti suudab avaldada 1 W ringpolariseeritud valguskiir (500 nm) langedes absoluutselt 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 elektromagnetiteooria kohaselt on igasuguse elektromagnetkiirguse allikaiks kiirendusega liikuvad elektrilaengud. Kui laeng liigub ühtlaselt ja sirgjooneliselt, siis tema väli järgib teda muutumatul kujul nagu jäik keha, kusjuures elektrivälja jõujooned on radiaalsed (joon. 2.6a). Poyntingi vektor on küll igas ruumipunktis nullist erinev, kuid selle radiaalsihiline komponent on null; energiavoog on suunatud selliselt et välja energia liigub laenguga kaasa. Oletagem nüüd, et ühtlase kiirusega liikuvat laengut pidurdatakse järsult kuni seismajäämiseni punktis P_1 (joon. 2.6b). Ajavahemiku Δt vältel jõuab signaal laengu seismajäämisest levida kuni kauguseni $c\Delta t$, kus c on valguse kiirus. Väljaspool seda ulatust jääb 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 kõverdumine, nii et \mathbf{E} omab raadiusvektoriga ristisihilist komponenti. Seega Poyntingi vektor omab jõujoonte kõverdumiskohas radiaalsihilist komponenti. Niisiis laengu hetkelisel kiirendamisel/pidurdamisel moodustub elektromagnetvälja häiritus, mis kannab energiat laengust eemale. Ei ole raske ette kujutada, et laengu (või laengute süsteemi) mistahes perioodilisel liikumisel (harmonilisel võnkumisel, tsirkuleerimisel, vms) kiiratakse välja sama sagedusega elektromagnetilisi laineid.

Kõige kergem on elektromagnetlainete tekitamist demonstreerida raadiolai-



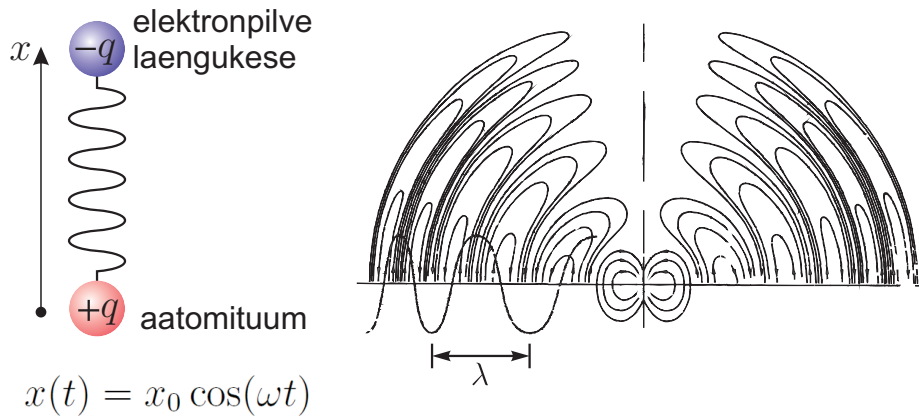
Joonis 2.6: Elektromagnetilise kiirguse tekkimine laetud osakese järsul pidurdamisel.

nete diapasaonis kasutades mitmesuguseid antenne, kus leiavad aset elektrivõnkumised. Osutub, et optilises diapasaonis on sobilikeks “antennideks” aatomid ja molekulid ise. Seda võib ette kujutada nõnda nagu joonisel 2.7. Massiivne positiivne laeng (aatomituum) on fikseeritud koordinaatide alguspunktis, kerge negatiivne laeng (elektron või täpsemalt aatomi elektroni pilv tervikuna) aga ostsilleerib nt piki x -telge. Võib kujutleda, nagu oleksid osakesed elastse “vedruga” seotud. Kui dissipatsioon on väike, siis omapead jäetud süsteem võngub harmooniliselt:

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

kus ω on antud süsteemile iseloomulik *omavõnkesagedus*. Atomaarsete süsteemide korral on see sagedus suurusjärgus 10^{14} – 10^{15} Hz, mis on parajasti optilises diapasaonis. Elektrodünaamikas iseloomustatakse sellist süsteemi *dipoolmomendi* amplituudiga $p_0 = ex_0$ (seda mõistet saab laiendada ka süsteemile, mis sisaldab palju erinevaid laenguid). Näiteks kiirguse koguintensiivsus (summeerituna üle kõigi ruumisuundade) avaldub järgmiselt:

$$P = \frac{\omega^4 p_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3}. \quad (2.5)$$



Joonis 2.7: Aatomi kui võnkuva elektrilise dipooli kiirgus.

2.2 Kiirguse kvantteooria

2.2.1 Footoni mõiste

Üsna varsti peale klassikalise elektromagnetiteooria valmimist avastati rida elektromagnetkiirgusega seotud nähtusi (soojuskiirguse spekter, fotoefekt jm), mis ei olnud seletatavad selle teooria raames. Nende nähtuste analüüsimisel jõuti järeldusele, et energiavahetus kiirguse ja aine (elektronide) vahel ei ole klassikaliselt pidev, vaid toimub kindla suurusega energiaportionite kaupa. Selliseid kiirguskvante nimetatakse *footoniteks*. Footonit võib vaadelda kui fundamentaalosakest, kuid tema loomus on märksa kummalisem kui tavalistel materiasosakestel (nt elektronil). Esiteks on footonid massitud ja liiguvad seetõttu alati valguse kiirusega. Teiseks on nad bosonid (vastandina elektronile, mis on 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 kiirguse (sagedusega ν) ja aine vahel toimub energiaportionite

$$\epsilon = h\nu, \quad h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (2.6)$$

kaupa, kus võrdetegurit h nimetatakse *Plancki konstandiks* (ringsagedus-

skaala jaoks defineeritakse $\hbar = h/2\pi$.) See on üks fundamentaalkonstantidest ja ilmutab ennast kõikides kvantteoreetilistes valemites. Valemiga 2.6 arvutatava energiakvandi tähendus on järgmine. Nimelt kvantoptikas vaadeldakse elektromagnetvälja igat kindla sagedusega moodi kui kvantostillaatorit. On hästi teada, et sagedusega ν võnkuva kvantmehaanilise otsillaatori energia võib omandada vaid järgmiseid diskreetseid väärtuseid:

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

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 2.6 näol on tegemist universaalse kvantteoreetilise seadusega, mis seostab igasuguse võnkeliikumise elementaarse võnkekvandi suuruse. See seos kehtib ühtviisi nii valguslainete korral kui ka näiteks aatomite võnkumise jaoks molekulis ja kristallis.

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

$$p = \frac{\epsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k, \quad (2.7)$$

ehk arvestades, et $\mathbf{p} \parallel \mathbf{k}$,

$$\boxed{\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}} \quad (2.8)$$

Analoogiliselt Plancki valemile on ka see valem universaalse iseloomuga.

Footonite impulsi olemasolu on võimalik demonstreerida mitmesuguste katsetega. Üheks kõige ilmekamaks on Comptoni efektiks nimetatud nähtus, mille puhul täheldatakse, et röntgen- või γ -kiirguse hajumisel elektronidelt

kiirguse lainepikkus mõnevõrra suureneb.⁵ Omistades footonile valemiga 2.8 antud impulsi, on seda nähtust võimalik üsna lihtsalt kirjeldada kui footonite mitteelastset hajumist elektronidel. Samamoodi avaldub footoni impulss näiteks hetkel, kui aatom kiirgab välja valguskvandi, aatom tajub sel hetkel tagasilööki (nagu püss tulistamise hetkel).

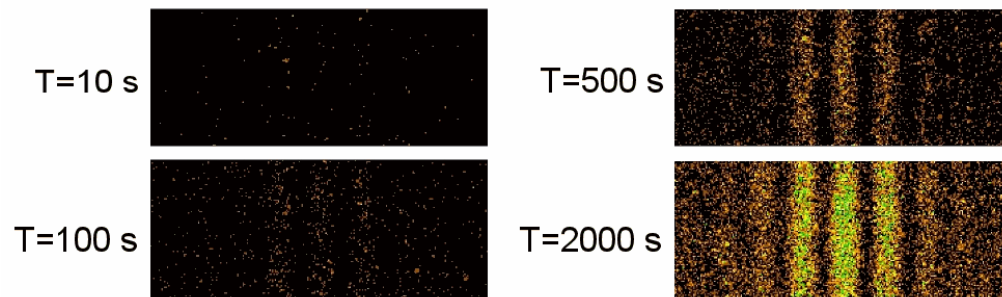
2.2.2 Valguse laineliste ja korpuskulaarsete omaduste vahekord

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 kirjeldatavad klassikalise elektromagnetiteooria raames samas kui gamma-kiirgust käsitletakse peaaegu alati kvantidena. Ilmsed tähelepanekud on siin järgmised:

- 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 (lainepikkuse lähenedes nullile taandub laineoptika geomeetriliseks optikaks).

Optilises diapsoonis on $h\nu$ üsna väike, mistõttu normaalse tugevusega valgusväljas on footonite arv niivõrd suur, et sellise valgusekimbu omadused on praktiliselt eristamatud klassikalise pideva valguslaine omadustest ja valguse granulaarne olemus ei pruugi avalduda. Kvantomadused hakkavad ilmema suhteliselt nõrkade valgusvoogude juures; küllalt tundlik valguse detektor ei anna siis enam pidevat signaali vaid diskreetseid impulsse, mis

⁵Selle nähtuse jälgimiseks peab footoni energia olema märksa suurem kui (valents)elektroni seoseenergia aatomis, muidu interakteerub valgus aatomi kui tervikuga. Seejärel ongi efekt jälgitav vaid röntgen- või γ -kiirguse korral.



Joonis 2.8: Positsioonitundliku footondetektoriga registreeritud ülinõrga valguse interferentsipilt sõltuvana signaali akumulereerimise ajast.

vastavad üksikute footonite neeldumisele 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 detektoritega (nt fotoplaadiga või tänapäeval pigem tundliku CCD sensoriga), saadakse footonite statistiline jaotus, mis piisavalt pikaajalise ekspositsiooni korral koondub klassikaliseks intensiivsuse jaotuseks (joon. 2.8). Seega võib väita, et klassikaline elektromagnetlainet (täpsemalt, kiiritustiheduse jaotus) kirjeldab footoni leidmise tõenäosust erinevates ruumipunktides. Monokromaatsel kiirguse kiiritustihedusele I_e (W/cm^2) vastab footonite voo tihedus $I_n = I_e/h\nu$ (footonit sekundis cm^2 kohta).

Joonisel 2.8 kujutatud katsetulemus näitab ühtlasi ka seda, et laineilmingud (interferents) on seostatavad footoniga individuaalselt (footon interfereerub iseendaga) mitte ei ole paljude footonite kollektiivse käitumise tulemus. Mingit kollektiivset efekti ei saagi ilmned, sest on hästi teada, et (vaakumis) valguskiired üksteist ei mõjusta. Kvantmehaanika seisukohalt võib klassikalist elektromagnetlainet (Maxwelli võrrandite lahendit) vaadelda kui footoni laine funktsiooni.

Harmoniline tasalaine väljendab kindla impulsi ja energiaga (antud valemitega 2.8 ja 2.6), kuid ruumiliselt täiesti lokaliseerimata footonite levikut (laine amplituud on kogu ruumis ühesugune). Ruumiliselt lokaliseeritud osakest kirjeldab *lainepakett*, so paljude tasalainete superpositsioon, mis omab selget

ruumilist maksimumi. Sellises superpositsioonilises olekus ei ole footoni impulss (ja energia) enam täpselt määratud. Fourier' analüüsist on hästi teada, et mida paremini on lainepakett ruumis lokaliseeritud, seda suurem on sellist lainepaketti moodustavate lainevektorite dispersioon:

$$\Delta x \Delta k_x \gtrsim 1.$$

Asendades siin Δk_x valemist 2.8 Δp_x kaudu, saame *Heisenbergi määramatuse relatsiooni*

$$\Delta x \Delta p_x \gtrsim \hbar.$$

See seos väljendab tõsiasja, et osakese koordinaati x ja vastavat impulsi komponenti p_x ei saa samaaegselt täpselt määrata. Neid määramatusi siduv Plancki konstant \hbar on aga ise nii väike ($\sim 10^{-34}$ Js), et vastavad kvantefektid tulevad reeglina ilmsiks alles atomaarsete ja subatomaarsete osakeste ja süsteemide korral. Määramatuse relatsioon annab kvantteoreetilise põhjenduse näiteks difraktsiooni tekkimisele 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 Δx lõpliku, ava laiusel antud väärtuse, see-eest Δp_x muutub nullist erinevaks, st footon kaldub kõrvale esialgselt liikumissuunast.

Footonil kui elementaarosakesel on olemas ka spinn (omaimpulsimoment). Ringpolariseeritud valguse puhul spinni projektsioon liikumissuunale on $\pm \hbar$ sõltuvalt sellest kummas suunas elektrivektor pöörleb. Ülejäänud polarisatsiooniga footoneid tuleb lugeda viibivana superpositsioonilises olekus.

Tabelis 2 on kokkuvõtlikult esitatud vastavused elektromagnetkiirguse laine- ja kvantomaduste vahel.

ÜLESANNE 3. Laineoptikast on teada, et avalt diameetriga d tekkiva difraktsiooni peamaksimumi nurklaius on ligikaudu $\varphi = 2\lambda/d$. Näidake, et see on kooskõlas määramatuse relatsiooniga.

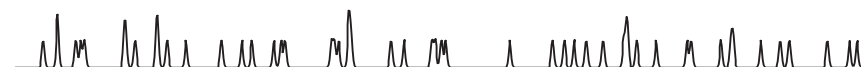
ÜLESANNE 4. üks intensiivsemad jooni vesiniku gaaslahenduses on lainepikkusel 656 nm. Leidke, kui suure kiiruse omandab algselt paigalseisev vesiniku aatom peale sellise footoni emissiooni. *Vastus:* 0,6 m/s.

Tabel 2: Vastavused elektromagnetkiirguse laine- ja kvantomaduste vahel.

Laine	Osake
Lainevektor k	Impulss $p = \hbar k$
Sagedus ω	Energia $\epsilon = \hbar \omega$
Intensiivsus	Osakese leidmise tõenäosus antud ruumpunktis
Interferents	Lainefunktsioonide superpositsioon
Difraktsioon	Määramatuse relatsioon ($\Delta x \Delta p_x \gtrsim \hbar$)
Polarisatsioon	Spinn

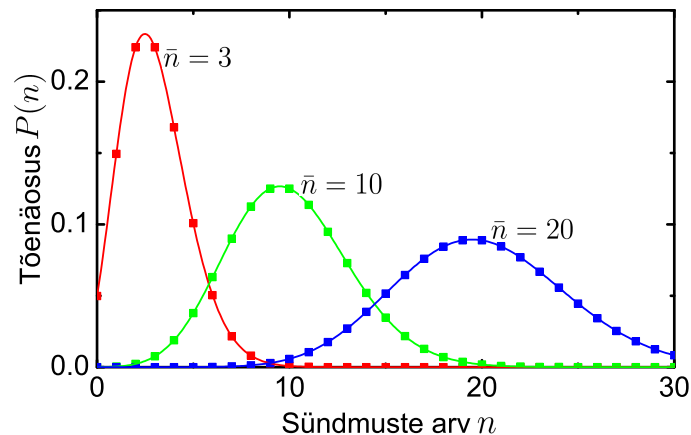
2.2.3 Footonite loendamine ja haavelmüra

Küllalt suure energiaga footoneid optilises diapsoonis on võimalik individuaalselt registreerida kui valguse intensiivsus on küllalt väike ning detektor piisavalt kiire ja tundlik (joon. 2.9). Tekib küsimus, millise statistilise iseloomuga signaali väljastab footondetektor loendades footoneid statsionaarses kiirgusvoos. Selgub, et vähemalt nn klassikaliste kiirgusallikate korral ei saa eeldada, et footonid saabuksid ühtlaste ajaintervallide järel.



Joonis 2.9: Nõrka statsionaarset kiirgusvoogu mõõtva tundliku fotodetektori signaal.

Vaatleme statsionaarset ja koherentset kiirgusvoogu, mida klassikaliselt saaks tõlgendada ideaalse siinuslainena. Sellist kiirgust saab optilises diapsoonis põhimõtteliselt tekitada spetsiaalsete, stabiliseeritud võimsusega ühemoodiliste laserite abil (võrdluseks olgu märgitud, et raadiolainete 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



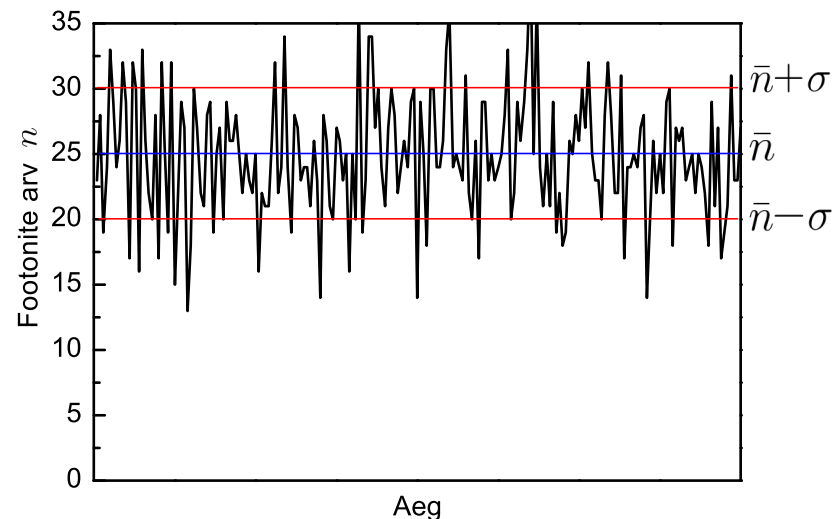
Joonis 2.10: Poissoni jaotuse kuju mõningate \bar{n} väärtuste jaoks.

teatud piirides. Footonite saabumise statistika sellises kiirguses järgib ühte üldtuntud juhuslikku protsessi, millel on järgmised kolm omadust: (1) protsess on statsionaarne, (2) sündmused on sõltumatud ja (3) kahe või enama sündmuse samaaegne esinemine on kaduvväikese tõenäosusega. Saab näidata, et sellistel tingimustel tõenäosus, et etteantud pikkusega ajavahemiku vältel registreeritakse n sündmust (footonit), on antud **Poissoni jaotusega**:

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \exp(-\bar{n}), \quad (2.9)$$

kus \bar{n} on keskmine oodatav sündmuste arv. Selle jaotuse kuju (joon. 2.10) on lähedane normaaljaotusele, mis on tsentreeritud kohal $n = \bar{n}$. 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 D), klientide saabumise statistika teenindusasutuses (vt ülesanne 5), looduskatastroofide esinemise statistika jms.

Niisiis kirjeldatud statsionaarse kiirguse intensiivsuse registreerimine footonloenduse režiimis võib anda tulemiks põhimõtteliselt mistahes väärtuse nullist lõpmatuseni kuigi suurima tõenäosusega on lugem \bar{n} ümbruses. Fluktuatsioonide ulatust (ehk siis jaotusfunktsiooni laiust) iseloomustab ruutkeskmine



Joonis 2.11: Ülinõrga statsionaarse kiirguse intensiivsust registreeriva footonloenduri näit sõltuvana ajast.

hälve keskvaartuse suhtes:

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

Vastav rehkendus Poissoni jaotuse korral annab $\sigma = \sqrt{\bar{n}}$. Seega signaalmüra suhe $\bar{n}/\sigma = \sqrt{\bar{n}}$ ehk siis paraneb võrdeliselt ruutjuurega signaali tugevusest (ehk signaali kogumise või keskmistamise ajast Δt , sest $\bar{n} = \mu \Delta t$, kus μ on footonite keskmine arv sekundis). Kui näiteks $\mu = 100 \text{ s}^{-1}$ ja $\Delta t = 1 \text{ s}$, siis müra suhteline amplituud on 10%; kui aga $\mu = 10^6 \text{ s}^{-1}$ (lihtsa fotoelektronkordisti lineaarsuse piir), on müra suhteline amplituud kõigest 0,1%. Sellist liiki müra nimetatakse **haavelmüraks**. Joonisel 2.11 on modelleeritud haavelmüraga signaali mõõtmise tulemust. Üks näide haavelmüra mõjust mõõdetud signaalile on toodud ka §5.2 (joon. 5.4).

Klassikaliste kiirgusallikate teises äärmuses on termilised kiirgusallikad, mis tekitavad **kaootilist kiirgust**, mis on suure hulga sõltumatute kiirgusaktide resultant. Kaootilises kiirguses on koherents tuvastatav vaid (üsna lühikese) **ko-**

herentsiaja vältel, pikemas ajasmastaabis toimub aga kiirgusvõimsuse fluktuatsioonid. Kui õnnestuks sellise kiirguse intensiivsust registreerida kiiremini kui on selle koherentsikestus, peaks tulemus olema determineeritud Boltzmanni jaotusega nagu kohane termilise tasakaalu korral. Enamasti on aga signaali akumulatsioon (keskmistamine) aeg hulga pikem kiirguse koherentsiajast, mis puhul footonloenduse statistika on ikkagi kirjeldatav Poissoni jaotusega.

Põhimõtteliselt saab realiseerida ka mitteklassikalisi kiirgusallikaid, mis tõepoolest emiteerivad footoneid enam-vähem ühtlase intervalli tagant (st jaotus $P(n)$ on kitsam kui valemiga 2.9 kirjeldatud Poissoni jaotus).

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

2.3 Spektraalmuutujad

Footoni mõiste sissetoomisega oleme võtnud kasutusele veel ühe spektraalmuutuja, footoni energia ϵ . Monokromaatse kiirguse “värvust” võime niisiis identifitseerida ükskõik millise suurusel λ , ν , $\bar{\nu}$ ja ϵ . Optilise diapasooni ultravioletses osas mõõdetakse lainepikkust enamasti *nanomeetrites* ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), infrapunases piirkonnas on sobilikum *mikromeeter* ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$, tuntud ka nimetuse “mikron” all). Nähtavas diapasoonis kasutatakse mõlemat. Levinud ühik on ka *ongström* ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$). Lainearvu on mugav mõõta pöördsentimeetrites (cm^{-1}), footoni energiat on aga tavaks väljendada elektronvoltides ($1 \text{ eV} \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$). 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 difraktsioonist rääkides on loomulik kasutada lainepikkust, kuna just viimase võrdlus pilu laiusega või difraktsioonvõre triipude sammuga määrab difrakteerumise 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, on printsiipaalne jällegi valguse sagedus (võrrelduna molekuli omavõnkesagedusega).

Optilises diapasoonis on primaarseks mõõdetavaks spektraalmuutujaks traditsiooniliselt lainepikkus, mida vajadusel saab mõõta väga suure täpsusega. Sageduse ja energia otsene mõõtmine on keeruline. Lainepikkuse probleem on aga selles, et ta ei ole proportsionaalne energiaga. Sellest puudusest on vaba lainepikkuse pöördväärtus ehk lainearv, mis on võrdeline footoni energiaga kuid erinevalt sagedusest või energiast ei nõua valguse kiiruse ega Plancki konstandi täpse väärtuse teadmist. Märgime, et lainepikkus sõltub keskkonnast, seepärast peetakse lainepikkusest rääkides enamasti silmas lainepikkust vaakumis (või õhus).

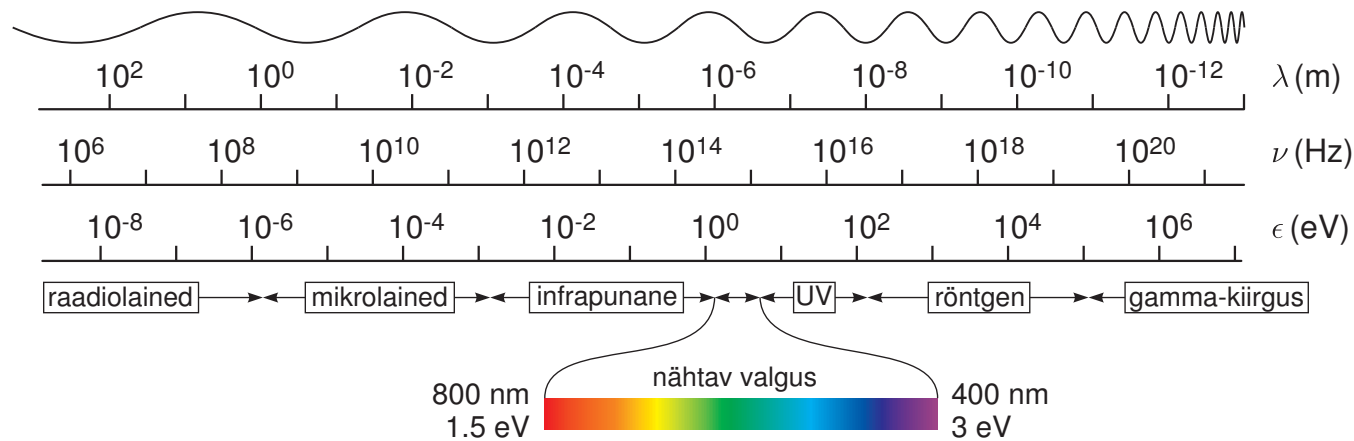
Teoreetilisteks arvutusteks on sageli $\bar{\nu}$ ja ν asemel mugavam kasutada analoogseid nurgaühikutes mõõdetavaid suuruseid k ja ω , mille kaudu harmoonilisi võnkumisi kirjeldavad avaldised on esitatavad kompaktsemalt, näiteks

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

2.4 Elektromagnetlainete skaala

Elektronide energiad aatomi sisemistes elektronkihtides on keV piirkonnas, valentselektronidel aga eV piirkonnas. Spektrite peenstruktuuri tingivad energiatasemete lõhenemised on 10^{-3} eV (10 cm^{-1}) suurusjärgus, ülipeenstruktuur aga 10^{-6} eV (300 MHz) suurusjärgus. Molekulide võnkeergastuste energiad on tüüpiliselt 10^{-1} eV , pöörlemisergastustel 10^{-3} eV suurusjärgus. Niisiis kiirguse ja aine interaktsioonis aset leidvate füüsikaliste protsesside iseloom sõltub oluliselt kiirguse spektraaldiapasoonis. Põhimõtteliselt varieerub elektromagnetilise kiirguse lainepikkus nullist lõpmatuseni.⁶ Kogu elektromagnetlainete skaala on tinglikult jaotatud väiksemateks piirkondadeks (joon. 2.12). See jaotus tuleneb vastavalt iseloomulikele füüsikalistele protsessidele, milles elektromagnetkiirgus osaleb. Mitte mingit põhimõttelist erinevust erineva nimetusega elektromagnetkiirguste vahel ei ole.

⁶Rangelt võttes seab alumise piiri siiski nn. Plancki pikkus ($\sim 10^{-35} \text{ m}$), ülemise piiri aga nähtava universumi ulatus ($\sim 10^{26} \text{ m}$).



Joonis 2.12: Elektromagnetlainete skaala.

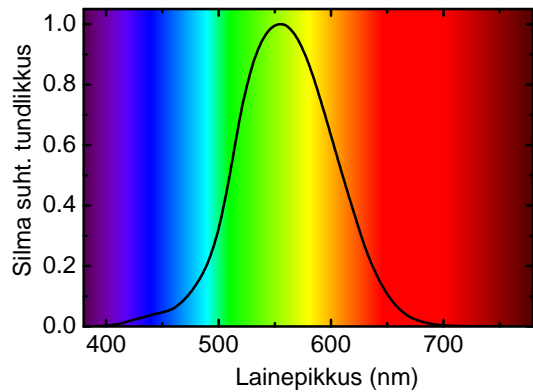
Raadiolained hõlmavad selliseid lainepikkusi, mida on võimalik kergesti tekitada ja detekteerida mitmesuguste antennide abil. **Mikrolained** on sellised elektromagnetlained, mis levivad metallist lainejuhtides. Raadio- ja mikrolainete kasutamisele tugineb kaks spektroskoopiavaldkonda: **tuumamagnetresonants**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

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

neeldumises ja vastupidi.

Nähtav diapasoone hõlmab ligikaudu vahemiku 400 – 700 nm, mis on määratud silma tundlikkusega elektromagnetilisele kiirgusele (joon. 2.13). Sellele järgneb **ultravioletne** piirkond, mis ulatub 10 nm-ni. Piirkonda 10 nm– 180 nm nimetatakse ka **vaakumultravioletiks**, sest 180 nm-st lühematel lainepikkustel hakkab õhuhapnik tugevasti neelama ja katsete teostamiseks selles spektraalpiirkonnas tuleb katseseade asetada vaakumisse. Nii ultravioletses kui ka nähtavas piirkonnas on kiirguse ja aine põhiliseks interaktsioonimehanismiks üleminekud aatomi välistes elektronkihtides. Ultraviolettkiirgust ja sellest veel suurema energiaga kiirgusi nimetatakse **ioniseerivaks kiirguseks**, kuna sellise kiirguse kvandi energia on piisav aatomite ioniseerimiseks.

Ultraviolettkiirgusele järgneb **röntgendiapasoone** energiatel 10^2 – 10^5 eV. Kiirgus on oma nime saanud teadlase W. Röntgeni järgi, kes 1895 a. selle avastas. Röntgenikiirguse allikaks on üleminekud aatomi sisemistes elektronkihtides. Röntgenikiiri lainepikkusega $>0,1$ nm nimetatakse **pehmeks** tingituna asjaolust, et see kiirgus neeldub tugevasti õhus (nagu ka vaakumultraviolet). Pehme röntgeni lainepikkused 10^{-9} – 10^{-10} m on võrreldavad aatomitevaheliste kaugustega kristallides, seega kristalli läbides selline röntgenikiirgus difrakteerub. Tekkiv difraktsioonipilt on karakterne iga kristallstruktuuri jaoks olles aluseks **röntgenstruktuuranalüüsile**. Röntgenikiiri lainepikkusega



Joonis 2.13: Silma suhteline tundlikkus erineva lainepikkusega elektromagnetilisele kiirgusele.

<0,1 nm nimetatakse aga *kalgiks* tingituna selle suurele läbitungimisvõimele. Kalgi röntgeni ja sellele järgneva gamma-kiirguse (mis on tingitud tuumareaktsioonidest) lainepikkused on väiksemad kui aatomite mõõtmed mistõttu 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 diapasoone hõlmab ultravioletse, nähtava ja infrapunase piirkonna (orienteeruvalt 10 nm... 1 mm). Mõnikord defineeritakse optilise diapasoone vahemik 200 nm... 2,5 µm, mis on nähtavat diapasoone katva üldotstarbelise spektraalaparatuuri (nt spektrofotomeetrite) valdav tööpiirkond.

2.5 Kiirguse spekter

Jämedalt öeldes iseloomustab kiirguse spekter kiirguse võimsuse jaotust lainepikkuse, sageduse või mõne muu spektraalmuutuja järgi. Sellisel tasemel kvalitatiivse kirjelduse kiirguse spektraalkoosseisust võib anda näiteks viisil, mis oli toodud joonisel 1.3. See on sobilik peamiselt joonspektrite korral.⁷ Esmapilgul näib, et spektri täpseks kvantitatiivseks kirjeldamiseks tuleb liht-

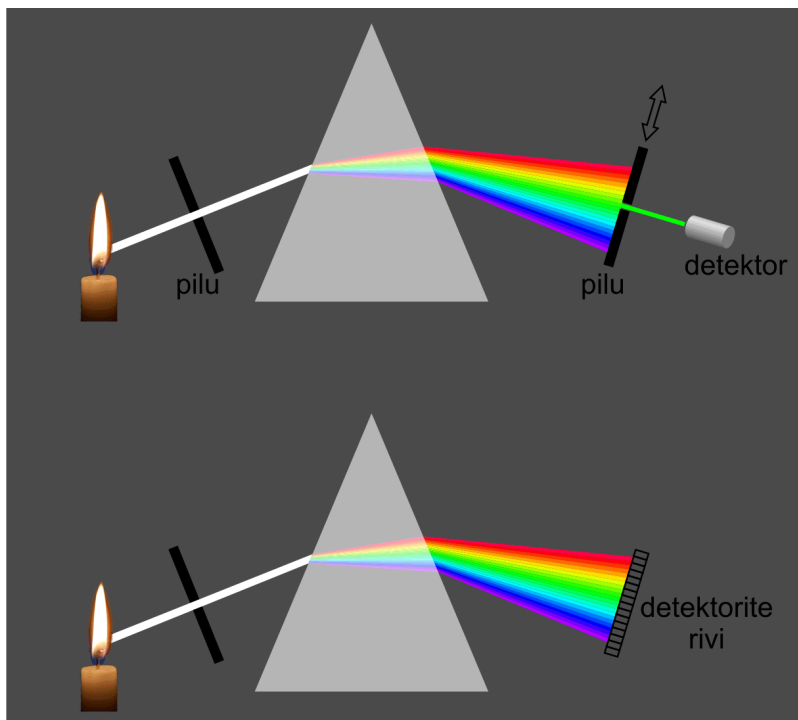
⁷Vanemas kirjanduses võib sageli leida joonisele 1.3 sarnanevaid halltoonid pilte, mis saadi fotoplaati detektorina kasutades.

salt esitada kiirguse võimsuse väärtused kõigil lainepikkustel. Kuid seda pole võimalik teha, sest lainepikkus muutub pidevalt ja omab seega lõpmata palju väärtuseid samas kui kiirguse koguvõimsus on lõplik, mis tähendab, et konkreetset lainepikkust omava kiirguse võimsus on null. (Analoogiliselt ei oma mõtet näiteks küsimus, kui palju on maailmas inimesi, kelle pikkus on täiesti täpselt 180 cm.) Küll aga saab rääkida kiirguse võimsusest mingis lainepikkuste vahemikus. Kiirguse võimsust spektraalmuutuja *ühikulise vahemiku* kohta nimetatakse *kiirgusvõimsuse spektraalseks tiheduseks* ja see ongi sobilik karakteristik kiirguse tugevuse iseloomustamiseks konkreetsel lainepikkusel. Näiteks ereda valge valgusdiodi summaarne kiirgusvõimsus on umbes 1 W ja valdav osa kiirgusest asub nähtavas diapasoonis (vahemikus 450–650 nm), seega kiirguse võimsuse spektraalne tihedus tuleb keskmiselt $1 \text{ W}/200 \text{ nm} = 5 \text{ mW/nm}$. Matemaatiliselt rangelt väljendudes tuleks võimsuse spektraalne tihedus lainepikkusel λ defineerida järgmiselt:

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

kus ΔI on kiirguse intensiivsus lainepikkuste vahemikus $\lambda \dots \lambda + \Delta\lambda$.

Et eelöeldud täiendavalt ilmestada, vaatleme sisulist mõõtmisprotseduuri, mis tuleb kiirguse spektri registreerimiseks läbi viia. Enamus spektraalriistu kasutab mõnesugust optilist elementi, mis võimaldab erineva lainepikkusega komponendid üksteisest ruumiliselt eraldada. Lihtsamal juhul võib selleks olla prisma (prisma materjali murdumisnäitaja sõltub lainepikkusest). Sel viisil saadud ruumiliselt disperseeritud spektri registreerimiseks võib näiteks kitsa pilu abil välja eraldada küllalt monokromaatse osa kiirgusest ja mõõta pilu taha paigutatud fotodetektoriga saadud valguskiire intensiivsust (joon. 2.14). Seejärel tuleb pilu nihutada järgmisse positsiooni ja korrata mõõtmist. (Ekvivalentselt võib muidugi kogu spektri registreerida ka ühekorruga, kasutades paljude väikeste detektorite rivi 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 lainepikkuste vahemikus $\lambda \dots \lambda + \Delta\lambda$. Arvutades detektoriga mõõdetud intensiivsuse ΔI ja lainepikkuste vahemiku $\Delta\lambda$ suhte, saamegi hinnangu kiirguse võimsuse spektraalsele tihedusele lainepikkusel λ . Nime-



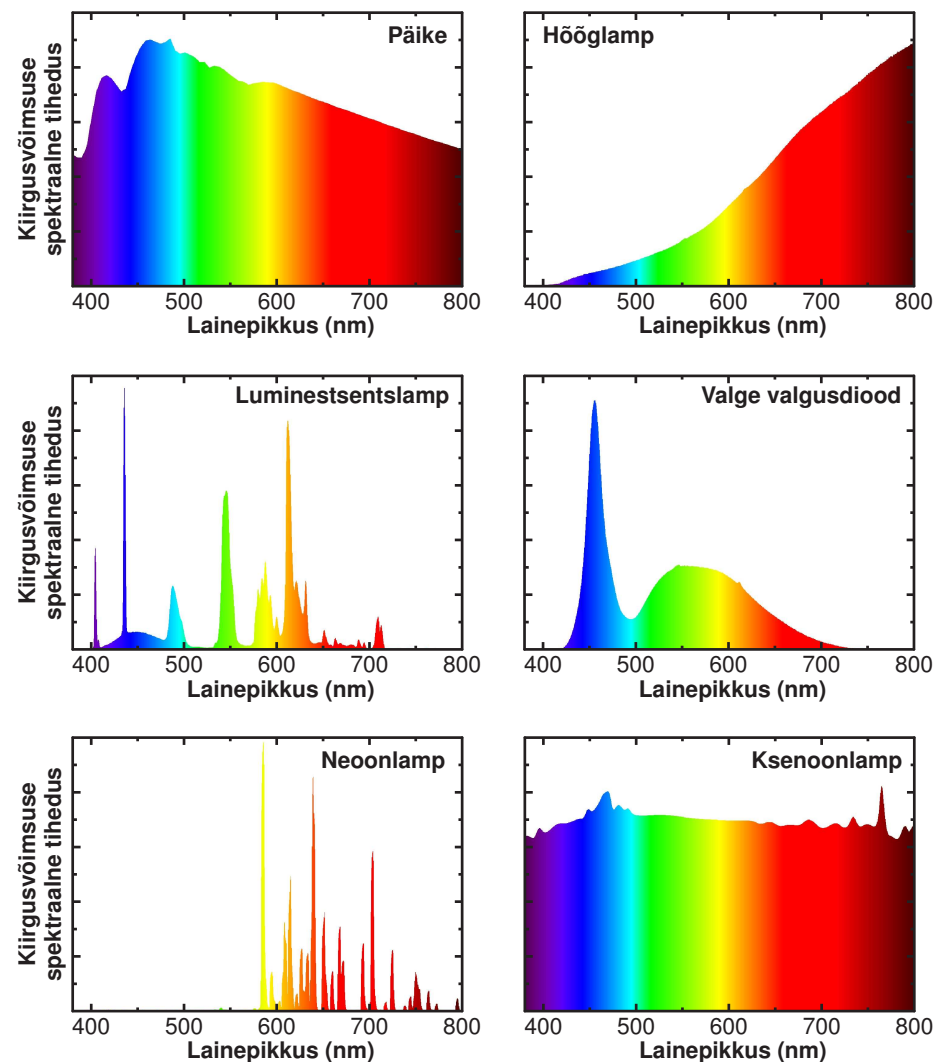
Joonis 2.14: Kiirguse spektraalkoostise mõõtmise põhimõte.

tatud suhe esimeses lähenduses ei sõltu pilu laiusest, sest nii $\Delta\lambda$ kui ka ΔI kasvavad proportsionis pilu laiusega.

Kiirguse intensiivsuse mõõduna võib kasutada nii kiirguse võimsust (näiteks vattides) kui ka fotonite arvu sekundis. Kumba varianti praktiliselt eelistada, sõltub mingil määral detektorist (termilise detektori korral on loomulikum valik võimsus, fotoelektrilise detektori korral fotonite arv). Esimesel juhul tähistame spektrit $\Phi_e(\lambda)$, teisel juhul $\Phi_n(\lambda)$. Teades Plancki valemit 2.6, on nende vahel konverteerimine triviaalne:

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

Funktsiooni $\Phi_e(\lambda)$ või $\Phi_n(\lambda)$ nimetame kokkuvõtvalt *kiirgusspektriks*. Joonisel 2.15 on näitena toodud mõningate tuntud valgusallikate spektrid.



Joonis 2.15: Mõningate tuntud valgusallikate kiirguste spektrid $\Phi_e(\lambda)$. Vertikaalteljel on suhtelised ühikud (selle tõttu on numbriline skaala üldse ära jäetud), sest absoluutsete väärtuste näitamiseks tuleks määratleda, millisel kaugusel valgusallikast on kiirgust registreeritud, milline on valgusallika koguvõimsus jms (vrld. joon. 10.4).

Asjaolu, et kiirgusspekter ei kirjelda mitte kiirguse võimsust konkreetsel lainepikkusel vaid võimsuse spektraalset tihedust, muutub oluliseks siis, kui on tarvis teostada spektraalmuutuja vahetus kusjuures uus spektraalmuutuja ja algne spektraalmuutuja ei ole omavahel proportsionaalsed (nt lainepikkuselt sagedusele või vastupidi). Olgu meil näiteks antud spekter lainepikkuste skaalas, mille me tähistame $\Phi_\lambda(\lambda)$. Niisiis $\Phi_\lambda(\lambda)$ on kiirguse võimsus lainepikkusel λ ühikulise lainepikkusvahemiku kohta (nt W/nm). Sama spektri saamiseks energiaskaalas, $\Phi_\epsilon(\epsilon)$, paneme tähele, et kiirgusvõimsused vastavates spektraalvahemikes peavad olema võrdsed: $\Phi_\epsilon(\epsilon)\Delta\epsilon = \Phi_\lambda(\lambda)\Delta\lambda$, kus vahemikud $\Delta\epsilon$ ja $\Delta\lambda$ on üksteisega vastavuses (joon. 2.16). Seega

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

Piirjuhul $\Delta\lambda \rightarrow 0$ pole suhe $\Delta\lambda/\Delta\epsilon$ midagi muud kui λ tuletis ϵ järgi. Samas võib praegusel lihtsal juhul ajada läbi ka üldse ilma diferentsiaalrvutusega, sest kuna $\lambda = c/\nu = ch/\epsilon$, siis

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

millest

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

Kokkuvõttes

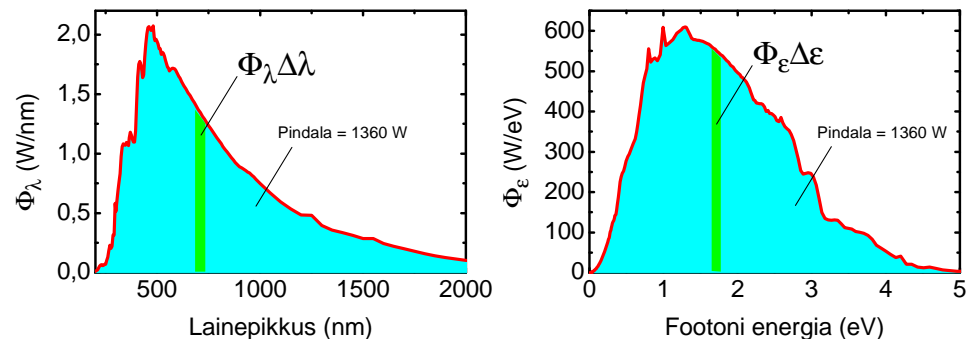
$$\Phi_\epsilon(\epsilon) = \Phi_\lambda(ch/\epsilon) \frac{ch}{\epsilon^2}.$$

Nagu näha, tuleb lisaks abstsiss-telje väärtuste muutmisele ($\epsilon = ch/\lambda$) spektri ordinaat-telje väärtused läbi jagada ϵ^2 -ga, mille tulemusena modifitseerub nii spektri kuju kui ka selle maksimumi asukoht. Kitsaste spektrijoonte puhul on see muutus tühine, laiade kiirgusribade korral (nagu joonisel 2.16 kujutatud Päikese spekter) võib aga efekt olla märgatav.

Kiirgusspektri alune pindala on võrdne (või vähemalt võrdeline) valgusvoo koguintensiivsusega:

$$I_e = \int \Phi_e(\lambda) d\lambda \quad \text{energeetiline intensiivsus (W)}$$

$$I_n = \int \Phi_n(\lambda) d\lambda \quad \text{foonite voo intensiivsus (foonit/s)}$$



Joonis 2.16: Päikesekiirguse spekter erinevates spektraalmuutujates.

Näiteks joonisel 2.16 kujutatud spektrite korral on graafikualune pindala normeeritud väärtusele 1360 W — see on päikesekiirguse summaarne võimsus, mis langeb 1 m² suurusele pinnale.

Spektreid, mis sisaldavad kiirgus- või neeldumisjooni diskreetsetel lainepikkustel (st spektrijoonte laius $\Delta\lambda \ll \lambda$), nimetatakse *joonspektriteks*. Joonspektri näiteks on üksikute aatomite kiirgus- ja neeldumisjooned, mis on tingitud diskreetsete energiatasemete olemasolust aatomis. *Pidevspektrite* puhul leiavad intensiivsuse märgatavad muutused aset alles sagedusvahemikus, mis on võrreldav λ -ga. Sellised spektrid esinevad kondenseeritud keskkondade puhul või kõrge rõhu all gaasides. Tüüpiline näide on hõõguva keha soojuskiirguse spekter. Praktilisi näiteid nimetatud spektritüüpidest võib leida ka joonisel 2.15.

ÜLESANNE 6. Absoluutselt musta keha soojuskiirguse spekter temperatuuril T avaldub sagedusskaalas järgmiselt:

$$\Phi_{e,\nu}(\nu) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (2.10)$$

Siin intensiivsust väljendatakse võimsusega pinnauhiku kohta. Teisendage see kiirgusspekter lainepikkuste skaalasse ja väljendage intensiivsus foonite arvu kaudu. *Vastus:*

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

3 AATOMISPEKTROSKOPIA

Aatomifüüsika põhiülesanne on aatomi elektronkatte ehituse võimalikult detailne kirjeldamine koos järelmitema optiliste, spektroskoopiliste ja keemiliste omaduste kohta. Aatomi (nagu ka molekuli või tahkise) spektroskoopiliste omaduste aluseks on energeetilise struktuuri kindlakstegemine ja süstematiseerimine, sh füüsikalisel mõtestatud tähistusviisi leidmine aatomi kõikvõimalikele energiaseisunditele. See teave on aluseks näiteks laserite ehituses, aatomispektroskoopias spektrite interpreteerimisel (elementanalüüsis, plasmauringutes, astrofüüsikas jm) ja isegi mõningate füüsikaliste suuruste põhiühikute defineerimisel.

3.1 Kvantmehaanika alused

Klassikalises füüsikas esineb kaks selgelt eristuvat materiarvormi: aine koosneb osakekestest ja valgus (väli) on lainetus. Mitmed 20. sajandi algul teostatud peenemad katsed viitasid aga sellele, et ka valgus koosneb mingitest jagamatutest osakekestest (fotoefekt, Comptoni efekt) ja ka aineosakesed ilmutavad laineomadusi. Seega mikroobjektidel ilmneb ühteaegu kaks klassikalise füüsika seisukohalt vastandlikku omadust. Seda demonstreerib konkreetset footonite korral joonis 2.8, kuid analoogne tulemus on võimalik saada ka näiteks elektronide korral difraktsiooniekspriimentides (Davisson-Germeri katse). Esineb ka rida muid nähtusi, mida on võimatu selgitada klassikalise füüsika raames, näiteks radioaktiivsus, diskreetsed lainepikkused aatomite ja molekulide spektrites, diskreetsed energiatasemed aatomis (Francki-Hertzi katse), aatomi impulsimomendi diskreetsed väärtused (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 eripäraste omadustega objektiga, millele klassikalise füüsika raames otsest analoogi ei leidu. Selliste objektide adekvaatse kirjelduse annab kvantmehaanika. Paraku on viimane üks kõige raskemini omandatavaid kaasaegse füüsika teooriaid. Kvantobjek-

tide iseäralikku loomust kirjeldavaid kvantteoreetilisi kontseptsioone ning selleks vajalikku abstraktset matemaatilist aparati 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 paradokside (nt “Schrödingeri kass”). See aga ei takista kvantmehaanika praktilist rakendamist sest kvantmehaanika prognoosid konkreetsete mõõdetavate olukordade jaoks on täielikus kooskõlas eksperimendiga.

Meie piirdume järgnevas *lainemehaanika* ideede esitamisega. Lainemehaanika on sobilik eeskätt aineosakeste (nagu elektron) ruumilise liikumise mitterelativistlikuks kirjeldamiseks. Samas osakese spinni või ka footoni olekute kvantmehaaniline kirjeldus nõuab juba veidi üldisemat matemaatilist aparati, millesse me siin ei süvene.

Mikroosakestega kaasnevad laineaspektid viitavad sellele, et mikroosakese jaoks ei saa üldiselt spetsifitseerida trajektoori, mida mööda ta liigub, saab vaid kirjeldada tõenäosust tema leidmiseks erinevates ruumipunktides. Analoogia põhjal footoni ja valguslainega (valem 2.7) ning kooskõlas difraktsioonikatsetega seostas de Broglie vaba osakesega laine, mille lainepikkus on

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv},$$

kus p, m, v on osakese impulss, mass, kiirus. Siit on näha, et piirjuhtudel (st suurte kiiruste või massiivsete osakekest korral) on mikroosakese trajektoori mõiste üsna hästi defineeritud (lainepikkus on väga väike). Seega kvantmehaanika kasutamine pole mitte alati tarvilik mikroosakese liikumise kirjeldamiseks (samamoodi nagu alati pole vaja kasutada laineoptikat kuna see taandub piirjuhul kiirteoptikaks).

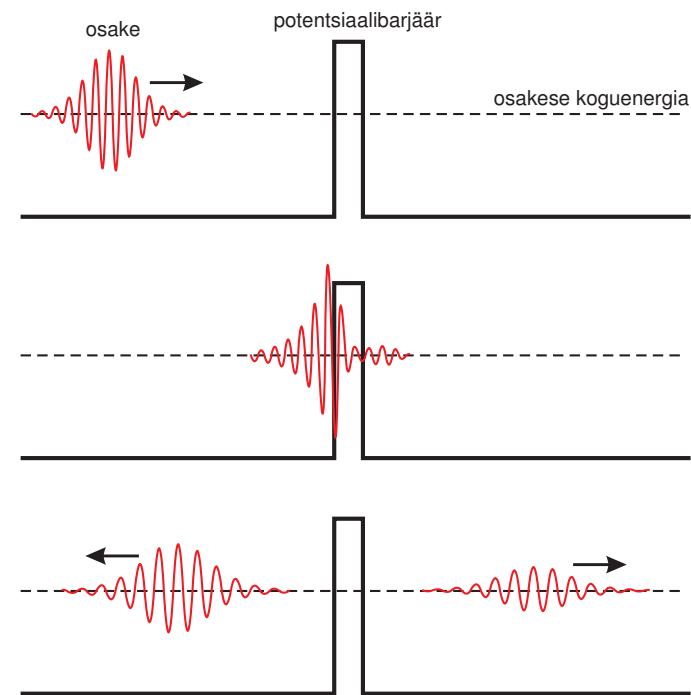
Niisiis mikroosakese liikumisoleku kirjeldamiseks tuleb klassikaliste muutujate (koordinaat, kiirus) asemel kasutusele võtta *lainefunktsioon* $\Psi(x, y, z, t)$, milles sisaldub kogu informatsioon selle osakese liikumisoleku kohta. Samas ei pruugi lainefunktsioon avaldada osakese kohta nii konkreetset informatsiooni nagu osakese trajektoori $x(t), y(t), z(t)$ ja kiirus $v_x(t), v_y(t), v_z(t)$ klassikalises mehaanikas. Võimalik on teada saada vaid seda, millised on mõõdetava füüsikalise suuruse võimalikud väärtused ja kui suure tõenäosu-

sega üks või teine võimalik väärtus antud kvantoleku mõõtmisel realiseerub. Näiteks suurus $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ kirjeldab tõenäosust leidmaks osakese viibivana ajahetkel t ruumipunkti (x, y, z) ümbruses. See ei tähenda mitte et kvantmehaanika kirjeldaks olukorda puudulikult vaid näiteks täpne koordinaat ja kiirus ei olegi mikroosakese jaoks samaaegselt määratletavad.

Mikroosakese koordinaadi ja kiiruse (impulsi) samaaegse determineerimine võimatust (määramatuse printsiipi) võib illustreerida järgmise näitega. Osakese asukoha määramiseks tuleks sellele suunata valguskiir ja registreerida osakeselt hajunud valgust (nt mikroskoobi all). On hästi teada, et mikroskoobi ruumiline lahutusvõime on kasutatava lainepikkuse suurusjärgus. Järelikult tuleb täpse tulemuse saamiseks kasutada lühema lainepikkusega kiirgust. Kuid kiirgus koosneb kvantidest, mille impulss, vastavalt valemile 2.7, on seda suurem mida väiksem on lainepikkus. Järelikult, mida lühema lainepikkusega kiirgust kasutada, seda suurema määramatuse omandab vaadeldava osakese kiirus peale "põrget" kiirguskvandiga. Toodud arutlusest võib jääda mulje, nagu oleks osakesel täpne asukoht ja kiirus põhimõtteliselt olemas, lihtsalt vaatlejal puudub võimalus nende teadasaamiseks. Sel juhul kirjeldaks lainefunktsioon lihtsalt vaatleja teadmiste piiratud. Siiski, kvantmehaanika praeguse interpretatsiooni järgi ei tea "elektron ise" ka oma asukohta või kiirust kuni neid ei ole mõõdetud. Teisisõnu, enne mõõtmisakti viibib osake üldiselt superpositsioonilises olekus, mõõtmise hetkel toimub aga lainefunktsiooni "kollaps" ja mõõdetav suurus (nt koordinaat) omandab täpse väärtuse.

Märgime, et üldjuhul $\Psi(x, y, z, t)$ on kompleksarvulise väärtusega funktsioon. Põhjus on selles, et erinevalt klassikalisest (reaalarvulise väärtusega) lainest ei ole kvantmehaanilise lainefunktsiooni faas otseselt mõõdetav suurus, kuid on ometigi tarvilik selleks, et interferents jm lainefektid saaksid üldse aset leida. Kompleksmuutuja võimaldabki faasiinfo sobival viisil kaasata.

Mingisuguse ettekujutuse osakese ja laine vahekorrald võiks anda tunnelleerumise näide joonisel 3.1. Sellise osakese olekut, mille asukoht ruumis on "enam-vähem" teada, kirjeldab kvantmehaaniliselt lainefunktsioon, mis on lokaliseeritud selle osakese asukoha ümbruses. Osakese võib leida viibivana kõige tõenäolisemalt (kuid mitte tingimata) selles ruumipunktis, kus asub selle lainepaketi maksimum. Liikugu selline osake potentsiaalibarjääri suunas. Potentsiaalibarjääri all mõistame siin ruumi piirkonda (jõuvälja), kus osakese potentsiaalenergia on negatiivne, st potentsiaalibarjääri kõrgus ületab osakese koguenergia väärtust. Klassikaliselt tähendab see seda, et osake pörkub barjäärilt tagasi (nagu vastu seinat visatud pall). Kvantmehaanika lubab siiski osakesel mingi tõenäosusega "tunnelleeruda" läbi barjääri. See tähendab, et peale barjäärini jõudmist algne lainepakett lahknub kahte ossa, millest üks (mis liigub tagasi) kirjeldab osakese peegeldumist barjäärilt ja teine (mis jätkab edasiliikumist) kirjeldab barjääri läbimist. See ei



Joonis 3.1: Osakese tunnelleerumine läbi potentsiaalibarjääri. Rasvane must kõver kirjeldab potentsiaalse energia sõltuvust ruumikoordinaadist, punast värvi otsilleerivad kõverad illustreerivad osakese lainefunktsiooni (nooled näitavad selle lainepaketi liikumise suunda).

tähenda, et osake ise laguneks kaheks, vaid vastavate lainepakettide amplituudid kirjeldavad barjääri läbimise või barjäärilt peegeldumise tõenäosust. Kvantmehaanika lainevõrrandi abil saab peegeldunud ja läbinud laine täpselt välja arvutada. Kui vastavat katset identsetel tingimustel palju kordi korrata, siis mõõtmistulemuste statistika koondubki lõpuks nendeks arvutatud tõenäosusteks. Konkreetse katse tulemust (et kas osake läheb seinast läbi või mitte) ei suuda aga kvantmehaanika ennustada.

Lainefunktsioon kirjeldab vaid osakese olekut antud hetkel. Selleks, et ennustada osakese edasist käitumist, on tarvis teada liikumisseadust (lainevõrrandit), mis determineeriks lainefunktsiooni evolutsiooni etteantud tingimus-

tes. Lainevõrrand, nii nagu kõik dünaamikat kirjeldavad seadused füüsikas, peab olema teatav diferentsiaalvõrrand. Selle tegi kindlaks 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 (elektrivälja, magnetvälja, gravitatsioonivälja vm). Võrrandi paremal poolel olev operatsioonide kogumik (mis on rakendatud funktsioonile Ψ) 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 lainefunktsiooni (osakese olekut) alghetkel, võimaldab Schrödingeri võrrand arvutada lainefunktsiooni (osakese oleku) suvalisel ajahetkel. Seega Schrödingeri võrrand täidab lainemehaanikas sama rolli mis Newtoni II seadus ($\mathbf{F} = m\mathbf{a}$) klassikalises mehaanikas. Schrödingeri võrrand on postulaatiivne, seda ei ole võimalik millestki tuletada (vähemalt mitte kvantmehaanika enese raames), kuigi teatava eksperimendialfaktidele tugineva mõttekäigu varal on võimalik selle võrrandi kuju "ära mõistatada".

Märgime eelnevale täienduseks, et lainefunktsiooni mõiste võimaldab kirjeldada vaid osakeste kulgliikumist (ruumikoordinaadid x, y, z). Kuid mikroosakesel võib leida ka muid vabadusastmeid nagu spinn või siis fotonite puhul polarisatsioon. Kui lainefunktsiooni puhul saab rääkida tõenäosusest osakese leidmiseks etteantud ruumipunktis, siis näiteks polarisatsiooni puhul tuleks rääkida tõenäosusest, et fotonit võib leida etteantud polarisatsiooniseisundis. Oletagem konkreetse mõttes, et lineaarselt polariseeritud valguslaine langeb polarisaatorile, mis laseb läbi vaid vertikaalselt polariseeritud valgust. Kui pealelangeva valguse polarisatsioonitasand moodustab vertikaaliga nurga ϕ , siis teatavasti polarisaatorit läbinud valguse suhteline intensiivsus on $\cos(\phi)^2$. Fotonite tasandil tähendab see, et keskmiselt vaid $\cos(\phi)^2$ osa fotonitest läbib polarisaatori, ülejäänud neelduvad selles. Nimetagem vertikaalselt polariseeritud fotonit viibivana olekus V, horisontaalselt polariseeritud fotonit aga olekus H. Niisiis võib väita, et polarisaatorile langeva fotonit 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). Algselt nurga ϕ all polariseeritud fotonit tuleb aga lugeda viibivana superpositsioonilises olekus $\cos(\phi)V + \sin(\phi)H$, mis mõõtmisakti hetkel "kollapseerub" vastava tõenäosusega kas olekusse H või olekusse V. Ringpolariseeritud valguse puhul läbiks foton polarisaatori täpselt 50%-lise tõenäosusega. Sellist fotonit olekut võib

esitada superpositsioonina $(1/\sqrt{2})V \pm (i/\sqrt{2})H$, kus imaginaarühik i tekitab 90° faasinihke ristuvate komponentide vahel nagu tarvilik ringpolariseerituse tekitamiseks. Kirjeldatud matemaatilise formuleeringu näiline erinevus lainemehaanikast on tingitud asjaolust, et ruumikoordinaadi võimalikud väärtused (mõõtmistulemused) moodustavad kontinuumi, polarisatsiooni korral on aga diskreetsed.

3.2 Osake potentsiaaliaugus

Erilist huvi pakub osakese liikumine statsionaarsetes tingimustes (kus U ei sõltu ajast). Selle näiteks on elektroni liikumine aatomituuma mõjupiirkonnas. Sel juhul eksisteerivad Schrödingeri võrrandil statsionaarsed, ajas muutumatud lahendid. Statsionaarse oleku lainefunktsioon avaldub kujul $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp(-iEt/\hbar)$, kus E on osakese koguenergia ja ψ on ainult ruumikoordinaatidest sõltuv funktsioon. $\exp(-iEt/\hbar)$ on nn faasikordaja, mis ei mõjuta osakese mõõdetavaid karakteristikuid. Näiteks osakese ruumilise paiknemise tõenäosus $|\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\psi(x, y, z)|^2$ ei sõltu ajast. Seega on tegemist **seisevlainega** (st laine amplituudi jaotus ruumis on muutumatu). ψ rahuldab nn. statsionaarset Schrödingeri võrrandit

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (3.1)$$

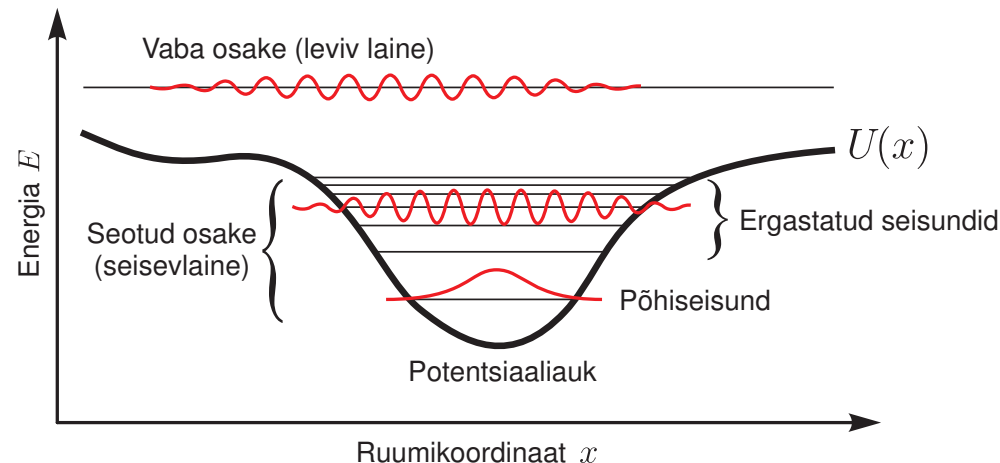
Oletagem nüüd (ühemõõtmelise näite varal), et funktsioon $U(x)$ omab miinimumi teatavas ruumipunktis x_0 , st x_0 ümbruses on "potentsiaaliauk". Sellises potentsiaaliväljas liikuv osake võib "jääda lõksu" x_0 lähedusse tingimusel, et tema koguenergia on piisavalt väike, nii et ta ei saa enam august välja (joon 3.2). Mitte igasuguse energiaga seotud seisund ei anna statsionaarset olekut. Eksisteerivad vaid diskreetsed energiaväärtused E , mille puhul võrrand 3.1 on lahenduv. Need lubatud energiaväärtused sõltuvad potentsiaaliaugu kujust. Seejuures ühele energiale võib vastata ka mitu erinevat kvantolekut (ehk lainefunktsiooni 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 konstruktiivset interferentsi iseendaga, mille tulemusena tekib seisevaine. Muude energiate korral on interferents destruktiiivne.

Võrrandi 3.1 lahendamise käigus kerkib tavaliselt esile teatav hulk *kvantarve*. Need on parameetrid, millele tuleb omistada diskreetsed arvulised väärtused selleks, et Schrödingeri võrrand oleks üldse lahenduv. Iga kvantarv viitab enamasti mingile jäävusseadusele (energia, pöördimpulss vms). Kvantarvud ilmuvad võrrandi lahendamise käigus välja seoses tingimustega, mida esitatakse lainefunktsioonile, et viimane oleks füüsikaliselt aktsepteeritav (nt lainefunktsioon peab olema üheselt määratud, ruumiliselt pidev ja normeeritav). Selline tingimus võib sisuliselt tähendada näiteks asjaolu, et seisvaine peab sisaldama täisarvu poolaine pikkusi kindlustamaks konstruktiivset interferentsi (nagu võnkumine pinguldatud pillikeeles). Konkreetset statsionaarset kvantolekut antud potentsiaaliväljas võib määratleda nende kvantarvude täieliku komplektiga. Joonisel 3.3 on näitena toodud energiatasemed mõningate lihtsamate mudelsituatsioonide jaoks. Muuseas tasub tähele panna, et ühegi potentsiaaliaugu korral ei eksisteeri sellist statsionaarset seisundit, kus osake “lebaks liikumatult” potentsiaaliaugu põhjas (klassikaliselt lubatav olukord), vaid alati eksisteerib teatav minimaalne energia (nn nullenergia). See tuleneb juba eespool mainitud määramatuse relatsioonist koordinaadi ja impulsi vahel (mis sisaldub varjatult Schrödingeri võrrandis). Seda minimaalse energiaga seisundit nimetatakse süsteemi *põhiseisundiks* (kvantmehaanilise ostsillaatori korral ka nullvõnkumisteks), kõik kõrgema energiaga seisundid on *ergastatud seisundid*.

3.3 Ühe-elektronilised (vesinikusarnased) aatomid

Ühe-elektronilised aatomid on H, He⁺, Li²⁺ jne. Aatomispektroskoopias on neil eriline roll kuna nad esindavad ainult kahest laetud osakesest (tuum+elektron) koosnevat mudelsüsteemi, mille kvantteoreetiline analüüs on suhteliselt lihtne ja annab analüütilisi lahendeid. Nende aatomite spektrid on ka kõige lihtsama iseloomuga. Nimelt täheldati juba tükk aega enne kvantteooria loomist, et vesinikuaatomi poolt kiirataivate kõikvõimalike spektrijoonte lainepikkused on arvutatavad lihtsa valemiga (*Rydbergi valem*)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (3.2)$$



Joonis 3.2: Osake potentsiaaliväljas. Rasvane must joon kujutab potentsiaalse energia sõltuvust ruumikoordinaadist, punast värvi ostsilleerivad kõverad sümboliseerivad aga osakese lainefunktsiooni.

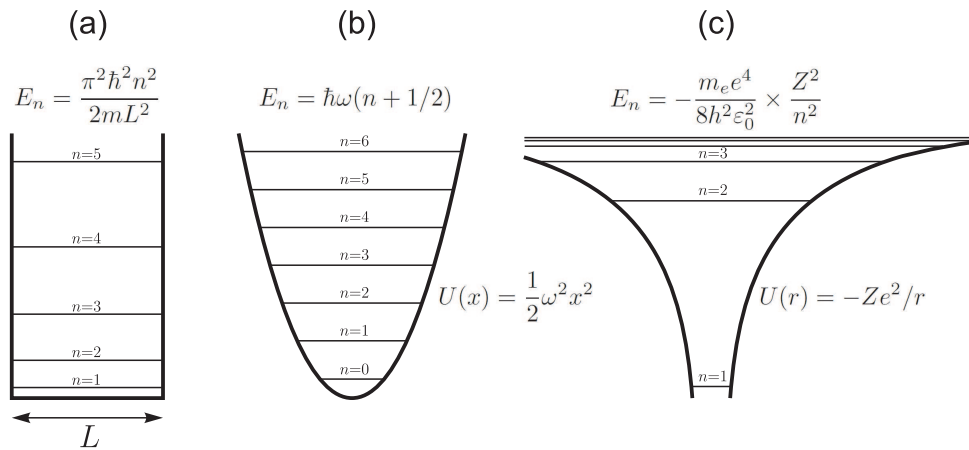
kus m, n on positiivsed täisarvud ja $R_H \approx 10967758 \text{ m}^{-1}$ (nn *Rydbergi konstant*). He⁺, Li²⁺ jms ühe-elektroniliste ionide korral kehtib analoogiline seos:

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

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

Mitmeelektroniliste aatomite korral ei õnnestunud üldjuhul nii lihtsaid empirilisi avaldise spektrijoonte lainepikkuste kirjeldamiseks leida (v.a. üksiku valentselektroniga aatomite, nt leelismetallide korral). Küll aga saab sõnastada rida üldisemaid empirilisi tähelepanekuid spektrijoonte lainepikkuste kohta, mis annavad vihjeid aatomi struktuuri ja selles toimuvate protsesside kohta:

- Aatomi iga spektrijoone sagedus on avaldatav kui kombinatsioon (summa või vahe) kahe teise sama aatomi spektrijoone sagedusest (Ritzi kombinatsiooniprintsiip).
- Kiirgusspektris leidub hulga rohkem spektrijoone kui neeldumisspektris. Seejuures igale neeldumisjoonele leidub sama sagedusega kiirgusjoon.

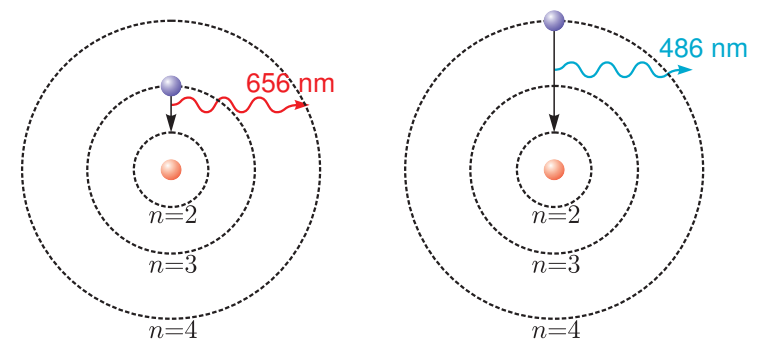


Joonis 3.3: Osakese energiaseisundid potentsiaaliaugus. (a) Lõpmata sügav püstiste seintega potentsiaaliauk. (b) Harmoonilise ostillaatori potentsiaal. (c) Elektron vesinikusarnases aatomis (Coulomb'i potentsiaal). Kahel esimesel juhul on tegu ühemõõtmelise, viimasel juhul aga kolmemõõtmelise potentsiaaliauguga.

- Aatomi ergastamine kiirgusega, mille lainepikkus on väiksem kui λ , tingib kiirgusspektris kõiki spektrijooni, mille lainepikkus on suurem kui λ .

3.3.1 Bohri teooria

Klassikalises (Rutherfordi) aatomimudelil elektron tiirleb ümber aatomituumale nagu planeet ümber päikese (gravitatsiooni asemel on vaid kulooniline vastasmõju). Kõverjoonelisel trajektoril liigub aga elektron kiirendusega ja peaks seega kiirgama elektromagnetlaineid. Selle tõttu peaks elektron aegmööda kaotama kogu oma energia ja kukkuma spiraalset trajektoori mööda tuumale. Ükski klassikaline aatomimudel ei suuda seletada ei aatomite stabiilsust ega spektraalkarakteristikat (k.a. valemi 3.2 päritolu). Selles võib veenduda kas või selle põhjal, et klassikalisele füüsikale teadaolevate teemakohaste fundamentaalkonstantide (m_e , e , ϵ_0 , c) baasil ei õnnestu konstrueerida ühtegi sellist pikkuse dimensiooniga kombinatsiooni, mis oleks aatomite teadaolevate mõõtmete suurusjärgus ($\sim 10^{-10}$ m). Seetõttu kvantmehaanika



Joonis 3.4: Valguskvandi kiirgumine Bohri vesinikuaatomi mudelis.

valemites figureerib klassikalisele füüsikale tundmatu Plancki konstant.

Ühte vaheetappi üleminekul kaasaegsele kvantteooriale kirjeldab Bohri teooria (1913), mis täiendas klassikalist aatomimudelit järgmiste hüpoteesidega.

1. Lõpmatust hulgast elektronorbiitidest, mis on võimalikud klassikalise mehaanika järgi, realiseeruvad tegelikult vaid mõned diskreetsed liikumised, mis rahuldavad teatud kvanttingimust. Nimelt elektroni orbitaalne impulsimoment peab olema Planki konstandi täisarvkorde: $L = n\hbar$, kus $n = 1, 2, \dots$. Sellistel orbiitidel asuv elektron ei kiirga elektromagnetlaineid vaatamata sellele, et ta liigub kiirendusega.
2. Valgus kiirgub või neeldub üksikute kvantide kaupa elektroni siirdel ühest statsionaarsest olekust teise (joon. 3.4):

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

Esimest hüpoteesi põhjendas de Broglie hiljem sellega, et orbiidi pikkusele peab mahtuma täisarv lainepikkusi (valem 2.8) selleks et tekiks seisevlaine.

Edasi järgneb Bohri teoorias lihtne klassikaline analüüs elektroni liikumisest ringorbiidil kuloonilises jõuväljas

$$F(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (3.3)$$

kus Ze on tuumalaeng ja r on elektroni kaugus tuumast. Selgub, et kvanttingimusega lubatavatel orbiitidel on elektroni koguenergia antud valemiga⁸

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \times \frac{Z^2}{n^2} \approx -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (3.4)$$

ja kaugus tuumast valemiga

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \times \frac{n^2}{Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}, \quad (3.5)$$

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

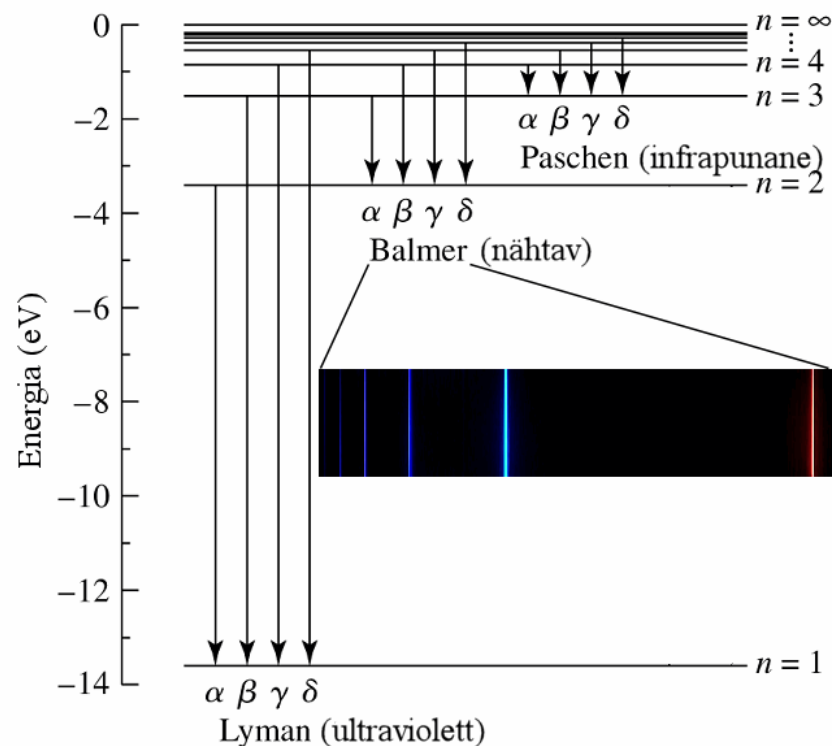
Bohri teise postulaadi põhjal võib nüüd arvutada spektrijoonte sagedused: $\hbar\omega = E_n - E_m$. Kuna $\omega = 2\pi c/\lambda$, siis

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4 Z^2}{8h^3 c \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (3.6)$$

Saadud valem on oma kujult identne empiirilise seosega 3.2 ja Rydbergi konstandi teoreetiline väärtus ühtib üsna täpselt eksperimendist saaduga. Nagu ilmneb vesinikuaatomi energiatasemete diagrammilt (joon. 3.5), on võimalik spektrijooned grupeerida erinevatesse *seeriatesse*. Selliste seeriade olemasolu aitas kaasa empiirilise seose 3.2 leidmisele. Kuna vesinikuaatom on suhteliselt lihtsa ehitusega, siis paiknevad energiatasemed üsna hõredalt ja nähtavasse diapasooni langevad ainult mõningad Balmeri seeria jooned. Keerulisemate aatomite puhul on nähtavate spektrijoonte arv märksa suurem.

Kuigi Bohri teooria annab mõningaid kvantitatiivselt õigeid tulemusi vesinikusarnaste aatomite korral, ei ole võimalik seda üldistada mitmeelektronilistele süsteemidele, sest puudub võimalus elektronide omavaheliste interaktsioonide arvestamiseks. Samuti jääb segaseks, milline on elektronülemineku ja kiirguse tekkimise täpsem mehhanism ning mis määrab

⁸Siin 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 3.5: Vesinikuaatomi energiatasemete diagramm ja spektraalseeriad.

spektrijoonte tugevuse (ülemineku tõenäosuse). Bohri teooriat on võimalik mingil määral edasi arendada vaadeldes elliptilisi orbiite ja relativistlikke parandusi elektroni energiale. Sellises laiendatud käsitluses kvantarvu n ei seota impulsimomendiga, vaid energia ja impulsimoment on kumbki eraldi kvantiseeritud. Selgub, et spektrijoonel peab eksisteerima peenstruktuur tingituna valemiga 3.4 antud energiatasemete lõhenemisest. Need teooriad moodustavad nn vana kvantmehaanika, millel tänaseks on vaid ajalooline väärtus.

ÜLESANNE 7. Leidke, kui suur on elektroni kiirus vesinikuaatomi esimesel orbiidil Bohri teooria järgi. *Vastus:* $v = 0,0073c$.

ÜLESANNE 8. Vesinikuaatomi teatud spektrijoonel lainepikkus on 486,1320 nm. Hiljem avastati sellele lähedane spektrijoon lainepikkuse-

ga 485,9975 nm. Näidake, et viimane peab kuuluma deuteeriumile. Nimelt valemi 3.6 tuletamisel on kasutatud eeldust, et aatomituum on hulga raskem kui elektron, tegelikult oleks õigem eeldada, et elektron ja tuum tiirlevad ühise masskeskme ümber, mistõttu valemis 3.6 tuleks elektroni massi asemel kasutada elektroni ja tuuma taandatud massi.

3.3.2 Kvantmehaaniline teooria

Kvantmehaanika seisukohalt viibib aatomituuma läheduses liikuv elektron potentsiaaliaugus, mida kirjeldab avaldis (elektroni potentsiaalne energia jõuväljas 3.3)

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

Siinkohal me ei lasku Schrödingeri võrrandi 3.1 lahendamisesse (isegi niivõrd lihtsa süsteemi korral hõlmab see kümmekond lehekülge), vaid sõnastame ainult tulemused, mis saadakse elektroni liikumise kvantmehaanilisel analüüsimisel kuloonilises potentsiaaliväljas. Ei ole üllatav, et kõikvõimalike statsionaarsete olekute energiad ühtivad täpselt Bohri teooria tulemustega. Kuid erinevalt Bohri teooriast ei ole tarvis mingit täiendavat oletust orbiitide kvantiseerimisest, vaid olekute diskreetsus tuleneb Schrödingeri võrrandi iseloomust. Täisarvulist indeksit n , mis sisaldub valemis 3.4, nimetatakse *peakvantarvuks*. See on üks kvantarvudest, millele tuleb omistada diskreetseid väärtusi selleks et Schrödingeri võrrand oleks üldse lahenduv.

Selgub, et energiatasemed 3.4 on kõdunud, st igale tasemele vastab mitu erinevat lainefunktsiooni. Neid olekuid tuleb eristada täiendavate kvantarvudega. *Orbitaalkvantarv* ℓ fikseerib elektroni orbitaalse pöördimpulsi l mooduli $|l| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$. Antud n korral võib orbitaalkvantarv omandada n erinevat väärtust $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Pöördimpulsi vektori suund ei olegi kvantmehaanikas täpselt määratud, küll on aga määratud selle vektori üks komponent (nt välise magnetvälja sihiline komponent). Selle fikseerib *magnetkvantarv* m_ℓ vastavalt valemile $l_z = m_\ell\hbar$. Magnetkvantarvu võimalikud väärtused on $m_\ell = 0, \pm 1, \dots, \pm\ell$, kokku $2\ell + 1$ tükki. Kõduvust m_ℓ järgi on võimalik eemaldada magnetvälja rakendamise, sellest ka kvantarvu nimetus. Viimaks tuleb arvesse võtta asjaolu, et elektronil (nagu ka paljudel teistel

elementaarosakestel) on olemas sisemine pöördimpulss, mida karakteriseerib kvantarv $s = 1/2$ ($|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$). Seda omaimpulsimomenti nimetatakse *spinniks*. Spinn-momendil on järelikult kaks erinevat orientatsiooni, mida määratleb kvantarv $m_s = \pm 1/2$. Kokkuvõttes saame, et energiatasemele E_n vastab $2n^2$ erinevat kvantolekut.

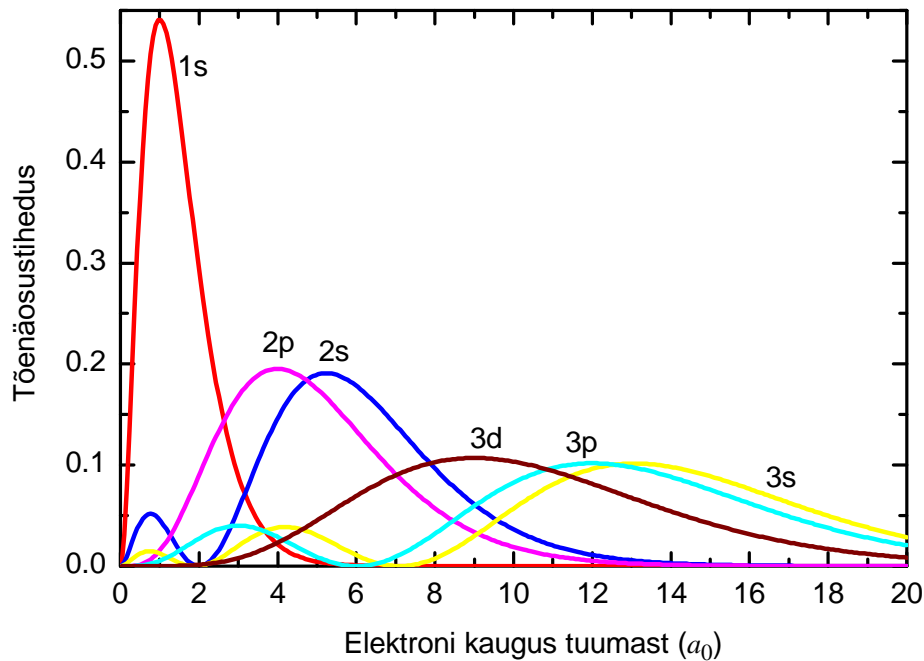
Algelise ettekujutuse spinnist (ja sellega kaasnevast magnetmomendist) saab kui vaadelda elektroni kui pöörlevat laetud kerakest. Selline tõlgendus on siiski probleemne, sest elektron on praeguste teadmiste kohaselt punkt-osake, millel puudub sisemine struktuur ja füüsiline mõõde. Pöördimpulsi klassikaline määratlus nõuab aga liikuvat massi, millel on nullist erinev õlg pöörlemistele 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 (lainefunktsiooni) 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 kvantmehaanika veidi sügavamas käsitluses kui seda on lainemehaanika). Ajaloolistel põhjustel on tavaks tähistada orbitaalkvantarvu ℓ väärtusi tähtedega:

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

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

Elektroni lainefunktsiooni võib vaadelda kui kahe teguri korrutist. Üks teguritest on radiaalne osa, mis kirjeldab elektroni paiknemise tõenäosustihedust erinevatel kaugustel tuumast. See sõltub kvantarvudest n ja ℓ (joon 3.6). Nagu näha, Bohri teooriast saadud orbiitide raadiusi 3.5 tuleb tõlgendada kui elektroni karakterset (kõige tõenäolisemat) kaugust tuumast. Teine tegur lainefunktsioonis kirjeldab aga tõenäosuspilve suunakarakteristikut. See on määratud kvantarvudega ℓ ja m_ℓ (joon 3.7). Lainefunktsiooni suunakarakteristika määrab näiteks keemiliste sidemete orientatsiooni.

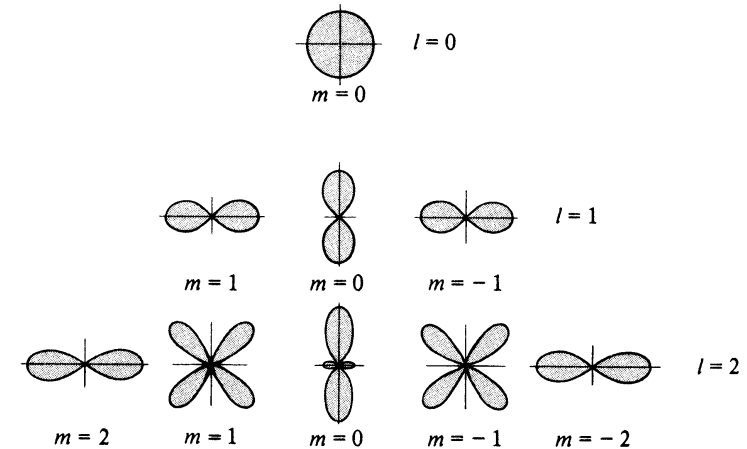


Joonis 3.6: Elektroni erinevate orbitaalide tõenäosuspilve radiaalne jaotus vesinikusarnases aatomis. Kaugus tuumast on antud Bohri raadiustes (valem 3.5).

3.3.3 Spektri peenstruktuur

Osutub, et kui võtta arvesse mitmesuguseid peenemaid efekte, ei ole vesinikusarnase aatomi energiatasemed 3.4 siiski täielikult kõdunud. Nende lõhenemine on aga nii väike, et jämeda spektroskoopilise mõõtmise käigus võib see jääda märkamata. Suurima panuse lõhenemisse annavad mitmesugused relativistliku iseloomuga efektid: relativistlik parandus elektroni energia arvutamisel ja spinn-orbitaalne vastasmõju. Need tingivad spektri nn. *peenstruktuuri*.

Bohri teooria võimaldab kergesti hinnata elektroni kiirust ringorbiidil aatomituuma suhtes (ülesanne 7). Vesinikuaatomi esimesel orbiidil tuleb see võrdseks $v = \alpha c$, kus $\alpha = \frac{e^2}{(2hc\epsilon_0)} \approx 1/137$ (seda nimetatakse



Joonis 3.7: Elektroni erinevate orbitaalide tõenäosuspilve suunasõltuvus vesinikusarnases aatomis. Vertikaalne, z -telg on sümmeetriateljeks.

peenstruktuurikonstandiks 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 $mv^2/2 = p^2/(2m)$. Eirelatiivsusteooria järgi on aga elektroni kiineetiline energia (koguenergia miinus seisenergia) $\sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} - mc^2 \approx p^2/(2m) + p^4/(8m^3c^2) + \dots$. Väikeste kiiruste juures on see üsna lähedane klassikalisele energiaavaldisele. Kõige jämedamat parandust võib kvantmehaanilises analüüsis arvesse võtta kui väikest häiritust. Vastav arvutus vesinikusarnase aatomi lainefunktsioonide korral annab tulemuseks energiatasemete nihke suurusega

$$\Delta E = -\alpha^2 \left(\frac{1}{\ell + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \frac{Z^4}{n^3} R. \quad (3.7)$$

Seega kaob ära kõduvus kvantarvu ℓ järgi.

Vaatleme nüüd lähemalt spinn-orbitaalne vastasmõju tekkimist. Elektron liigub üsna suure kiirusega tuuma poolt tekitatud kuloonilises elektriväljas. Nagu elektrodünaamikas näidatakse, sõltub elektromagnetväli sellest, mil-

lises taustsüsteemis teda vaadeldakse. Kui tuumaga seotud taustsüsteemis eksisteerib ainult elektrivälja, siis elektroniga kaasaliikuv vaatleja tajub lisaks ka magnetvälja olemasolu.⁹ Viimane interakteerub elektroni spinnmagnetmomendiga (nagu kompassinõel Maa magnetväljas). Selle interaktsiooni energia sõltub elektroni spinn-momendi s orientatsioonist orbitaalse impulsimomendi l suhtes. Nende impulsimomentide vastastikune orientatsioon määrab aga summaarse impulsimomendi $j = l + s$, mille mooduli fikseerib kvantarv j vastavalt valemile $|j| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$. Kvantarv j võib omandada väärtusi $|\ell \pm s|$, kus $s = 1/2$ on elektroni spinn-kvantarv.

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

$$\Delta E = \alpha^2 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\ell(\ell+1)(\ell+1/2)} \frac{Z^4}{n^3} R. \quad (3.8)$$

Huvitaval kombel on kummaski mehhanismist tingitud lõhenemised samas suurusjärgus ($\sim \alpha^2 Z^4 R_\infty / n^3$). Summaarne energiatasemete nihe (mis saadakse avaldiste 3.7 ja 3.8 summeerimisel) jääb sõltuma ainult kvantarvudest n ja j :

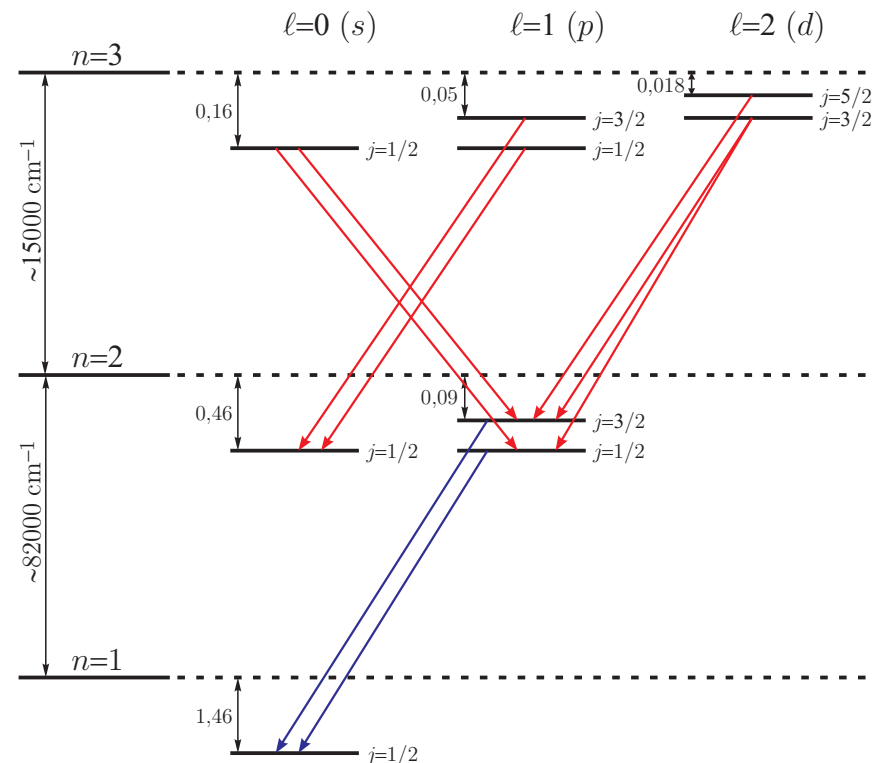
$$\Delta E = \alpha^2 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) \frac{Z^4}{n^3} R. \quad (3.9)$$

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

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

Iga j -ga identifitseeritud energiatase on omakorda $2j + 1$ -kordselt kõdunud vastavalt kvantarvule m_j , mis määrab j ühe komponendi j_z ja võib omandada väärtusi $m_j = 0, \pm 1, \dots, \pm j$. Niisiis spinn-orbitaalse vastasmõju arvesta-

⁹Võib arutleda ka nii et elektroniga kaasaliikuva vaatleja seisukohalt tsirkuleerib prooton ümber elektroni ja tekitab seeläbi magnetvälja elektroni asukohas.



Joonis 3.8: Vesinikuaatomi spektrijoonte peenstruktuuri moodustumine. Energias on antud cm^{-1} -tes.

misel 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 l ja s interaktsiooni tõttu nende komponendid l_z ja s_z ei ole täpselt määratud ja kvantarvude m_ℓ ja m_s kasutamine on ebaotstarbekas.

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

Energiasemete 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

kristallvõrre, kus ta kogeb ümbritsevate ionide elektrivälja.

ÜLESANNE 9. Lähtudes valemist 3.9 leidke, mitmeks komponendiks laguneb vesiniku energiatase peakvantarvuga $n = 4$, joonestage vastav energiatasemete skeem ja identifitseeriga energianivood kvantarvuga j .

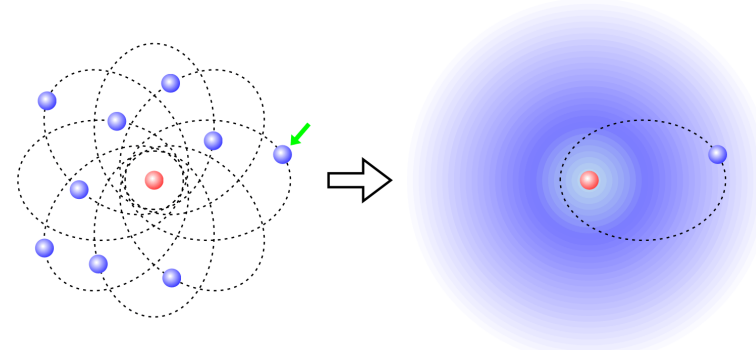
3.4 Mitme-elektronilised aatomid

3.4.1 Tsentraalse välja lähendus. Aatomi elektronkonfiguratsioon.

Mitme-elektroniliste aatomite analüüs 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. 3.9). Seega ülesanne on analüüsida üksiku elektroni liikumist mittekuloonilises, ent siiski tsentraalses jõuväljas $U(r)$.¹⁰ Analüüs näitab, et põhiline erinevus võrreldes vesinikusarnase aatomiga on kõduvuse kadumine kvantarvu ℓ järgi. Seejuures suurema ℓ puhul on ka elektroni energia suurem, sest suure impulsimomendi tõttu elektroni lainefunktsioon ei tungi eriti tuuma lähedale. $(2\ell + 1)$ -kordne kõduvus m_ℓ järgi ja 2-kordne kõduvus m_s järgi jäävad siiski püsima.

Niisiis ühe-elektronseid seisundeid saab endiselt kirjeldada kvantarvude komplektiga $n \ell m_\ell m_s$. Osutub, et peakvantarv n iseloomustab endiselt elektronpilve karakterset (keskmist) kaugust tuumast. Seetõttu öeldakse, et need seisundid, mida iseloomustab sama peakvantarv, moodustavad *elektronikihi*. Sama n ja ℓ väärtusega olekud moodustavad *alamkihi*. Alamkiht koosneb omakorda *orbitaalidest* (orbitaal on elektroni ruumiline lainefunktsioon, määratud kvantarvudega $n \ell m_\ell$, vt joon. 3.6 ja 3.7). Iga orbitaalile mahub kaks vastassuunalise spinniga elektroni.

¹⁰Suurtel kaugustel tuumast muutub $U(r)$ kulooniliseks, sest elektroni eemaldamisel jääb järgi ühekordselt laetud ion.



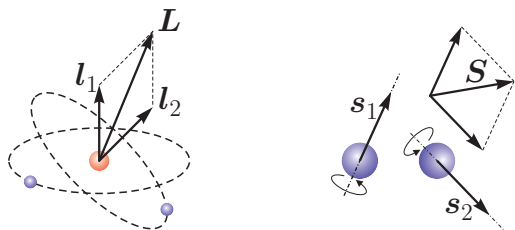
Joonis 3.9: Sõltumatute elektronide ja tsentraalse välja lähendus.

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 energiaalt kõige soodsama konfiguratsiooni. Selle moodustamisel tuleb arvesse võtta asjaolu, et elektronid on fermionid, mis tähendab seda, et ühte olekut (spetsifitseeritud kvantarvudega n, ℓ, m_ℓ, m_s) saab hõivata ainult üks elektron korraga (*Pauli keeluprintsiip*).¹¹ Arvestades kõduvust m_ℓ ja m_s järgi, saab alamkihile orbitaalkvantarvuga ℓ paigutada kuni $2(2\ell + 1)$ elektroni:

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

Nendest kaalutlustest tulenev elektronkihtide täitumise järjekord määrab perioodilisuse tabeli struktuuri ja keemiliste elementide omadused (joon. 3.10). Näiteks kõige välimise (valents) elektronikihi täituvus määrab ionisatsioonienergia, mis omakorda määrab aatomite oksüdeerivad või redutseerivad omadused. Kvantarvud ℓ ja m_ℓ iseloomustavad orbitaalide kuju, mis määrab keemiliste sidemete orienteerituse jne.

¹¹Arvestamaks asjaolu, et elektronid on eristamatud, moodustatakse aatomi kui terviku lainefunktsioon ühe-elektronsete seisundite lineaarkombinatsioonina. Viimane on selliselt konstrueeritud, et ta on identselt null niipea kui kaks elektroni omavad ühesugust lainefunktsiooni (st sama kvantarvude komplekti).



Joonis 3.11: Elektronide orbitaalse- ja spinn-momentide liitumine.

Osutub, et reas $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ orbitaalide energia ei kasva monotoonselt, vaid ligikaudu proportsioonis 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 tõdeda, et aatomi elektronkonfiguratsioon ongi parim resultaat, mida on võimalik sõltumatute elektronide ja tsentraalse välja lähenduses saavutada. Elektronkonfiguratsioon kirjeldab vaid väga jämedalt aatomi energiaseisundeid, viimaste detailsem klassifitseerimine nõuab juba peenemate interaktsioonide arvestamist.

3.4.2 Russell-Saundersi skeem

Tsentraalse välja lähenduses ignoreeritakse mitmeid interaktsioone elektronide vahel. Need on: mittetsentraalne kulooniline vastasmõju (e. orbitaalmomentide vastasmõju), spinn-orbitaalne vastasmõju ja spinn-spinn vastasmõju. Nende interaktsioonide tõttu tekib elektronkonfiguratsiooniga kirjeldatavate energiaseisundite lõhenemine. Samuti nagu vesinikuaatomi korral ei ole kvantarvud m_ℓ ja m_s sobilikud energeetiliste 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 orbitaal-

momentide vastasmõju on hulga tugevam kui spinn-orbitaalne vastasmõju. Elektronsüsteemi energia sõltub orbitaalsete impulsimomentide vastastikusest orientatsioonist (joon. 3.11). Seega tuuakse sisse kvantarv L , mis määrab summaarse orbitaalse pöördimpulsi $L = \sum_i l_i$ (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 $S = \sum_i s_i$. Viimaks võetakse arvesse interaktsiooni L ja S vahel. Nende vektorite vastastikust orientatsiooni iseloomustab kvantarv J , mis määrab süsteemi summaarse pöördimpulsi $J = L + S$. J võib omandada väärtusi vahemikus $|L - S|$ kuni $L + S$. Seega erineva J väärtusega olekuid on $2L + 1$ või $2S + 1$ sõltuvalt sellest, milline on L ja S vahekord. Enamasti $S \leq L$, seega erinevate energiatasete arv on $2S + 1$. Viimast nimetatakse seetõttu seisundi (L, S) *multipletsuseks*. Seda terminoloogiat säilitatakse ka juhul kui $L < S$. Vektori J projektsiooni etteantud sihile määrab kvantarv M_J , mis võib omandada väärtusi $-J, -J + 1, \dots, J$. Kuna M_J mõjutab vaid resultatiivse impulsimomendi suunda, millest aatomi energia vabas ruumis ei saa sõltuda, siis J -ga fikseeritud olekud on $2J + 1$ kordselt kõdunud.

Niisiis antud olukorras on kvantarvude komplekt $(n_i l_i) L S J M_J$ piisav aatomi erinevate olekute identifitseerimiseks (sulgudes olev avaldis määrab elektronkonfiguratsiooni). On tavaks tähistada kvantarvu L väärtusi tähtedega:

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

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 kõikkvõimalikud m_l ja m_s väärtused, mis paarikaupa kompenseerivad üksteist. Seega jääb üle analüüsida vaid poolikult täidetud elektronkihte (sa-

1s	H 1																	He 2																																				
2s	Li 3	Be 4																																																				
3s	Na 11	Mg 12																																																				
4s	K 19	Ca 20																																																				
5s	Rb 37	Sr 38																																																				
6s	Cs 55	Ba 56	4f	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	5d	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	4p	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																			
7s	Fr 87	Ra 88	5f	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	6d	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	5p	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	6p	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

Joonis 3.10: Perioodilisuse tabeli laiendatud vaade, mis ilmestab elektronkihtide täitumise järjekorda liikumisel piki perioodi.

geli vaid loetud arv valentselektrone). Lisaks võib kasulikuks osutuda tähelepanek, et kui antud alamkihtile mahub maksimaalselt N elektroni, siis n elektroni sisaldava alamkihi termid on samad mis $N - n$ elektroni (ehk n "auku") sisaldaval 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 ℓ 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 summaarse impulsimomendi projektsiooni määrav 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 $\ell_1 = 3, \ell_2 = 2$):

$m_{\ell 1} \backslash m_{\ell 2}$	3	2	1	0	-1	-2	-3			
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	

$m_{s1} \backslash m_{s2}$	-1/2	1/2		
-1/2	-1	0		
1/2	0	1		
S	0		1	

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 grupeerida nõnda, et igas grupis sisalduvad need M_L väärtused, mis vastavad ühele võimalikest L väärtustest 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 väärtused

on 0 ja 1. Niisiis L ja S vahelist vastasmõju arvestamata oleme antud näites saanud kümme termi $^1P, ^3P, ^1D, ^3D, ^1F, ^3F, ^1G, ^3G, ^1H, ^3H$. Viimaks kvantarvu J võimalikud väärtused 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:

$m_{\ell_1} \backslash m_{\ell_2}$	2	1	0	-1	-2
2	4	3	2	1	0
1	3	2	1	0	-1
0	2	1	0	-1	-2
-1	1	0	-1	-2	-3
-2	0	-1	-2	-3	-4

Diagonaalelemendid vastavad olukorrale $m_{\ell_1} = m_{\ell_2}$. See on lubatav ainult tingimusest $m_{s_1} \neq m_{s_2}$ ehk $M_S = 0$. Sel juhul saame $L = 0, 1, 2, 3, 4$. Kui aga $m_{s_1} = m_{s_2}$ ehk $M_S = \pm 1$, ei ole $m_{\ell_1} = m_{\ell_2}$ lubatav ja me saame $L = 1, 3$ (see, et need väärtused esinevad tabelis kahekordselt, ülal- ja allpool diagonaali, ei oma tähtsust, kuna elektronid on ekvivalentsete). Need kaks varianti võime kokku võtta järgmise 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 10. Leidke kvantarvu S võimalikud väärtused aatomis, mille välises elektronihis on 4 elektroni.

3.4.3 Hund'i reeglid

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

- Elektronid eelistavad paikneda alamkihi erinevatele orbitaalidele nii, et nende spinnid on samasuunalised, st kvantarv S maksimaalne.
- Antud S juures omab vähimat energiat term, millel kvantarv L on suurim, st elektronide orbitaalsed impulsimomendid on eelistatult samasuunalised.
- 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 .¹²

Hund'i reeglite rakendamiseks ei ole vaja teostada eelmises jaotises esitatud analüüsi aatomi kõikvõimalike energiatasemete leidmiseks, kuna otsitakse vaid maksimaalse S ja L väärtusega olekuid. Näiteks d^4 konfiguratsiooni põhiseisundi leidmiseks joonestame tabeli kõikvõimalike d -olekute jaoks ja paigutame need 4 elektroni ükshaaval 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 väärtus tuleneb kolmandast reeglist).

ÜLESANNE 11. Leidke hapniku aatomi ($1s^2 2s^2 2p^4$) põhiolek.

¹²Täpsemalt, kahe järjestikuse peenstruktuuri taseme energeetiline kaugus on määratud järgmise empiirilise (Lande) reegluga: $E_J - E_{J-1} = A_{LS}J$, 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 lähenduses null ja peenstruktuur puudub.

3.5 Spektrijoonte intensiivsused

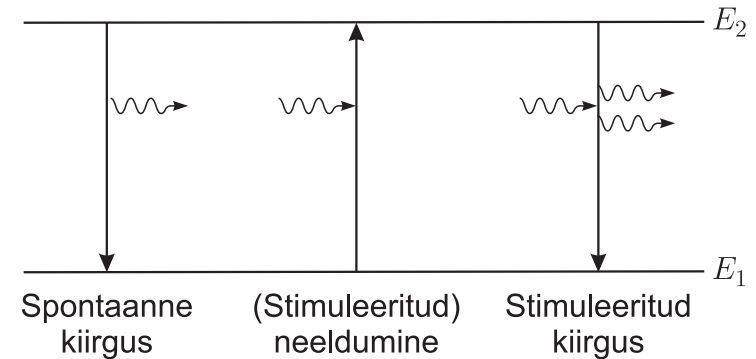
3.5.1 Kiirgusprotsessid aatomis

Nagu eespool selgus, eksisteerib aatomitel, molekulidel jm kvantsüsteemidel rida kindla energiaga statsionaarseid seisundeid. Et viia aatomit ühest sellisest olekust 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 kooskõlalist elementaarprotsessi, mille kaudu aatomid saavad interakteeruda (vahetada energiat) kiirgusväljaga (joon. 3.12).

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 tõenäosus on ilmselt seda suurem mida intensiivsem on kiirgusväli sagedusel ω . Ergastatud seisundis E_2 viibiva aatomi relakseerumiseks tagasi olekusse E_1 on aga kaks teed. Esiteks, aatom võib mõningase ajavahemiku möödudes iseeneslikult (st sõltumatult välisest väljast) siirduda madalamale energiatasemele, kiirates vabanenud energia footoni näol juhuslikus suunas. Sellist kiirgusakti nimetatakse *spontaanseks* e. *vabakiirguseks*. Alternatiivselt, ülemineku $2 \rightarrow 1$ saab esile kutsuda täpselt samuti nagu ka neeldumisakti $1 \rightarrow 2$, st resonantse kiirguse toimel. Seda nimetatakse *stimuleeritud* e. *sundkiirguseks*. Ka selle protsessi tõenäosus on võrdeline kiirguse intensiivsusega resonantsisagedusel ω . Kuigi see Einsteini teooriast otseselt ei järeldu, on stimuleeritud kiirgusel eripärane omadus: kiiratud foton on identne siiret esile kutsunud footoniga (sama sagedus, suund, faas ja polarisatsioon).

Nagu selgub lihtsast termodünaamilisest analüüsist, on neeldumine ja stimuleeritud kiirgamine võrdtõenäosused (vt lisa G). Niisiis sõltuvalt sellest, milline on seisundites E_1 ja E_2 viibivate aatomite suhe, võib ainet läbiv resonant-



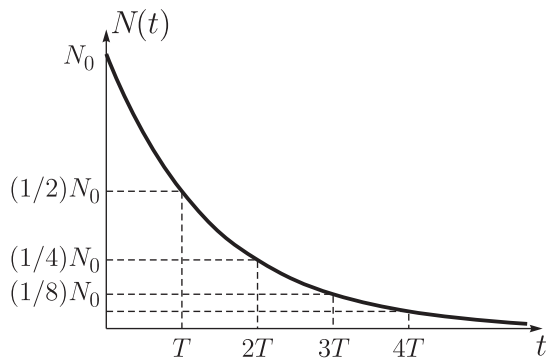
Joonis 3.12: Elementaarsed kiirgusaktid aatomi ja elektromagnetvälja vahel.

ne kiirgus kas nõrgeneda neeldumise tõttu või hoopis tugevneda stimuleeritud kiirguse abil. Selle tõttu on stimuleeritud kiirgus aluseks laserite tööle (vt §11).

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 neelamist. Spontaanse kiirguse tõenäosus on mõjustatud elektromagnetvälja moodide tihedusest aatomi läheduses. Kui näiteks asetada aatom hästi väikesesse (lainepikkuse suurusjärgus mõõtmetega) õõnsusesse, mille suurus või kuju ei võimalda sagedusega ω seisulaine moodustumist, on spontaanne kiirgus sellel sagedusel pärsitud.

3.5.2 Spontaanse kiirguse tõenäosus ja eluiga

Vaatleme selliste aatomite ansamblit, millel on parajasti kaks statsionaarset seisundit. Madalama energiaga olek on põhiolek ja kõrgema energiaga olek ergastatud seisund. Oletagem, et mõnesuguse mõjutuse tulemusena õnnestus alghetkel viia N_0 aatomit ergastatud seisundisse. Katse näitab, et ergastatud aatomid hakkavad teatava tempoga iseeneslikult relakseeruma tagasi põhiolekusse. See protsess ei toimu järsku vaid järk-järgult nagu ilmestab joonis 3.13, mis kujutab ergastatud seisundisse jäänud aatomite ar-



Joonis 3.13: Ergastatud aatomite arvu kahanemine aja jooksul spontaanse kiirguse tõttu.

vu N sõltuvust ajast t . Peale teatava ajavahemiku T möödumist alghetkest on ergastatud seisundisse jäänud vaid pooled aatomid. Järgmise sama pika ajavahemiku järel on ergastatud aatomite arv kahanenud veel kaks korda jne. Kirjeldatud protsess on analoogiline radioaktiivse lagunemise seadusega, kus ajavahemikku T nimetatakse poolestusajaks. Niisiis

$$N(t) = N_0 2^{-t/T}.$$

Kuigi poolestusaja mõiste tundub praktiliseks kasutamiseks mugav ja loomulik, ei oma fundamentaalset tähtsust siiski mitte arv 2, vaid hoopis arv $e = 2,7182\dots$ (naturaallogaritmi alus). Seega eelnev avaldis asendub mõnevõrra fundamentaalsema seosega

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

kus τ on defineeritud kui ajavahemik, mille jooksul ergastatud aatomite arv kahaneb e korda (ilmselt $\tau = T / \ln 2$).

Vaatleme järgnevalt, millistest teoreetilistest kaalutlustest eelpoolkirjeldatud seaduspära tuleneb. Kvantmehaanikas on kõik protsessid tõenäosuslikud, sealhulgas ka ergastatud aatomi või molekuli iseeneslik relakseerumine madalamale energiatasemele ja selle käigus footoni kiirgamine. Ei ole võimalik täpselt ette ennustada, mis ajamomendil see sündmus aset leiab, küll aga on võimalik seda juhuslikku protsessi kirjeldada tõenäosusteooria vahenditega. Näiteks eksisteerib teatav tõenäosus ΔP , et nimetatud spontaanne siire leiab aset järgneva ajavahemiku Δt jooksul. Seejuures see tõenäosus

ilmselt ei sõltu sellest kui kaua on aatom ergastatud seisundis juba viibinud, sest seni kuni aatom ei ole muutnud oma olekut, jäävad muutumatuks ka tema (tõenäosuslikud) omadused. Kui näiteks konkreetsel juhul üleminek leiab aset 20 %-lise tõenäosusega 1 μs jooksul, aga aatomil on ometigi õnnestunud viibida algolekus juba 10 μs , siis tõenäosus, et siire toimub ajavahemikus 10–11 μs , on endiselt 20 %. Seda tüüpi juhuslike protsesside jaoks saab defineerida *siirde tõenäosuse ajaühikus* $\Delta P / \Delta t$, mis piiril $\Delta t \rightarrow 0$ on üheselt määratud karakteristik. Järgnevat veidi üldistavat käsitlust arvestades tähistame algnivoo E_i , lõppnivoo E_j ja spontaanse siirde $E_i \rightarrow E_j$ tõenäosuse ajaühikus A_{ij} (siin i ja j tähistavad indekseid, millega me nummerdame aatomi kõiki statsionaarseid olekuid). A_{ij} on määratud alg- ja lõppoleku lainefunktsioonidega nagu selgub edaspidi. Ergastatud seisundist energiaga E_i võib aatom relakseeruda mistahes energiatasemele, mille energia $E_j < E_i$. Energiataseme E_i populatsiooni vähenemise kiiruse määrab niisiis suurus

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

Nivoole E_i ergastatud aatomite arv kahaneb kiirusega

$$\frac{dN_i}{dt} = -A_i N_i.$$

Selle diferentsiaalvõrrandi lahendiks on

$$N_i(t) = N_{i0} e^{-A_i t},$$

kus N_{i0} on ergastatud aatomite arv alghetkel ($t = 0$). A_i pöördväärtus on aja dimensiooniga suurus, mille me tähistame sümboliga τ_i . Seega

$$N_i(t) = N_{i0} e^{-t/\tau_i}.$$

Niisiis τ_i on võrdne ajavahemikuga, mille jooksul algseisundis viibivate aatomite arv kahaneb e korda. See on nivoolt E_i lähtuva spontaanse kiirguse karakterne kestus ja seda nimetatakse nivoo E_i *optiliseks elueaks*.

Diferentsiaalvõrrand kujul

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

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

$$\frac{dy}{y} = adx \implies \ln y = ax + C \implies y(x) = e^{ax+C}.$$

Viimane on üldlahend, kus C on meelevaldne 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:

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

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 vaadeldav kiirgus lähtub vahepealselt seisundilt 2, siis milline on selle kineetika? Ilmselt alghetkel on kiirguse intensiivsus null, kuna $N_2 = 0$. Seejärel nivoo 2 hakkab tasapisi asustuma nivoo 3 relaksatsiooni tõttu kuni mingil hetkel saavutab selle hõive (ja vastavalt ka kiirguse intensiivsus) maksimumi. Edasi kiirgus järkjärgult sumbub kuni kõik aatomid on relakseerunud põhiseisundisse 1. Vaadeldavat süsteemi kirjeldab ilmselt järgmine diferentsiaalvõrrandite 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 koguarv $N_1 + N_2 + N_3$ 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 diferentsiaalvõrrandite kursuses käsitletavaid spetsiaalvõtteid; siin toome vaid vastuse:

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

Analoogilisel teel saab analüüsida meelevaldsete süsteemide dünaamikat, k.a. selliseid olukordi, kus mingi mõjutuse toimel (nt resonantse valgusega kiirritamine või elektrilahendus) leiab aset mingite üleminekute täiendav stimuleerimine või aatomite ülesergastamine.

3.5.3 Aatomi kiirgusjoonte intensiivsused

Aatomi konkreetse kiirgusjoone (mis vastab näiteks üleminekule energiatasemelt E_i energiatasemele E_j) intensiivsuse (fotonit 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 *ostsillaatorijõuga* f_{ij} . See on dimensioonitu suurus, mis väljendab efektiivset elektronide arvu, mis osalevad antud üleminekus. A_{ij} ja f_{ij} on seotud järgmiselt:

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

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 kiirritamise teel. Gaaslahenduse jms protsesside käigus toimub aatomite termiline ergastamine (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 potent-

Tabel 3: Mõningate tuntud optiliste üleminekute karakteristikud.

Üleminek	λ (nm)	A_{ij}	τ_i	f_{ij}
Rubiinlaseri üleminek ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$	694 nm	230 s^{-1}	4,3 ms	10^{-6}
He-Ne laseri üleminek $3s_2 \rightarrow 2p_4$	633 nm	$1,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	0,7 μs	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 üleminek $S_1 \rightarrow S_0$	620 nm	$3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	3,3 ns	1,1

siaalne energia välisjõudude väljas.¹³ Nende aatomite suhtarv, mis viibivad energianivool E_i , avaldub vastavalt Boltzmanni jaotusele järgmiselt:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_k e^{-E_k/k_B T}}. \quad (3.10)$$

Siin $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ on Boltzmanni konstant ja T on absoluutne temperatuur. Nimetajas summeeritakse üle kõikide aatomi energiatasemete. Valem 3.10 näitab, et mida kõrgem on gaasi temperatuur, seda kõrgema energiaga seisundid on aatomites ergastatud (sest soojusliikumisest tingitud pörked aatomite vahel muutuvad tugevamaks).

Nagu eespool mainitud, võib juhtuda, et paljud aatomi energiatasemed on kõdunud. Antud energiatasemele E_k vastavate kvantolekute arvu nimetatakse selle energiataseme kõduvuskordsuseks ja tähistatakse g_k . Niisiis kui loendada ainult erinevaid energiatasemeid, omandab valem 3.10 kuju

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

¹³Kineetilisele energiale rakendades annab Boltzmanni jaotus gaasimolekulide kiiruste jaotuse. Rakendades seda aga molekulide potentsiaalsele energiale Maa raskusväljas saadakse tuntud baromeetiline valem, mis annab õhurõhu sõltuvuse kõrgusest.

Eksperimentaalselt määratud A_{ik} , f_{ik} ja g_i väärtused võib sageli leida spektrijoonte tabelleist jm teatmekirjandusest (vt nt [15]).

3.5.4 Spontaanne kiirgus poolklassikalises teoorias

Spontaanse kiirguse protsessi on võimalik teatud ulatuses kirjeldada poolklassikalise teooriaga, kus aatomit vaadeldakse kvantsüsteemina, valgust aga klassikalise elektromagnetlainena. Vaatleme kiirgusprotsessi kahenivoolises 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 lainefunktsioonides sisaldub aeg ainult faasikordajas:

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

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

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = a_1(t)\Psi_1(\mathbf{r}, t) + a_2(t)\Psi_2(\mathbf{r}, t). \quad (3.11)$$

Siin $|a_i|^2$ annab tõenäosuse, et süsteemi võib leida viibivana olekus Ψ_i . Kui näiteks aatom on alghetkel $t = 0$ ergastatud seisundis Ψ_2 , siis $|a_2(0)|^2 = 1$ ja $|a_1(0)|^2 = 0$. $|a_1(t)|^2$ annab siis tõenäosuse, et süsteem on ajahetkeks t relakseerunud seisundisse Ψ_1 , st on kiiranud footoni.

Nagu eelnevalt mainitud, väljendab $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ elektroni leidmise tõenäosust ruumipunktis \mathbf{r} ajahetkel t . Elektronpilve laengutihedus on valemit 3.11 arvestades

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= (-e)|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \\ &= (-e)|a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2|^2 \\ &= -e[|a_1|^2|\psi_1|^2 + |a_2|^2|\psi_2|^2 \\ &\quad + a_1^*a_2\psi_1^*\psi_2e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar} + a_1a_2^*\psi_1\psi_2^*e^{i(E_2-E_1)t/\hbar}] \\ &= -e[|a_1|^2|\psi_1|^2 + |a_2|^2|\psi_2|^2 + 2\text{Re}\{a_1^*a_2\psi_1^*\psi_2\} \cos \omega t], \end{aligned} \quad (3.12)$$

kus $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ (lihtsuse huvides oleme jätnud funktsioonide argumentid väljakirjutamata). Seega leiavad aset elektronpilve laengutiheduse ostsillatsioonid sagedusega ω . Klassikalises elektrodünaamikast on teada,

et ostsilleerivad laengud kiirgavad sama sagedusega elektromagnetlaineid. Kõige intensiivsem on kiirgus juhul, kui süsteemi elektriline dipoolmoment on nullist erinev. Dipoolmoment arvutatakse pideva laengujaotuse korral järgmiselt:

$$\mathbf{p}(t) = \int \mathbf{r}\rho(\mathbf{r}, t)dV. \quad (3.13)$$

Võimalikud on ka muud tüüpi üleminekud (magnetdipool, kvadrupool, jne), aga need on hulga nõrgemad ja neid me siinkohal ei vaatle. Avaldistest 3.12 ja 3.13 saame, et sagedusega ω ostsilleeriv dipoolmomendi panus eksisteerib vaid juhul, kui suurus

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_1^* e\mathbf{r}\psi_2 dV \quad (3.14)$$

on nullist erinev. Viimast nimetatakse ülemineku $2 \rightarrow 1$ *dipoolmomendiks*.¹⁴ Täpsem analüüs annab ka avaldise spontaanse siirde $2 \rightarrow 1$ tõenäosuse jaoks:

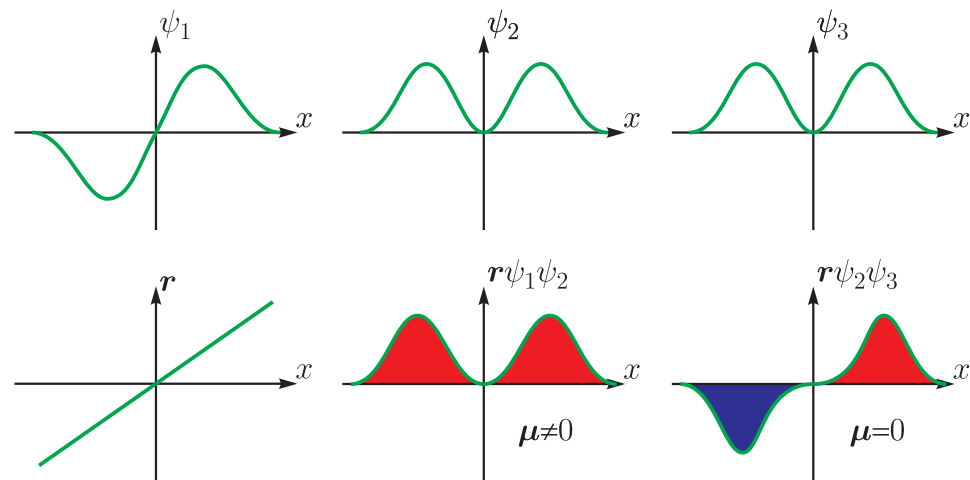
$$A_{21} = \frac{n\omega^3 |\boldsymbol{\mu}|^2}{3\varepsilon_0 \hbar c^3} = \frac{16\pi^3 n |\boldsymbol{\mu}|^2}{3\varepsilon_0 \hbar \lambda^3}, \quad (3.15)$$

kus n on keskkonna murdumisnäitaja. Hindame A_{21} väärtust. Nähtavas diapsoonis $\lambda \sim 500$ nm. Lubatud siirde jaoks võib $|\boldsymbol{\mu}|$ väärtuseks hinnanguliselt võtta ea_0 , kus a_0 on Bohri raadius (vt §3.3.1). Seega $A_{21} \sim 10^7$ s⁻¹ ja järelikult spontaanse kiirguse karakterne kestus $\tau_{sp} = 1/A_{21} \sim 10^{-7}$ s. Dipoollähenduses keelatud üleminekute jaoks on τ_{sp} hulga pikem ja võib ulatuda millisekunditesse.

3.5.5 Valikureeglid

See, kas dipool-üleminek kahe energiataseme vahel on võimalik (dipoolmoment 3.14 nullist erinev), on määratud alg- ja lõppoleku lainefunktsioonide sümmeetriaomadustega. Avaldist 3.14 vaadates on näiteks selge, et lainefunktsioonid peavad olema erineva paarsusega, vastasel korral on integrand tervikuna paaritufunktsioon (joon. 3.14). Osutub, et lainefunktsiooni

¹⁴Kvantmehaanikas nimetatakse seda ka *dipooloperaatori maatrikselemendiks*, kuid sellest mõistest arusaamine nõuab mõnevõrra süvendatumat kvantmehaanika käsitlust.



Joonis 3.14: Lainefunktsiooni paarsus kui valikureegel. Punaseks värvitud pind märgib positiivset, siniseks värvitud pind aga negatiivset panust siirde dipoolmomenti $\boldsymbol{\mu}$.

sümmeetriaomadused kajastuvad kvantarvudes. See võimaldab kvantarvude kaudu sõnastada teatavad tingimused e. *valikureeglid*, mille korral dipoolsiire on lubatud. Vesinikulaadse süsteemi puhul on need reeglid eriti lihtsad:

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

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

ÜLESANNE 12. Üks tugevamaid vesinikujooni nähtavas diapsoonis on punane Balmeri seeria joon, mis vastab üleminekule tasemelt $n = 3$ tasemele $n = 2$. Leidke, mitmest komponendist koosneb selle joone peenstruktuur.

3.6 Aatomispektroskoopia eksperimentaalsest teostusest

Aatomispektroskoopia eeldab aine viimist gaasilisse faasi ja seejärel aatomite neeldumis- või kiirgusspektri registreerimist. 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 pihustamine 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 mikroskoopilise ruumilise lahutusega kuigi nõuab suhteliselt kallist aparatuuri. Meetodi sisuks on küllalt võimsa laserimpulsiga aine pinnal plasmatombu tekitamine ja viimase kiirgusspektri registreerimine.

Küllalt võimsas teravalt fokuseeritud laserimpulsis on elektriväljatugevus piisav tekitamiseks aines dielektrilist läbilööki. Outilistel sagedustel tekib läbilöök väljatugevustel suurusjärgus 10 MV/cm. Läbilöök seisneb aine laviinitaolises ioniseerumises, mille algatavad üksikud elektronid, mis kiirenevad tugevas elektriväljas suurte kiirusteni. Peale läbilööki eraldub aine pinnalt paisuv plasmapihv algtemperatuuriga ca 10^4 – 10^5 K. Mikrosekundite jooksul toimub plasma jahtumine, elektronide ja ioonide rekombineerumine ning kiirgus.

Kuna plasma omadused muutuvad paisumise käigus, leiavad aset ka vastavad muutused kiirguse iseloomus. Laserimpulsist alates kuni mõnesaja nanosekundi vältel 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 µs). Selleks ajaks on ka temperatuur langenud ja spektrijooned on muutunud kitsaks. Nende spektrijoonete 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 põhine spektromeeter (või mitme spektromeetri kombinatsioon), mis võimaldaks ainsa ekspositsiooniga (ühe laserpulsiga) kiirgusspektri võimalikult avaras spektraaldiapasoonis 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 spektroskoopiameetoditega nagu laser-ergastusega fotoluminesentsi ja Raman-hajumise mõõtmine (vt §5.5.1).

4 KIIRGUSE NEELDUMINE JA HAJUMINE AI- NES

4.1 Valguse levimise mehhanism homogeeses materiaa- ses keskkonnas

On hästi teada, et paljud materjalid on optiliselt hästi läbipaistvad: valgus le- vib neis sirgjooneliselt ja ilma märgatava sumbumiseta, nagu vaakumis. Sel- line valguse levik aines tugineb järgmisele mehhanismile. Laineprotsessist haaratud ruumpiirkonnas aine laetud koostisosakesed (põhiliselt elektronid, mis on aatomituumadest märksa kergemad) hakkavad ostsilleerima elektro- magnetlaine toimet. Võnkuvad (ja seega kiirendusega liikuvad) laengud kiir- gavad ise elektromagnetlaineid. Need sekundaarlained on koherentsed pri- maarlainega (elektronide võnkumine toimub samas rütmis primaarlainega). Primaarlaine ja laine fronti kõikidest punktidest pärinevate sekundaarlainete superpositsioon (interferents) annab resultantlaine (*Huygensi-Fresneli print- siip*). Täpne analüüs näiteb, et optiliselt homogeeses keskkonnas (so kesk- konnas, mis on homogeenne lainepikkusest palju väiksemas mastaabis) se- kundaarlained kustutavad üksteist praktiliselt täielikult kõigis suundades välja arvatud primaarlaine suunal. Järelikult resultantlaine levib samas suunas kui primaarlaine.

Märgime, et valguse hajumine (kõrvalekaldumine sirgjoonelisest levimisest) on alati seotud aine heterogeensusega. Optiliselt homogeenne 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 (klaaskiud). Optiliselt homogeeneks võib pidada kõiki vedelikke ja tahkiseid (aatomite vahekaugus on mõne Å suurusjärgus). Gaasides võivad aatomite vahekaugused olla küll märksa suuremad (standardtingimustel mõnikümme Å) ent samas on hajutavate osakeste (aatomite) paigutus ka hõredam. Gaaside korral on hoopis olulisemateks hajutamistsentriteks aine tiheduse termilised fluktuatsioonid.

Sekundaarlained on primaarlaine suhtes teatava faasinihkega, sest elektronid reageerivad primaarlainele teatava inertsiga. Selle tulemusena resultantlaine faasikiirus tuleb erinev valguse kiirusest vaakumis: $v = c/n$, kus n on keskkonna *murdamisnäitaja*. Vastavalt väheneb ka lainepikkus. Sundvõnkumise teooriast mäletame, et 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 *murdamisnäitaja dispersioon*.

Niisiis valguse läbimineku ainst kulub osa valguse energiast elektronide vm. aine koostisosiste võnkumapanemiseks. Osakeste võnkeliikumise energia võidakse ära kulutada mitmesugusel viisil: osa energiast ühineb primaarlainega sekundaarlainete näol, osa energiat hajub muudes suundades keskkonna mittehomogeensuste tõttu, osa energiast kiiratakse välja teistsuguse sagedusega elektromagnetlainetena (luminescentsina) ja osa energiat muundub aine siseenergiaks (soojuseks). Järgnevalt vaatleme, milliste füüsiliste suuruste ja seaduspärasustega saab valguse sumbumist kirjeldada.

4.2 Neeldumiskoefitsient. Bouguer'-Lamberti seadus.

Vaatleme suunatud monokromaatse kiirguse levimist homogeenes keskkonnas. Kuna ükski materjal ei ole ideaalselt läbipaistev, siis selle kiirguse intensiivsus järk-järgult kahaneb läbitud teepikkusega. Vastava seaduspära leidmiseks arutleme järgmiselt. Olgu δ sellise kihi paksus, mida läbides kiir-

gus nõrgeneb parajasti e korda.¹⁵ Kui nüüd lisada teine sama paksusega ainekiht, siis kiirgus nõrgeneb veel täiendavalt e korda, ehk kokku juba e^2 korda. Selliselt jätkates saame, et n sellise kihi järjestikusel läbimisel nõrgeneb kiirgus e^n korda ja läbinud kiirguse intensiivsus on $I = I_0/e^n = I_0e^{-n}$, kus I_0 on algintensiivsus. Teiselt poolt, kogu läbitud teepikkus aines on ilmselt $x = n\delta$, millest $n = x/\delta$, seega $I = I_0e^{-x/\delta}$. On tavaks iseloomustada aine neelamisvõimet mitte suurusega δ , vaid selle pöördväärtusega $\alpha = 1/\delta$, mida nimetatakse *neeldumisteguriks*. Kokkuvõttes olemegi välja jõudnud kiirguse neeldumist kirjeldava *Bouguer'-Lamberti seaduse*:

$$I(x) = I_0e^{-\alpha x}. \quad (4.1)$$

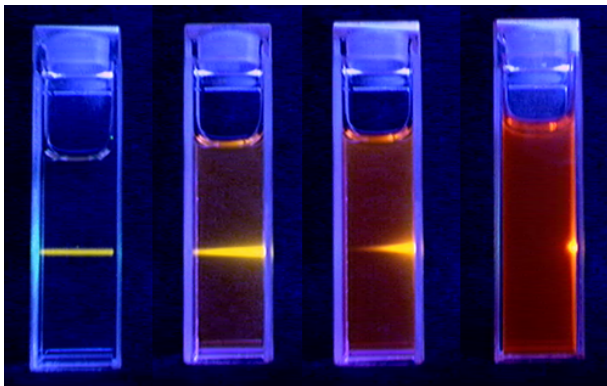
Märgime, et esitatud arutlus tugines eeldusele, et valguse intensiivsus on võrdlemisi nõrk; suure intensiivsuse puhul (nt laseris) võib neeldumine küllastuda ja valem 4.1 kaotab kehtivuse. Ka on valemi 4.1 traditsiooniline tuletuskäik veidi erinev ülaltoodust. Vaatleme õhukese ainekihi Δx läbimist, mis neelab pealelangevast kiirgusvoost I ainult hästi väikese osa ΔI . Äsjamainitud nõrga signaali eeldusel ilmselt $\Delta I \propto I$. Ei ole ka raske läbi näha, et intensiivsuse suhteline muutus on omakorda võrdeline Δx -ga: $\Delta I/I = -\alpha \Delta x$, kus α on võrdetegur ja miinusmärk viitab sellele, et kiirgus nõrgeneb ainet läbides ($\Delta I < 0$). Leitud seosest järeldub $I(x)$ määramiseks diferentsiaalvõrrand $dI/dx = -\alpha I$, mille lahendiks ongi seadus 4.1 (vt märkust lk 36).

Neeldumistegur sõltub üldiselt kiirguse lainepikkusest. Seda sõltuvust $\alpha(\lambda)$ nimetatakse *neeldumisspektri*. Kristalsete (mitteisotroopsete) ainete puhul sõltub α üldiselt ka kiirguse levimissuunast ja polarisatsioonist. Karakterset ainekihi paksust $\delta = 1/\alpha$ võib tõlgendada ka kui keskmist teepikkust, mille footon jõuab enne neeldumist läbida. Pooljuhi või dielektriku neeldumistegur kristalli omaneeldumise alas võib küündida suurusjärku 10^6 cm^{-1} , samas kvaliteetse optilise kiu neeldumistegur parima läbipaistvuse alas on alla 10^{-6} cm^{-1} . Vastavad karakterised pikkusmõõdud (δ) on 10 nm ja 10 km, st üliõhuke pooljuhikiht võib kiirguse peaaegu täielikult neelata samas kui optilises kius säilib märkimisväärne osa kiirgusest ka peale kümnete kilomeetrite läbimist.

Bouguer'-Lamberti seadust saab lihtsasti demonstreerida fluorestseeruva värvaine lahuse näitel. Pealelangeva kiirguse neelamisel hakkavad värvai-

¹⁵Praktiliselt tundub muidugi loomulikum rääkida näiteks kahekordsest või kümnekordsest nõrgendamisest, ent matemaatiliselt mugavam on esitada valemid fundamentaalkonstandi e baasil nagu ka spontaanse kiirguse kustumise analüüsimisel jaotises 3.5.2.

ne molekulid helenduma ja markeerivad seeläbi primaarkiirguse intensiivsust piki kiire teed (joon. 4.1).



Joonis 4.1: Värvaine Rhodamin B lahus (kontsentratsioon kasvab vasakult paremale). Ergastava laseri kiir langeb küvetile paremalt.

Murdumisnäitaja ja neeldumistegur on aine põhilised optilised karakteristikud, mis määravad lineaarse optika piires kiirguse 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 spektraaldiapasoonis, on võimalik välja arvutada ka teine.

4.3 Neeldumisristlõige. Beeri seadus.

Neeldumiskoeffitsient kirjeldab küll neeldumist makroskoopiliselt ent ei ole selle käsitluse raames kuidagi seostatud aine ehitusega. Vaatleme nüüd veidi spetsiifilisemat, aga sageliesinevat juhtu, kus neeldumine on tingitud ruumis hõredalt jaotunud ühetaolistest osakestest, mille vaheline interaktsioon on nõrk. Sel juhul kõik osakesed panustavad neeldumisse individuaalselt. Selline mudel kõlbab näiteks gaasi aatomite, kristalli viidud lisandiaatomite või lahustunud aine molekulide neeldumise analüüsimiseks. Üksiku osakese neelamisvõimet on sobilik kirjeldada *neeldumisristlõike* σ kaudu. See mõiste tuleneb ettekujutusest, et osake neelab kiirgust nagu absoluutselt must, kiirguse levimissuunaga risti asetatud ketas pindalaga σ (joon. 4.2). Rõhutama siiski, et näiteks aatomi või molekuli korral väljendab σ *efektiivset* ristlõiget kiirguse neelamise mõttes ja seda ei maksa samastada aatomi füüsilise

suurusega (nt neeldumisristlõige võib ulatuda 10^{-10} cm²-ni, samas kui aatomi füüsilise ristlõige (so aatomi elektronpilve karakterne ulatus) on kõigest 10^{-16} cm² suurusjärgus).

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.

Juba dimensioonanalüüsist on selge, et nimetatud olukorras on aine neeldumistegur võrdne $N\sigma$, kus N on osakeste arv ruumalaühikus. Täpsem analüüs on järgmine. Kui kiiritustihedus osakese asukohas on I (W/cm²), siis osake neelab kiirgusenergiat võimsusega σI (W). Ühikruumalas neelduva kiirguse võimsus on niisiis $N\sigma I$. Vaatleme risti kiirguse levimise sihiga õhukest ainekihti paksusega Δx ja ristlõike pindalaga S (joon. 4.3). Sellesse ainekihti siseneb kiirgus intensiivsusega I ja väljub intensiivsusega $I + \Delta I$ ($\Delta I < 0$). Energia jäävuse tõttu kiirgusenergia, mis ruumalasse $S\Delta x$ siseneb, peab olema võrdne kiirgusenergiaga, 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

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

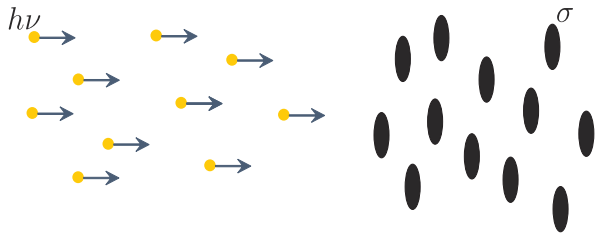
Seda tuleks nüüd võrrelda üldise neeldumisseadusega 4.1. Kui viimast diferentseerida, saame $dI/dx = -\alpha I_0 e^{-\alpha x} = -\alpha I$. Seega

$$\boxed{\alpha = \sigma N.} \tag{4.2}$$

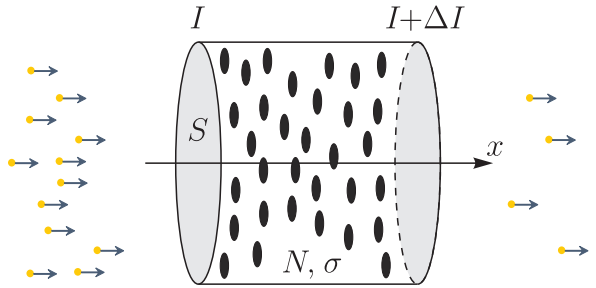
Seost 4.2 nimetatakse *Beeri seaduseks*. Neeldumiskoeffitsient on niisiis võrdeline neelavate osakeste kontsentratsiooniga. Lahuste korral esitataksegi Beeri seadus sageli alternatiivsel kujul:

$$\alpha = \varepsilon c,$$

kus c on lahustunud aine kontsentratsioon (mol/L). Sel juhul võrdetegurit ε võib nimetada *molaarseks neeldumisteguriks*. Juhul kui ε on teada, võib Beeri seadust kasutada lahustunud aine kontsentratsiooni määramiseks.



Joonis 4.2: Neeldumisristlõike geomeetiline väljendus.



Joonis 4.3: Kiirguse neeldumise analüüs Beeri seaduse tuletamiseks.

Juhul kui on teada osakeste kontsentratsioon N , võimaldab Beeri seadus neeldumisristlõike määramist. Viimane oli senise käsitluse raames fenomenoloogiline suurus, kuid selle võib siduda aatomi või molekuli ehitusega. Olgu vaadeldaval aatomil põhinivoo E_1 ja ergastatud nivoo E_2 (kõdumusvõrdused vastavalt g_1 ja g_2). Siirdele $1 \rightarrow 2$ vastab neeldumisspektris teatav neeldumisriba. Selle kuju võib iseloomustada *kujufunktsiooniga* $f(\omega)$. Viimane normeeritakse nii, et

$$\int f(\omega) = 1.$$

Sel juhul saab näidata, et neeldumisristlõige avaldub järgmiselt:

$$\sigma_{12}(\omega) = \frac{g_1}{g_2} \times \frac{f(\omega) A_{21}}{4n^2} \lambda_0^2,$$

kud λ_0 on neeldumisriba keskpunkti lainepikkus (vaakumis) ja n on keskkonna murdumisnäitaja. A_{21} on spontaanse ülemineku $2 \rightarrow 1$ tõenäosus ajaühikus, mis on omakorda seotud siirde dipoolmomentiga (valem 3.15). Integreerides viimast avaldist üle kogu neeldumisriba, saame

$$\int \sigma_{12}(\omega) d\omega = A_{21} \frac{g_1}{g_2} \times \frac{\lambda_0^2}{4n^2}.$$

4.4 Läbilaskvus ja optiline tihedus

Neeldumiskoeffitsient on aine enese karakteristik (nagu murdumisnäitajagi), mis ei sõltu ainetüki suurusest ega kujust. Neeldumiskoeffitsienti määratakse kaudselt. Primaarne eksperimentaalselt mõõdetav suurus on katseobjekti läbilaskvus. Olgu meil monokromaatne paralleelsete valguskiirte kimp lainepikkusega λ ja intensiivsusega I_0 . Asetame selle kiire teele tasaparalleelsete pindadega objekti (kristall, kile või vedelik küvetis). Objekti läbinud kiirguse intensiivsus I on üldiselt väiksem kui I_0 , sest osa kiirguse energiat neeldub materjalis ja märgatava kao võib anda ka peegeldumine objekti otspindadel. Suhet

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

nimetatakse selle objekti *läbilaskvusteguriks* lainepikkusel λ . T on üldiselt sõltuv λ -st ja seda sõltuvust $T(\lambda)$ kutsutakse *läbilaskvusspektriks*.

Püüame nüüd selgitada, kuidas on T seotud aine optiliste ja geomeetriliste karakteristikutega (milleks on neeldumiskoeffitsient α , murdumisnäitaja n ja paksus d). Tugevasti neelavate või suure paksusega katsekehade korral annab põhipanuse neeldumine, vastavalt Bouguer-Lambert'i seadusele 4.1,

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

Sellele lisanduvad peegelduskaod. Nagu optikas näidatakse, on üksiku pinnal läbilaskvuskoeffitsient risti langevale kiirgusele antud valemiga (tuleneb üldisematest Fresneli valemitest)

$$T_{\text{pind}} = \frac{4n}{(n+1)^2}.$$

Näiteks tavalise klaasi murdumisnäitaja on $n = 1,5$, seega $T_{\text{pind}} = 0,96$, st 4% valgust läheb kaduma peegelduse tõttu igal klaas/õhk piirpinnal. Teemandi korral aga $n = 2,42$ ja $T_{\text{pind}} \approx 0,83$.

Arvestades, et objektil on kaks pinda, võime kokkuvõttes kirjutada

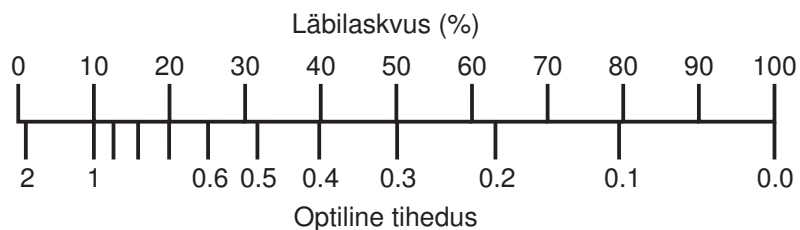
$$T = T_{\text{pind}}^2 e^{-\alpha d}. \tag{4.3}$$

Õhukeste kilede läbilaskvuse mõõtmisel võib esineda täiendavaid efekte, mis tulenevad kile pindadelt peegeldunud valguslainete interfereerumisest. Sellest räägitakse lähemalt vastavas praktikumijuhendis.

Sageli kasutatakse T asemel *optilist tihedust* $D = -\log T$. Optiline tihedus näitab seega, mitu suurusjärku kiirgus nõrgeneb objekti läbimisel.¹⁶ Kuna $0 < T < 1$, siis $D > 0$. Valemist 4.3 saame

$$D = -\log T \approx \log T_{\text{pind}}^2 + 0,43\alpha d. \quad (4.4)$$

Esimene liidetav paremal pool võrdusmärki on määratud aine murdumisnäitajaga ning nõrga dispersiooni korral võib selle lugeda konstandiks. Seega D käitub aditiivse konstandi täpsusega samuti nagu neeldumiskoeffitsient.¹⁷



Joonis 4.4: Optilise tiheduse ja läbilaskvuse võrdlus.

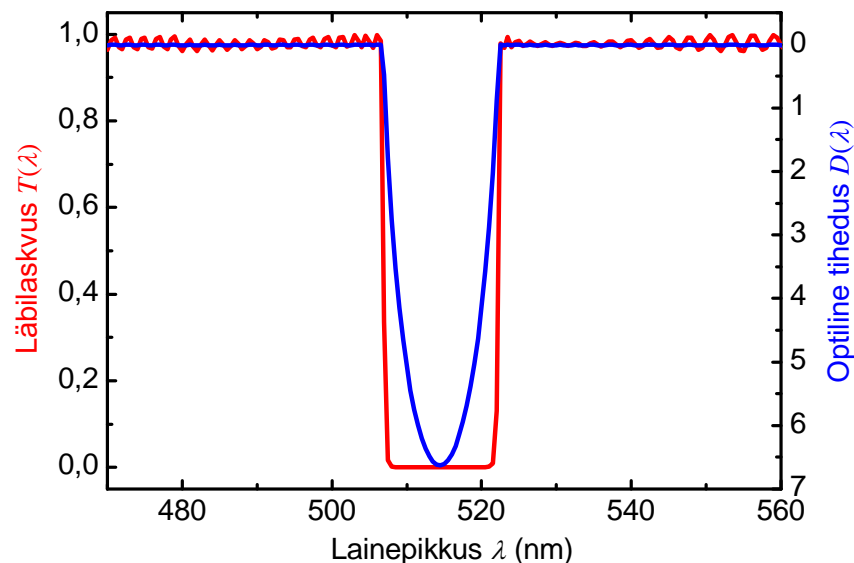
Optilise tiheduse mõistet rakendatakse laialdaselt näiteks mitmesuguste optiliste filtrite kirjeldamisel. Ta annab läbilaskvuse graafilisel esitamisel märgatava eelise kui $T(\lambda)$ varieerub vaadeldavas spektraalvahemikus mitmeid suurusjärke. Näiteks joonisel 4.5 toodud filtri optilise tiheduse graafikult 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 võimatu.¹⁸ Lisaks on optiline tihedus aditiivne tulenevalt logaritmide tuntud omadusest $\log(ab) = \log a + \log b$. Kui

¹⁶Eriti keemiaalases kirjanduses kasutatakse optilise tiheduse asemel terminit *neelduvus*, mille tähis on A (sõnast *absorbance*).

¹⁷Kuna optiline tihedus on praktilise otstarbega suurus, siis tema defineerimisel kasutatakse kümnend-, mitte naturaallogaritmi. Sellest tuleneb ka koeffitsient $0,43 = \log e$ valemis 4.4.

¹⁸Logaritmilise skaala kasutamine sellisel eesmärgil on muidugi üldlevinud võtte mistahes graafikute konstrueerimisel (vt nt jooniseid 10.1 ja 10.4).

näiteks kaks filtrit on järjestikku, siis nende summaarne läbilaskvustegur on $T = T_1 T_2$ ja summaarne optiline tihedus $D = D_1 + D_2$.



Joonis 4.5: 514 nm laserikiirguse blokeerimiseks ettenähtud ribatõkkefiltri läbilaskvusteguri ja optilise tiheduse võrdlus.

4.5 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 muutu. Seevastu ajast sõltuv mittehomogeensus (aatomite vibreerimine aines jms) võib esile kutsuda *mitteelastse* hajumise (st hajunud kiirguse sagedus erineb primaarlaine sagedusest).

Optiliselt homogeenes keskkonnas on põhilise tähtsusega valguse elastne e. *Rayleigh hajumine* aatomitel, molekulidel, kolloidosakestel vm lainepikkusest hulga väiksemal osakestel. Sellistel tingimustel võib iga osakest vaadelda hajutamistsentrina, mis pealelangeva primaarlaine poolt ergastatuna 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 soojusliikumisest tingitud aine tiheduse fluktuatsioonid. Nagu elektrodünaamikast teada, sõltub võnkuva dipooli kiirguse intensiivsus tugevasti sagedusest (vt valem 2.5). Üldisemalt, polariseerimata kiirguse hajumisel osakestel karakterse diameetriga d avaldub hajunud kiirguse intensiivsus suunas θ (primaarlaine suuna ja hajutamise suuna vaheline nurk) ühikulise ruuminurga kohta järgmiselt:

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

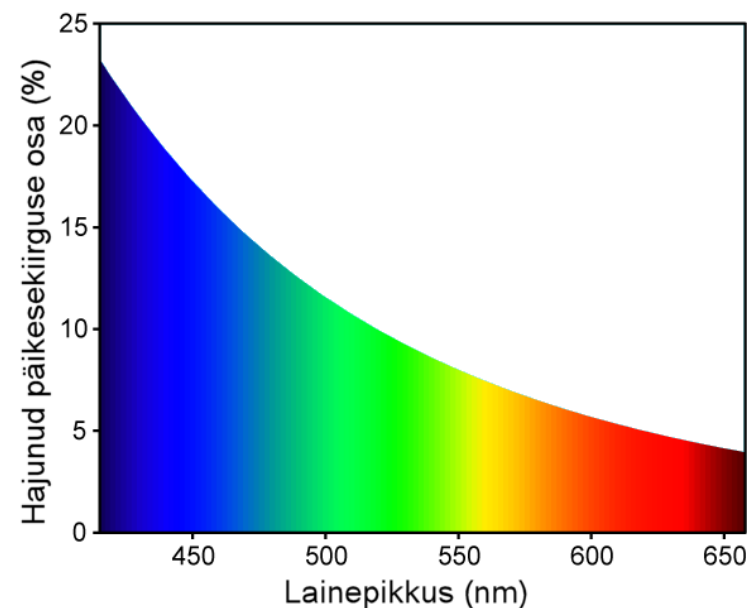
kus n on osakese murdumisnäitaja (ümbritseva keskkonna suhtes) ja I_0 on primaarkiirguse intensiivsus. Niisiis sõltub Rayleigh hajumise efektiivsus tugevasti lainepikkusest kasvades pöördvõrdeliselt lainepikkuse neljanda astmega. Sellega seletub muuhulgas taeva sinine värvus: päikese kiirgus hajub tolmuosakestel, veepiiskadel ja õhutiheduse termilistel fluktuatsioonidel ning silma jõuvad eelkõige sinised kiired, mis hajuvad kõige intensiivsemalt (joon. 4.6). Samal põhjusel on tõusev ja loojuv päike punaka värvusega, sest pikalaineline kiirgus sumbub atmosfääri läbides kõige vähem.

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

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

Seega, nagu ka neeldumise korral, on osakese individuaalset hajutamise võimet võimalik iseloomustada *hajutamisristlõike* kaudu (σ_{sca}).

Üksiku aatomi või molekuli korral ei saa rääkida eraldi murdumisnäitajast ja diameetrist, selle asemel tuleb neid iseloomustada *polariseeritavusega* α



Joonis 4.6: Nähtavas diapsoonis päikese kiirguse Rayleigh hajumine õhus.

(selle mõistega teeme lähemalt tutvust jaotises 6.2.2):

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

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

Lainepikkuse- ja suunasõltuvused on aga Rayleigh hajumise jaoks universaalse iseloomuga kehtides ühtviisi mistahes lainepikkusest 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 lainepikkusest siiski väiksematelt) osakestel (nt kolloidosakesed lahuses) nimetatakse aga *Tyndalli efektiks*.

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 lainepikkusest (seetõttu on ka nt pilved valged).

Põhiline mitte-elastse hajumise näide on *Raman-hajumine*, millega kaasneb molekuli elektron-, võnke- 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 4.1 kujul, kus *ekstinktsioonikoefitsienti* α tuleb vaadelda koosnevana kahest osast:

$$\alpha = \alpha_{\text{abs}} + \alpha_{\text{sca}},$$

kus α_{abs} ja α_{sca} kirjeldavad vastavalt neeldumise ja hajutamise panust.

ÜLESANNE 13. 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 ekstinktsioonikoefitsienti lainepikkusel 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 14. Benseeni Raman-hajumist jälgitakse mikroskoobi vahendusel. Benseen (C_6H_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 lainepikkusega 488 nm ja intensiivsusega 20 mW on fokuseeritud täpiks diameetriga 2 μm . Spektromeetrisse jõuab vaid kiirgus, mis genereeritakse õhukeses kihis objektiivifookuses; olgu selle kihi paksus 10 μm . Objektiivifookus NA = 0,26, st objektiiviga haaratakse kiirgus, mis hajub koonusesse tipunurgaga 30°. Hinnake Raman-hajunud fotonite arvu sekundis, mis õnnestub koguda objektiiviga sellistes tingimustes. *Vastus:* 2×10^5 fotonit/s.

4.6 Neeldumise mõõtmine

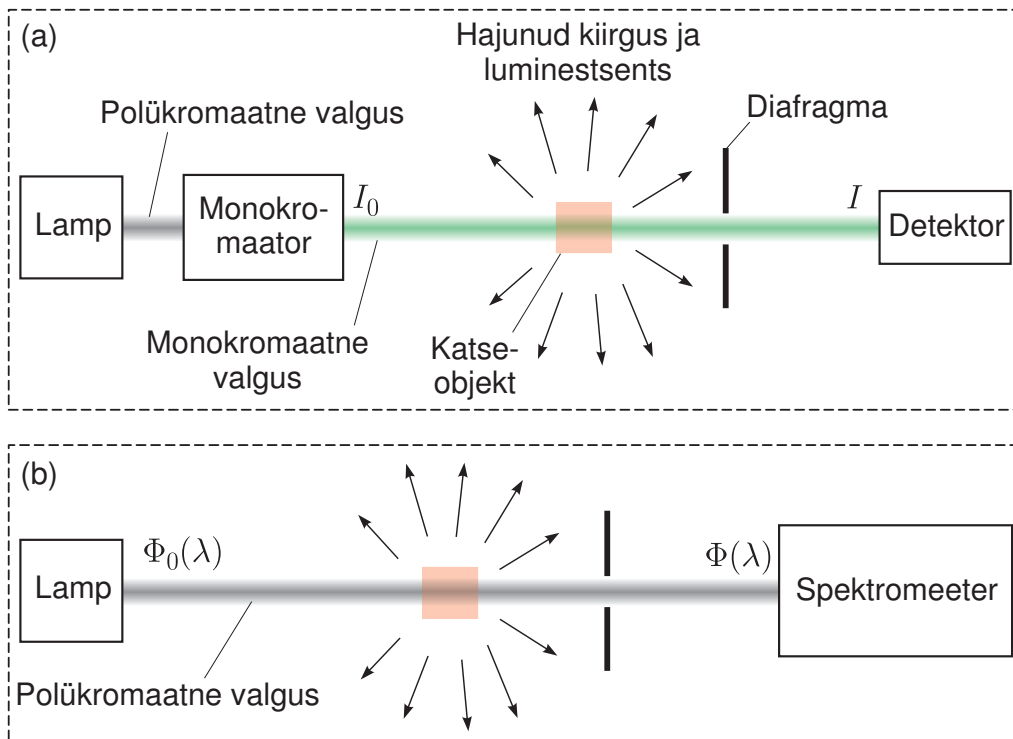
Läbilaskvuse mõõtmiseks on põhimõtteliselt kaks optilist skeemi. Spektrofotomeetrites (need on seadmed läbilaskvus- ja peegeldusteguri spektraalmõõtmisteks) kasutatakse valdavalt joonisel 4.7a kujutatud skeemi, mida on üldotstarbeliste mõõtmiste vajadusteks tehniliselt lihtsam realiseerida. Pideva spektriga valgusallikast pärinev kiirgus esmalt monokromatiseeritakse (juhatakse 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 lainepikkusel. Spektri saamiseks tuleb monokromaatorit skaneerida üle huvipakkuva spektraalvahemiku. Diafragma ülesandeks on hajunud kiirguse ja luminesentsi blokeerimine, mis on antid kontekstis parasiitsed kiirgused.

Mõnikord rakendatakse ka joonisel 4.7b kujutatud skeemi, kus kasutatakse polükromaatset valgustamist ja kiirgus suunatakse spektraalanalüüsiks spektromeetrisse. Teostada tuleb jällegi kaks mõõtmist, kiirgusspektrite suhe $\Phi(\lambda)/\Phi_0(\lambda)$ annab läbilaskvusspektri. Kui spektromeeter on varustatud rividetektoriga, siis spektri saab registreerida ühekorruga (ilma skaneerimata), seega selline meetod on skeemiga 4.7a võrreldes hulga kiirem.

5 LUMINESTSENTS

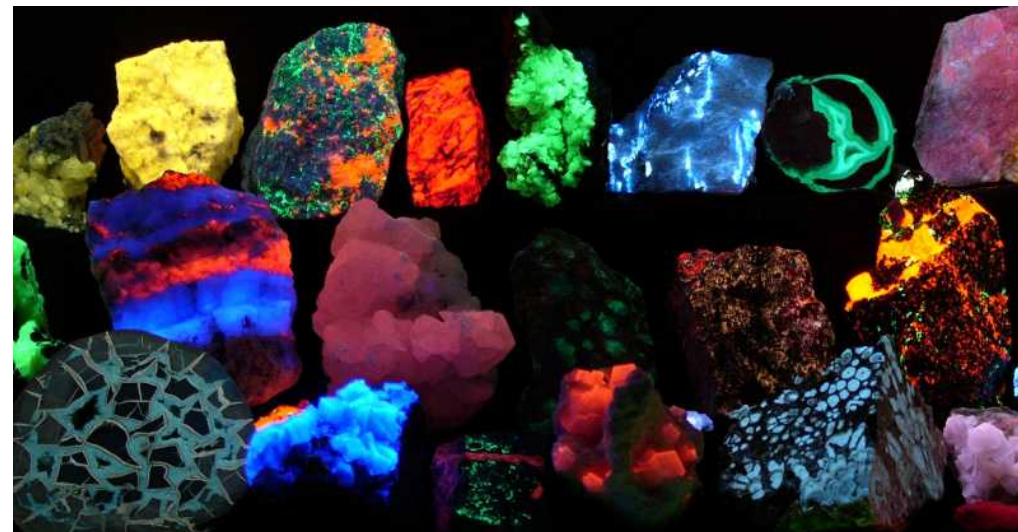
5.1 Luminesentsi olemus. Luminesentsi ja soojuskiirguse vahetamine.

Aine saab kiirata valgust vaid mingisuguse sisemise energiavaru arvelt. Selleks võib olla näiteks aineosakeste soojusliikumise tingitud siseenergia, mis on olemas igal kehal, mille temperatuur on absoluutsest nullist kõrgemal (temperatuur ongi keha siseenergia mõõt). Sel juhul osa elektrone on soojusvõngete toimel viidud kõrgematele energiatasemetele ning aatomid sooritavad võnkumisi oma tasakaaluasendite ümbruses. Selliste ergastatud



Joonis 4.7: Läbilaskvuse mõõtmise põhimõtteskeem ühekiirelises spektrofotomeetris.

ainesakeste relakseerumisel võidakse vabanev energia kiirata elektromagnetilise kiirguse kvantidena. Et selline kiirgus saaks olla kestev, tuleb energia kadu kompenseerida aine soojendamisega. Sellist kiirgust, mida keha emiteerib ainuüksi soojusenergia arvel, nimetatakse *soojuskiirguseks*. Soojusliku tasakaalu tingimustes asustavad ainesakesed mõnesuguse tõenäosusega kõiki võimalikke energiatasemeid, seega soojuskiirguse spekter on üsna ulatuslik ja sõltub tugevasti temperatuurist (mida kõrgem temperatuur, seda kõrgemaid energiatasemeid asustatakse ja seda lühilainelisemaks kiirgus muutub). Absoluutselt musta pinna soojuskiirguse spekter ja intensiivsus on üheselt määratud temperatuuriga (vt §10.2.1).



Joonis 5.1: Mitmesuguste mineraalide luminesseerumine ultraviolettkiirguse käes.

Luminesentsiks nimetatakse sellist kiirgust, mis ei ole *ainuüksi* termilise päritoluga, vaid mille algpõhjuseks on mingisugune spetsiifiline (mittesoojuslik) energia juhtimine ainesse, nii et aine satub *termiliselt mittetasakaalulisse* olekusse. Luminesentskiirgus seega ületab keha soojuskiirguse fooni. Aine mittesoojusliku ergutamise vahendiks võib olla valgusega kiiritamine, elektrivool, elektronidega pommitamine, radioaktiivse aine kiirgus (α -, β -, γ -kiirgus), keemiline reaktsioon, hõõrdumine või isegi helilained. Vastavalt räägitakse foto-, elektro-, katood-, raadio-, kemo-, tribo- ja sonoluminesentsist. Seega luminesseeruvad materjalid töötavad energiamuunditena transformeerides erinevaid mittesoojuslikke energialiike valgusenergiaks. Üks tuntumaid luminesentsi ilminguid on mitmesuguste mineraalide helendumine ultraviolettkiirguse käes (joon. 5.1). Aine kuumutamine võib mõnikord kiirendada ainesse akumulunud energia vabanemist luminesentsina. Sel juhul räägitakse *termostimuleeritud* luminesentsist e. *termoluminesentsist*. Viimasest terminist ei maksa aga järeldada nagu võiks kuumutamine olla luminesentsi algpõhjuseks.

Luminesentsi iseloomustab ka teatava *järelhelenduse* olemasolu, sest er-

gastatud aatomid ei relakseeru hetkeliselt. Tavaliselt on järelhelendus siiski liiga kiire, et seda oleks võimalik silmaga tuvastada. Välistamiseks peegeldunud või hajunud kiirguse liigitumist luminesentsi mõiste alla, nõutakse et luminesentsi järelhelenduse kestus peab ületama valguslaine vönkeperioodi. Teisisõnu, ei säili faasikorrelatsiooni pealelangeva ja kiirguva valguslaine vahel nii nagu hajumise korral.

Luminesentskiirgust võib nimetada “külmaks” kiirguseks selles mõttes, et reeglina on ta hästi jälgitav eelkõige madalatel temperatuuridel, samas kui soojuskiirgus on hästi jälgitav kõrgetel temperatuuridel (alles mitmesaja kraadini kuumutatud keha kiirgab silmale nähtavat punast kiirgust). Niisiis näiteks hõõglambi kiirgus on soojuskiirgus, kuid päevavalguslambi või valgusdiodi (mis muide on käega katsudes võrdlemisi jahedad) kiirgused tuleb liigitada luminesentsi alla.

Luminesentskiirguse põhikarakteristikud on *spekter* ja *järelhelenduse kestus*. Orienteeritud molekulide või monokristallide korral saab rääkida ka kiirguse *polarisatsioonist*. Fotoluminesentsi iseloomustavad ka *kvantsaagis* ning *ergastusspekter*.

5.2 Järelhelenduse kustumine

Luminesentskiirguse iseloomulikuks omaduseks on mõnesuguse kestusega järelhelenduse säilimine peale ergastamise peatamist. Selle järelhelenduse kineetika (st ajast sõltuvuse) uurimine võib anda informatsiooni luminesentsi mehhanismi kohta ja on samas ka oluline luminesentsmaterjali võimalike rakenduste valikul. On tavaks saanud järelhelenduse karakterse kestuse põhjal liigitada luminesentsnähtusi kahte kategooriasse. *Fluorestsentsi* puhul on järelhelenduse kestus määratud kiirgava aatomi või molekuli ergastatud seisundi elueaga. Reeglina on see väiksem kui 10 ms (tüüpiliselt 10 ns). Pikemat järelhelendust (mis võib olla täheldatav juba inimsilmaga) nimetatakse *fosforestsentsiks*.¹⁹ Leidub aineid, mille järelhelenduse kestus

¹⁹Sõna “fluorestsents” tuleneb mineraal fluoriidi (CaF₂) nimetusest (üks tuntumaid fluorestseeruvaid mineraale), sõna “fosforestsents” pärineb aga keemilise elemendi fosfori nimetusest, mille õhus jälgitav nõrk helendus (mida ekslikult peeti luminesentsi järelhe-



Joonis 5.2: Mõningaid näiteid pika järelhelendusega fosfooride rakendustest.

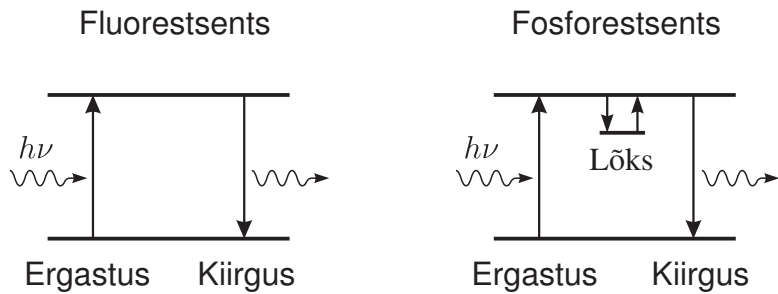
(peale “laadimist” heleda valguse käes) ulatub tundidesse (neid kasutatakse pimedas helenduvates liiklus-, ohu- ja avariimärkides, kellaosutites, värvainetes jm, vt joon. 5.2). Fosforestsentsi mehhanism on keerulisem. Lihtsustatult võib kujutleda, et ergastatud elektron vabaneb oma aatomist (luminesentsitsentrist) ja aines edasi liikudes võib sattuda mõnesugusesse “lõksu”, kus ta viibib seni kuni vabaneb soojuslike fluktuatsioonide toimele. Sellisel viisil migreerudes jõuab ta viimaks järgmise luminesentsitsentrini, kus ta rekombineerub (joon. 5.3). On arusaadav, et sellist protsessi saab termiliselt stimuleerida, seega fosforestsents on tihedalt seotud termoluminesentsiga.

Olgu märgitud, et orgaaniliste molekulide puhul eristatakse fluorestsentsi ja fosforestsentsi selle alusel kas üleminek on spinni järgi lubatud või mitte. Nii või teisiti, hästi jämedalt võib defineerida, et fluorestsentskiirgus kustub ära “praktiliselt hetkeliselt”, fosforestsents on aga jälgitav veel “tükk aega” peale ergastamist.

Kõige lihtsam on analüüsida fluorestsentsi kustumise kineetikat. Tegemist on täpselt samasuguse situatsiooniga, mida analüüsiti jaotises 3.5.2 vabade aatomite korral:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}, \quad (5.1)$$

lenduseks) on tegelikult tingitud fosfori aeglasest oksüdeerumisest õhus (st kemoluminesents).



Joonis 5.3: Fluorestsentsi ja fosforestsentsi erinevust selgitav skeem.

kus N_0 on alghetkel ergastatud aatomite (või molekulide või luminesentsentsentrite) arv. τ on võrdne ajavahemikuga, mille jooksul ergastatud seisundis viibivate aatomite arv kahaneb e korda. Seda nimetatakse **fluorestsentsi elueaks**. Kiirguse intensiivsus $I \propto dN/dt \propto N$ (eksponendi tuletis on eksponent), seega

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}. \quad (5.2)$$

Saadud valemi tuletamisel oleme eeldanud, et kõik aatomid on identsed, kiirgavad üksteisest sõltumatult ja kiirgus lähtub ainult ühelt ergastatud seisundilt, mille asustamine toimub kiiresti (võrreldes τ -ga). Keerulisematel juhtudel ei pruugi valem 5.2 tõepäraselt kirjeldada luminesentsentsi kineetikat. Kui eksisteerib mitu erinevate omadustega aatomite ansamblit, siis on kustumine multieksponentsiaalne:

$$I(t) = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i}. \quad (5.3)$$

See kineetika kirjeldab näiteks sellist mudelsitutsiooni, kus kristalli viidud luminesentseeruv lisandiaatom saab positsioneeruda mitmesse kristallograafiliselt erinevasse võresõlme. Erinev kristalliümbrus tingib ka erinevad luminesentsentsomadused (spekter, kineetika).

Fosforestsentsi käigus leiab üldiselt aset hulk erineva iseloomuga protsesse, sh ergastatud laengukandjate sattumine lõksudesse, lõksudest vabanemine termilise agitatsiooni toel, migreerumine ja lõpuks rekombinatsioon luminesentsentsentriga. Eraldi võttes võivad need protsessid olla kirjeldatavad nn esimest järku kineetikaga (mis on aluseks ka mudelile 5.1), kuid nende

kombineeritud kineetika võib osutuda keerulisemaks. Vaatleme siinkohal kõige lihtsamat mudelsituatsiooni, kus peale aine "laadimist" on laengukandjad kogunenud ühte tüüpi lõksudesse, mille energeetiline 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 luminesentsentsentri poolt, mis seejärel relakseerub ja kiirgab footoni, siis kokkuvõttes saamegi kiirguse eksponentsiaalse kustumise, kusjuures kustumisaeg hakkab sõltuma temperatuurist:

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

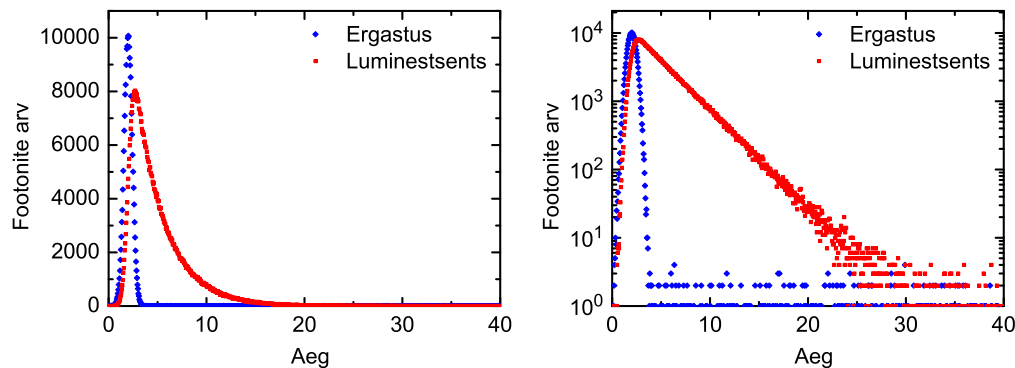
Juhul, kui aine ergastamise hetkel on $T \ll E/k$, siis toimub lõksude täitmine laengukandjatege (aine "laadimine"). Piisavalt sügavate lõksude korral võivad laengukandjad lõksudesse pidama jääda väga pikaks ajaks (tuhandeid aastaid). Kui nüüd sellist ainetükki hakata soojendama, siis temperatuuri süstemaatilisel tõstmisel leiab mingil perioodil (orienteeruvalt siis kui $T \sim \frac{1}{25} E/k$) aset laengukandjate massiline vabanemine lõksudest ja luminesentsentsi intensiivne puhang (vt lisa C). Seda nähtust nimetatakse **termoluminesentsiks**. Termoluminesentsents on leidnud laialdast rakendamist ioniseeriva kiirguse dosimeetrias, luminesentsentsmaterjalide karakteriseerimisel ja arheoloogiliste leidude dateerimisel.

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

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + \gamma t)^n}. \quad (5.4)$$

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

Illustreerimaks ühe või teise kustumiskineetika mudeli kehtivust tuleks katsetulemused esitada sobivas teljestikus. Lihtsa eksponentsiaalse kustumise korral on selleks pool-logaritmiline teljestik, kus valem 5.2 kirjeldab sirget, mille tõusust saab määrata kustumisaega τ (joon. 5.4). Multieksponentsiaalse kustumise korral võib sobival tingimusel eristada pool-logaritmilises teljestikus mitut lõikuvat sirget (joon. 5.5).



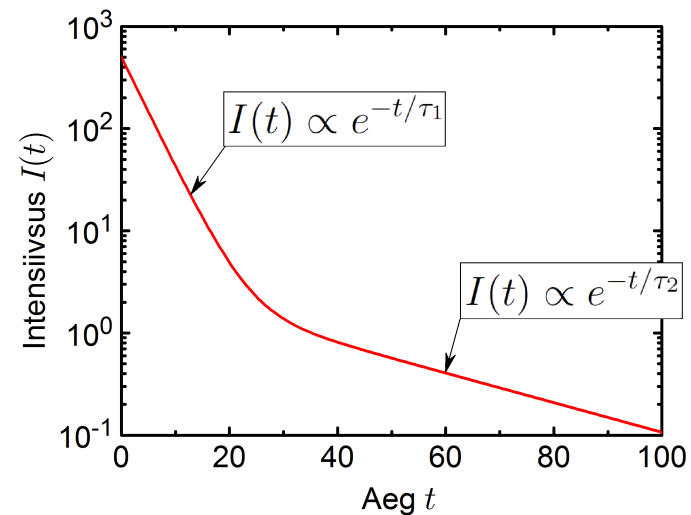
Joonis 5.4: Luminesentsi kustumiskineetika võrdlus lineaarses ja pool-logaritmilises teljestikus. Mõõtmisprotsessi on simuleeritud lisades signaalile footonloendusega kaasnevat haavelmüra. Samuti on kasutatud lõpliku kestusega ergastavat valgusimpulssi illustreerimaks luminesentsi tekkimist.

Luminesentsi kustumiskineetika mõõtmisel on ka praktilisi rakendusi. Näiteks mitmete molekulide luminesentsi kustutab efektiivselt hapniku olemasolu ümbruskonnas. See on aluseks vastavatele gaasisensoritele. Samuti võib teatud luminofooride kustumisaeg spetsiifiliselt sõltuda temperatuurist, võimaldades distantsilt määrata aine temperatuuri. Kustumisaja registreerimine on eelistatud võrreldes luminesentsi intensiivsuse mõõtmisega kuna viimane on mõjutatud paljudest tehnilistest probleemidest (nt ergastava kiirusallika stabiilsus, mõõdetava aine kontsentratsioon jms).

ÜLESANNE 15. Miks pool-logaritmilises teljestikus müra näiline amplituud oluliselt kasvab kustumiskineetika sabaosas (joon. 5.4)?

5.3 Fotoluminesents

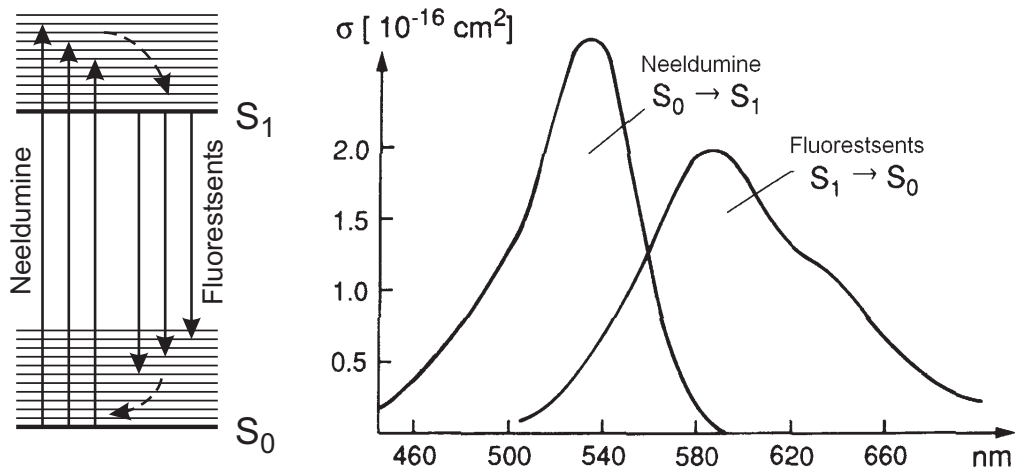
Üks olulisemaid luminesentsiliike on fotoluminesents, mis tekib aine fotoergastusel. Fotoluminesentsi mõningate põhiliste seaduspärasuste formuleerimiseks vaatleme ühesuguste kiirgavate osakeste ansamblit, näiteks puhta keemilise ühendi molekule lahuses või kindlat tüüpi lumineseeruvaid lisandiaatomeid kristallis. Neid osakesi nimetatakse *kromfoorideks*, kui nad



Joonis 5.5: Kahe-eksponentsiaalse kustumiskineetika $I(t) = A_1e^{-t/\tau_1} + A_2e^{-t/\tau_2}$ graafik pool-logaritmilises teljestikus.

ilmutavad ennast neeldumises (st annavad ainele iseloomuliku värvuse läbi vas valguses), ning *luminofoorideks*, kui nad ilmutavad ennast luminesentsi kaudu. Eksperiment viib järgmiste empiiriliste seaduspärasuste tuvastamisele:

1. Luminesentskiirguse spekter üldjuhul ei sõltu ergastava kiirguse lainepikkusest (või kui selline sõltuvus siiski eksisteerib, viitab see pigemini mitmete erinevate luminofooride esinemisele proovis).
2. Luminesentsi lainepikkus on reeglina suurem ergastava kiirguse lainepikkusest. Täpsemalt, kiirgusspektri maksimum on neeldumisspektri maksimumiga võrreldes nihutatud suuremate lainepikkuste poole. Seda nimetatakse *Stokes'i seaduseks* ja vastavat lainepikkuste erinevust *Stokes'i nihkeks*.
3. Luminesentsi kiirgusspekter meenutab oma kujult ligikaudu neeldumisspektri peegelpilti.



Joonis 5.6: Tüüpilise molekuli energiatasemete skeem ja optilised spektrid (orgaaniline värvaine Rhodamin 6G).

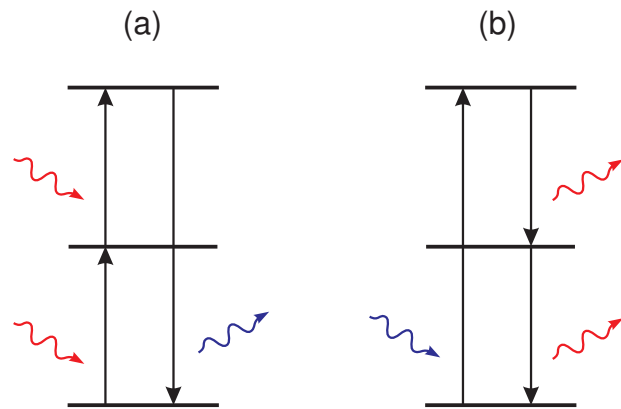
Nende tähelepanekute põhjendamine on võrdlemisi lihtne tuginedes molekuli tüüpilisele energiatasemete skeemile (joon. 5.6). Molekuli iga elektronolekuga kaasneb hulk võnkeseisundeid. Karakterised võnkeenergiad on võrdlemisi väikesed, nii et võnkenivood paiknevad energiaskaalal suhteliselt tihedalt. Madalatel temperatuuridel on asustatud vaid põhielektronseisundi (S_0) madalaim võnkenivoo. Optilisel ergastusel siirdub molekul põhiolekust mõnele ergastatud elektronseisundi (S_1) võnkenivoole. Seejuures kõige suurema intensiivsusega siirded toimuvad mõnele kõrgemale võnkenivoole. Sellele järgneb väga kiire ($\sim 10^{-12}$ s jooksul) termalisatsioon (ilma kiirguseta relaksatsioon) madalaima energiaga võnkeseisundisse. Seejärel toimub kiirgusüleminek eelistatult mõnele põhielektronseisundi kõrgemale võnkenivoole ja sealt edasi termalisatsioon tagasi põhiolekusse. Nagu joonisel näha, on kiirgusele vastavad nooled tõepoolest keskmiselt lühemad kui neeldumisele vastavad nooled. Termalisatsioon seletab ka seda, miks molekul “unustab” ergastuse lainepikkuse ja seega kiirgusspekter on sellest sõltumatu. Interaktsiooni tõttu ümbrusega on tavaliselt kõik võnkenivood tugevasti laienenud ja moodustavad pideva tsooni, seetõttu üksikud vibroonsiirded pole spektris eristatavad (vt näidisspektrit joonisel 5.6).

Leidub ka luminofoore, mille luminesentsi lainepikkus on väiksem ergastava kiirguse lainepikkusest (põhimõtet selgitab joonis 5.7a), kuid see efekt tugineb juba mittelineaarse iseloomuga protsessidele, mis toimivad efektiivselt vaid suurte kiiritustiheduste korral.

Oluline luminesentsainet iseloomustav parameeter (eriti rakendusi silmas pidades) on kiirguse kvantsaagis (η), mis näitab, mitu luminesentsi footonit kiirgub iga neeldunud kvandi kohta. Reeglina $\eta \ll 1$, sest suurem osa neeldunud energiast muundub ühel või teisel põhjusel soojuseks. Rakendustesse jõudnud luminofooride kvantsaagis on tavaliselt siiski üsna lähedane ühele. Põhimõtteliselt võib kvantsaagis olla ka ühest suurem (joon. 5.7b). Sellist olukorda püütakse realiseerida näiteks Xe-lahendusega ($\lambda = 172$ nm) luminesentslampides saavutamaks suuremat energeetilist kasutegurit (vastasel korral tuleks $550 \text{ nm}/172 \text{ nm} \approx 3$ kordne energiakadu juba ainuüksi värvuse konverteerimisest). Kuigi η võib olla ühest suurem, jääb energiasaagis arusaadavalt alati väiksemaks ühest.

Konkreetselt lumineseeruva objekti välist (summaarset) kvantsaagist mõjutab peale sisemise kvantsaagise (η) mõistagi ka rida muid faktoreid. Kokkuvõttes võib välist kvantsaagist vaadelda nelja järjestikuse protsessi efektiivsuste korrutisena: (a) ergastava kiirguse footoni neeldumine aines, (b) luminesentsentsentri ergastumine neeldunud energiakvandi arvel, (c) ergastatud luminesentsentsentri kiirguslik relaksatsioon ja (d) emiteeritud footoni väljapääsemine aimest. Protsside (a) ja (d) tõenäosus sõltub eelkõige materjali paksusest, kujust, neeldumistegurist ja murdumisnäitajast, protssid (b) ja (c) sõltuvad aga luminofoori iseloomust ja sageli ka temperatuurist (vt §5.4) ning määravad sisemise kvantsaagise η .

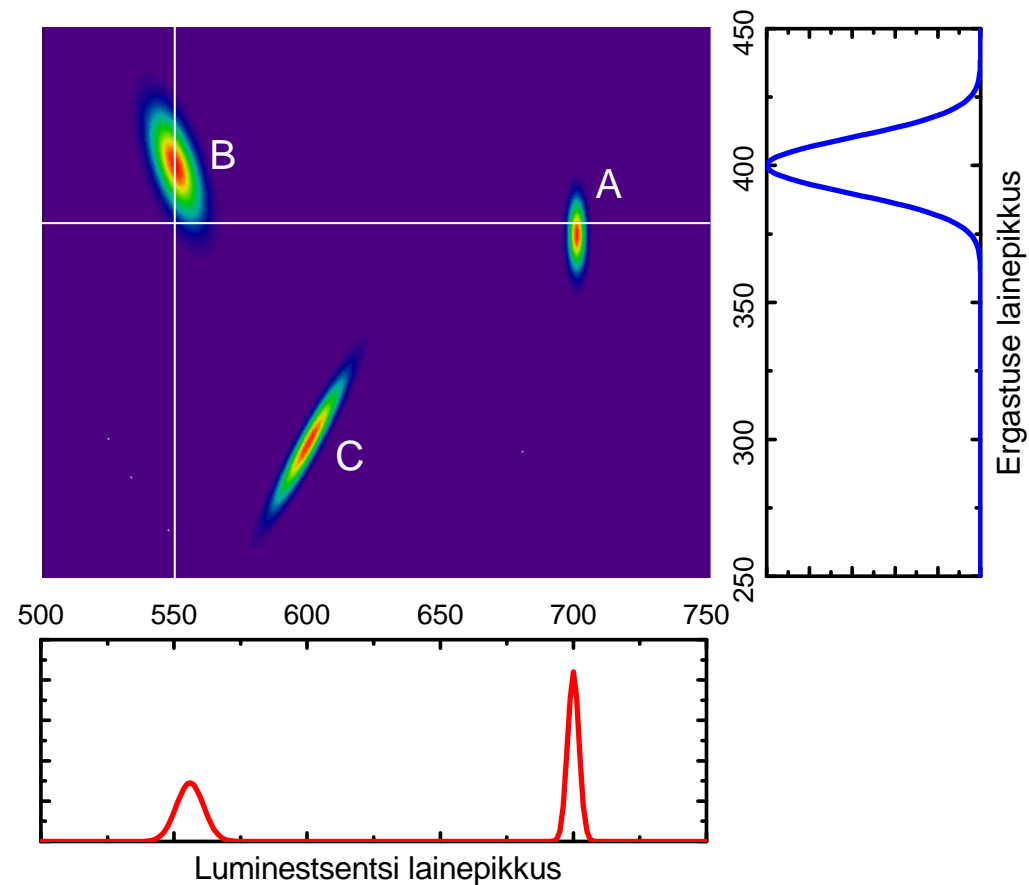
Olulist informatsiooni fotoluminesentsi tekkimise kohta võib anda ka selle **ergastusspekter**. Viimane kirjeldab seda, kuidas luminesentsi intensiivsus sõltub ergastava kiirguse lainepikkusest. Kuigi ergastusspekter põhimõtteliselt kirjeldab neeldumist, on sellel neeldumisspektriga võrreldes mõningad eelised. Esiteks, signaali (luminesentsi) registreeritakse ideaalis nullise fooni taustal, seega saavutatakse parem signaal-müra suhe kui läbilaskvuse mõõtmisel, mille puhul on tarvis määrata neeldumisest tingitud signaali vähenemist võrreldes 100%-se läbilaskvusega. Teiseks, ergastusspekter väljendab ainult neid neeldumiskanaleid, mis viivad vaadeldava luminesents-



Joonis 5.7: (a) Stokes'i seadust rikkuva kiirguse saamise põhimõte. (b) Rohkem kui 100%-lise kvantsaagise saamise põhimõte ("footoni poolitamine").

si tekkele. Lõpuks, mõningate katseobjektide puhul (pulbrid, läbipaistmatule alusele kantud kiled, keerulise kujuga kristallid jms) on neeldumise mõõtmise keeruline.

Ergastusspektrist rääkides eeldasime, et luminesentsi spekter ei sõltu ergastava kiirguse lainepikkusest. Sellisel juhul annab luminesentsi kiirgusspekter koos ergastusspektriga ammendava spektraalse kirjelduse. Keerulisemate süsteemide korral ei pruugi selline tingimus kehtida. Luminesentsi ja selle ergastusspektri mõisteid on võimalik siduda moodustamaks veelgi üldisemat spektraalkarakteristikat, mida võiks nimetada *ergastus-kiirgusspektri* (kasutatakse ka termineid *totaalspekter*, *ergastus-kiirgusmaatriks* jms). Seda võib esitada 3D graafikuna nagu kujutatud joonisel 5.8, kus ühel teljel jookseb ergastava kiirguse lainepikkus, teisel teljel detekteeritava kiirguse lainepikkus ja värvusskaalasse on kodeeritud vastava luminesentsisignaali tugevus. Kui kiirgusspektri korral tuleb spetsifitseerida kiirguse lainepikkus, millega ainet on ergastatud, ning ergastusspektri korral määratleda lainepikkus, 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 5.8).



Joonis 5.8: Ergastus-kiirgusspektri simulatsioon aine jaoks, mis sisaldab kolme erinevat luminofoori, kusjuures luminofoori A spektrijooned on homogeeniselt laienenud, luminofooridel B ja C aga mittehomoogeenselt laienenud (vt ptk 8). Alumine graafik on kiirgusspekter, mis vastab horisontaalsele valgele joonele; parempoolne graafik on ergastusspekter, mis vastab vertikaalsele valgele joonele.

Lõpetuseks märgime, et fotoluminesentsi spektraalkarakteristika ei pruugi olla määratud vaid uuritava aine koostisega vaid võib mingil määral sõltuda ka ainetüki suuruselt. Esiteks, kui luminofooride kontsentratsioon aines on väga kõrge, võib osa emiteeritud kiirgusest uuesti neelduda mistõttu kiirgus-

spektri kuju moonutub vastavalt. Teiseks, neeldunud ergastava kiirguse hulk varieerub lainepikkusega vastavalt katseobjekti neeldumisspektrile. Seetõttu näiteks mahumaterjali ja õhukese kile ergastusspektrid võivad olla üsna erinevad. Et teha ergastusspektri põhjal järeldusi luminesentsi efektiivsuse (st kvantsaagise) kohta erinevatel ergastuse lainepikkustel, tuleb ergastusspektrit kombineerida sama objekti neelduvusega (optilise tihedusega).

5.4 Luminesentsi intensiivsuse ja eluea temperatuuri-sõltuvus

Fluorestsentsi intensiivsuse ja eluea sõltuvus temperatuurist tuleneb asjaolust, et mitte alati ei pruugi ergastatud aatomi või molekuli relakseerumisega kaasneda footoni teke. Energia võib vabaneda ka soojusena (muunduda aatomite võnkumise energiaks). Seega fluorestsentsi kustumisaeg valemis 5.2 sisaldab endas üldjuhul kahte panust, kiirguslikku ja mittekiirguslikku:

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

(Indeksid tulenevad sõnadest *radiative* ja *non-radiative*.) Kiirguslik eluiga τ_{rad} on (vähemalt praeguses lihtsustatud käsitluses) temperatuurist sõltumatu. Mittekiirgusliku protsessi tõenäosust kirjeldab aga sageli Arrheniuse-tüüpi mehhanism (potentsiaalibarjääri ületamine):

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

kus ΔE on barjääri kõrgus (aktivatsioonenergia), 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). Kiirguse 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 luminesentsi intensiivsus kahaneb temperatuuri tõustes (karakterne fluorestsentsi kustutamise temperatuur on $\Delta E/k$).

Fosforestseeruvate materjalide korral võib nimetatud mehhanism osutada teisejärguliseks. Selle asemel kontrollib luminesentsi tugevust hoopis luminesentsentsentri ergastamise efektiivsus. Nimelt kõrgematel temperatuuridel on laengukandjatel väiksem tõenäosus pikemaks ajaks "lõksudesse" kinni jääda, mistõttu nad migreeruvad kiiremini luminesentsentsentri. Seega fosforestseeruvate materjalide korral luminesentsi intensiivsus sageli kasvab temperatuuri tõstmisel.

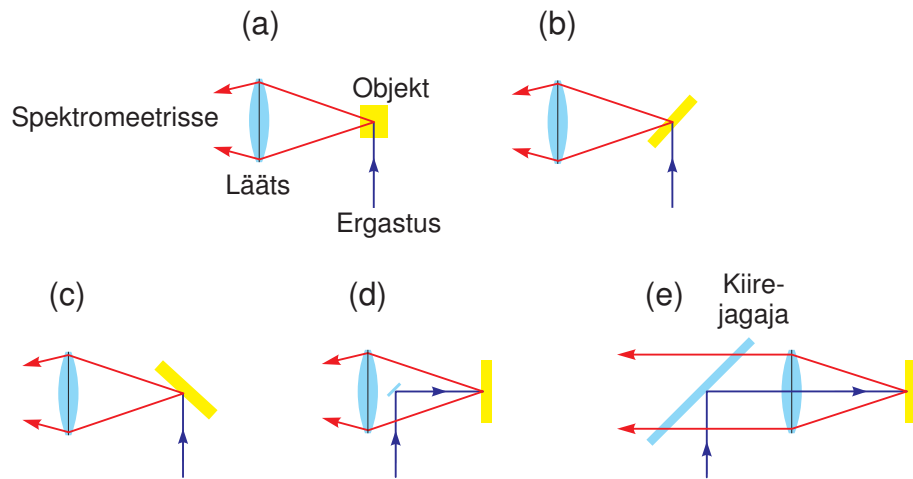
5.5 Luminesentsi mõõtmine

5.5.1 Spektri mõõtmine

Võrreldes läbilaskvusspektri mõõtmisega spektrofotomeetris on luminesentsi- ja selle ergastusspektri kvantitatiivselt täpne registreerimine märksa komplitseeritum ülesanne kuna puudub lihtne ja universaalne võrdlusemõõtmise teostamise võimalus. Mõningad tüüpilised konfiguratsioonid fotoluminesentsi mõõtmiseks on kujutatud joonisel 5.9. Ergastav kiirgus fokuseeritakse katseobjektile ja selle tulemusena katsekeha poolt emiteeritav luminesentskiirgus koondatakse läätses (või ka nõguspeegli) abil spektraalriista sisendpilule. Sõltuvalt katseobjekti iseloomust on kasutusel rida erinevaid skeeme ergastava kiire suuna, luminesentsi vaatluse suuna ja objekti orientatsiooni valikul. Spektrofluorimeetrites on kõige levinum ristuv konfiguratsioon (joon. 5.9a,b,c). Seejuures õhukesed või tugevasti neelavad objektid asetatakse kiire teele kaldu (püüdes vältida ergastava kiire otsest peegeldamist spektraalriista). Suhteliselt universaalse rakendusega on nn tagasihajumisgeomeetria (joon. 5.9d,e). Skeem 5.9e on kasutusel kui mõõtmine toimub mikroskoobi vahendusel (sel juhul "läätses" on mikroskoobi objektiiv).

Luminesentsi spektraalkarakteristika mõõtmisega kaasneb rida spetsiifilisi probleeme.

- Kuna luminesents kiirgub enam-vähem isotroopselt kõikidesse suundadesse (ja on sageli ka suhteliselt nõrk), tuleb kiirgust koguda võima-



Joonis 5.9: Fotoluminestsentsi mõõtmise skeemid sõltuvalt katseobjekti iseloomust. (a) Läbipaistev lausmaterjal; (b) õhuke läbipaistev objekt; (c) õhuke läbipaistmatu objekt; (d,e) universaalne.

likult suurde ruuminurka (st kasutada võimalikult suure apertuurarvuga kondensorlääts, -peeglit või objektiivi).

- Üldiselt tuleb vältida ergastava kiirguse otsest sattumist spektraalriista, kus see võib tekitada hajumise tõttu tugeva fooni või tingida muid artefakte mõõdetud spektris. Probleem ilmneb peamiselt siis, kui uuritav luminestsents on väga nõrk. Ergastava kiirguse blokeerimiseks asetatakse spektraalseadme sisendpilu ette sobilik kõrg- või ribapääsfilter, samuti lahendab probleemi kahekordse spektromeetri kasutamine. Tarvilikuks võib osutada ka ergastava kiirgusallika spektraalne puhastamine (näiteks valgusdiodid ja laserdiodid annavad võrdlemisi tugevat spektraalset fooni ka kiirgusmaksimumist kaugel).
- Luminestsentsi registreerimiseks kasutatava spektraalaparatuuri ning detektori efektiivsused sõltuvad üldiselt lainepikkusest (see probleem ei pruugi olla aktuaalne kui mõõdetakse piisavalt kitsas spektraaldiapasoonis). Detektsiooni koste kalibreerimiseks võib võrdlevalt mõõta mõnesugust hästituntud spektriga luminofoori (erialasest kirjandusest leiab rida standardaineid selleks otstarbeks). Samuti võib kasutada tuntud või teo-

reetiliselt arvutatava spektriga kiirgusallikat. Näiteks küllalt suure täpsusega on võimalik arvutada hõõglambi spektrit (määrates püromeetriga hõõgniidi temperatuuri ja võttes arvesse hõõgniidi kiirgamisvõimet ning kolvi läbilaskvust). Enamasti muretsetakse selleks otstarbeks siiski spetsiaalne kalibreeritud spektriga kiirgusallikas.

Juhul kui kvantitatiivselt täpse spektraaljaotuse mõõtmine ei ole hädatarvilik, piirduakse sageli parandamata ehk tehnilise spektriga.

- Eelnevaga analoogiline komplikatsioon (mis on eriti oluline ergastusspektrite registreerimisel) tuleneb asjaolust, et luminestsentsi ergastamiseks kasutatava kiirgusallika intensiivsus sõltub valitud lainepikkusest. Ergastusspektri mõõtmisel on ideaaljuhul tarvilik selline kiirgusallikas, mille intensiivsus on ühesugune kõigil lainepikkustel. 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 luminestsentsisignaal on proportsionaalne ergastava kiire intensiivsusega. Sel juhul korrektse 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 fotodiodi abil. Teine variant on teostada võrdlusmõõtmine kasutades võrdlusobjektina mõnesugust standardluminofoori, mille ergastusspekter on täpselt teada või kergesti leitav. Näiteks väheses kontsentratsioonis luminofoori sisaldava lahuse korral on ergastusspekter kujult identne sama lahuse neelduvusega, juhul kui luminofoori kvantsaagis ei sõltu ergastava kiirguse lainepikkusest.

ÜLESANNE 16. Luminestsentsi ergastusspektrit registreeritakse joonisel 5.9d kujutatud katseskeemi kohaselt. Materjali paksus on d ning on teada selle neeldumisspekter $\alpha(\lambda)$ (peegelduskaod pindadel lugeda tühiseks). Luminestsentsi kvantsaagise võib lugeda konstandiks vaadeldavas spektraaldiapasoonis. Ainekiht on piisavalt õhuke, nii et kogu kihi paksuse ulatuses tekkiv luminestsentskiirgus väljub katseobjektist ja registreeritakse. Avaldage ergastusspektri kuju d ja $\alpha(\lambda)$ kaudu.

5.5.2 Kvantsaagise mõõtmine

Kvantsaagise otsene mõõtmine on mittetriviaalne ülesanne kuna nõuab nii aines neeldunud kui ka aine poolt kiiratud fotonite täpset “üleloendamist”. Teatavatel juhtudel on probleemi jällegi märksa lihtsam lahendada võrdlusmeetodil. Fluorestsentsi korral, kus kvantsaagis on limiteeritud põhiliselt mittekiirguslike protsessidega (nagu kirjeldatud §5.4), on kvantsaagis arvutatav luminescentsi kustumisaja τ kaudu:

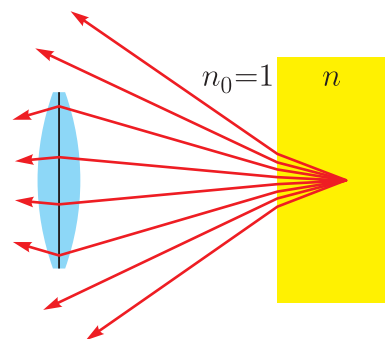
$$\eta = \frac{1/\tau_{\text{rad}}}{1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{nr}}} = \frac{\tau}{\tau_{\text{rad}}}, \quad \tau = \frac{\tau_{\text{rad}}\tau_{\text{nr}}}{\tau_{\text{rad}} + \tau_{\text{nr}}}.$$

Piisavalt madalatel temperatuuridel (rutiinsete vahenditega on võimalik saavutada vedela heeliumi keemistemperatuur 4,2 K) on mittekiirguslike protsesside osakaal eeldatavasti tühine ja mõõdetud fluorestsentsi kustumisaeg identifitseeritav kui τ_{rad} . Seejärel saab η arvutada eespooltoodud valemiga.

Teine lihtne mudelsituatsioon on selline, kus on tegemist optiliselt homogeen- se (mittehajutava) katseobjektiga (kristall, klaas, lahus küvetis) ja kasutada on ka samalaadne võrdlusobjekt, mis kiirgab teadaoleva kvantsaagisega η_R (indeks sõnast *reference*). Oletame konkreetsuse mõttes, et mõõtmise geometria on selline nagu kujutatud joonisel 5.9d ja katseobjektid on piisavalt õhukesed, nii et kogu objekti paksuses genereeritud valgus annab ühetaolise panuse signaali tugevusse. Kui kummagi objekti spektraalselt integreeritud luminescentsisignaali tugevused I ja I_R (fotonit/s) on registreeritud identsetes tingimustes, siis kvantsaagise võib avaldada järgmise valemiga:

$$\eta = \eta_0 \times \frac{I}{I_R} \times \frac{A_R}{A} \times \frac{n^2}{n_R^2}. \quad (5.5)$$

Siin A tähistab objektis neeldunud ergastava kiirguse osakaalu. Selle valemi juures 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 läätse apertuuriga (joon. 5.10).



Joonis 5.10: Joonis valemi 5.5 juurde (vt ka joonist 5.9d).

6 VÕNKESPEKTROSKOOPIA

6.1 Infrapunaspetsroskoopia

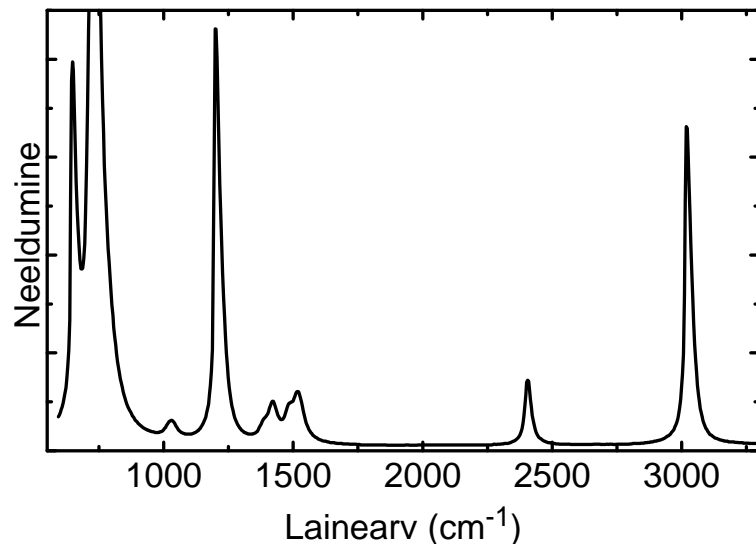
Molekulaarsete gaaside, vedelike ja tahkiste neeldumisspektris ilmnevad infrapunases (IP) diapsoonis karakterseid kitsad neeldumisjooned (joon. 6.1). Erinevatel ainetel on erinev joonte komplekt ja seda rikkalikum, mida keerulisema molekuliga on tegemist. Kergemate molekulide korral gaasifaasis kaasneb iga sellise neeldumisribaga veel üsna keeruline ja ulatuslik peenstruktuur (joon. 6.2).

Sellise spektri põhjuseks on molekuli võnke- ja pöörlemisseisundi muutumine.

6.1.1 Molekuli võnkumine

Kaheaatomiline molekul. Vaatleme esialgu lihtsaima, kaheaatomilise molekuli võnkeseisundeid. Sellisel molekulil on üksainus võnkumisvabadusaste — aatomituumade vahekaugus R . Küllalt väikese amplituudiga võnkumiste korral võib keemilist sidet aatomite vahel vaadelda kui elastset vedru, seetõttu väikese amplituudiga võnkumised on alati harmoonilised:

$$R(t) = R_0 + A \cos \Omega t, \quad (6.1)$$



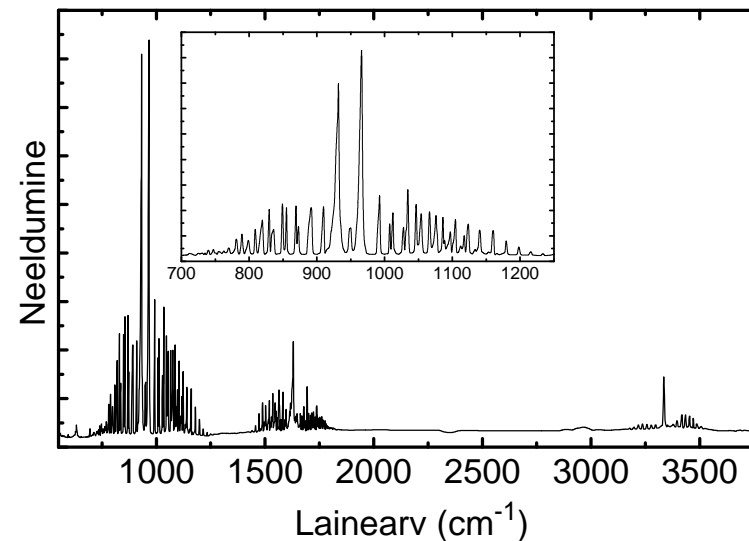
Joonis 6.1: Kloroformi (CHCl_3) IP neeldumisspekter. Siin ja edaspidi on sagedused antud lainearvudes, mille kasutamine on valdav võnkespektroskoopias.

kus Ω on võnkesagedus, A on võnkeamplituud ja R_0 on aatomituumade tasakaaluline vahekaugus. Mehaanikakursuses vaadeldav vedrupendli teooria annab võnkesageduse jaoks järgmise valemi:

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

kus k on vedru jäikus (e. jõukonstant) ja M on võnkuva keha mass. Antud juhul, kus kaks aatomit võnguvad sünkroonselt oma massikeskme 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 100–1000 N/m suurusjärgus, molekulide massid aga 1–100 amu suurusjärgus, seega võnkesagedused jäävad (lainearvudes väljendatuna) 100–5000 cm^{-1} vahemikku.

Kui aatomid, millest molekul koosneb, on keemiliselt erinevad, siis side aatomite vahel on vähemalt osaliselt iooniline ja molekul on *polariseeritud*: ühele



Joonis 6.2: Gaasilise ammoniaagi (NH_3) IP spekter.

aatomitest koguneb positiivne laeng (q) ja teisele absoluutväärtuselt sama suur negatiivne laeng ($-q$). See tähendab, et sellisele molekulile langeva valguslaine elektrivälja on suuteline molekuli venitama või kokku suruma, sest aatomitele mõjuvad jõud on vastassuunalised. Kui valguslaine sagedus saab resonantsi molekuli omavõnkesagedusega ($\omega = \Omega$), siis molekuli võnkeamplituud kasvab drastiliselt ja toimub intensiivne kiirguse neeldumine.²⁰

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 kvantmehaanilise ostsillaatori energiatasemed on antud

²⁰Põhimõtteliselt võib polariseeritud võnkuv molekul ka kiirata IP kiirgust, ent vähemalt kondenseeritud keskkondades hajub energia pigemini soojusena, mistõttu IP spektreid mõeldakse valdavalt neeldumises. Lisaks on kiirgusspektreid keerulisem mõõta ja interpreteerida.

valemiga

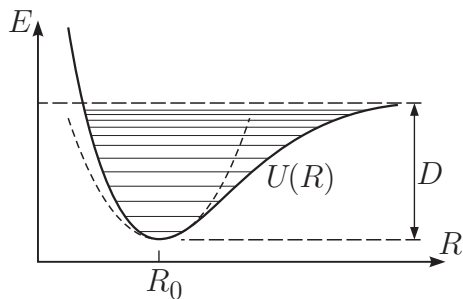
$$E_n = \hbar\Omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

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

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

Kvantmehaaniline analüüs näitab, et selline üleminek võib aset leida vaid kahe naabertaseme vahel (võnkeseisund võib muutuda ainult ühe võnkekvandi võrra korraga), niisiis kehtib *valikureegel* $\Delta n = \pm 1$. Seega ainult kiirgus sagedusega $\omega = \Omega$ saab indutseerida võnkeseisundi muutust.

Kaheaatomilise molekuli realistlikum potentsiaalkõver on toodud joonisel 6.3. Nagu näha, toimub aatomituumade lähendamisel potentsiaalse energia järsk kasv tingituna aatomituumade vahelisest kuloonilisest tõukumisest, mida elektronpilv ei suuda enam ekraneerida. Seevastu aatomite vahekauguse piiramatul suurendamisel keemiline side katkeb (molekul laguneb), aatomite vahel interaktsioon lakkab ja süsteemi potentsiaalne energia läheneb konstantsele nivoole. Ainult tasakaaluasendi ümbruses on potentsiaalkõver apiksimeeritav 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 võnkekvandi võrra (ülemtoonid). Need annavad täiendavaid neeldumisribasid lähedases IP diapasaonis.

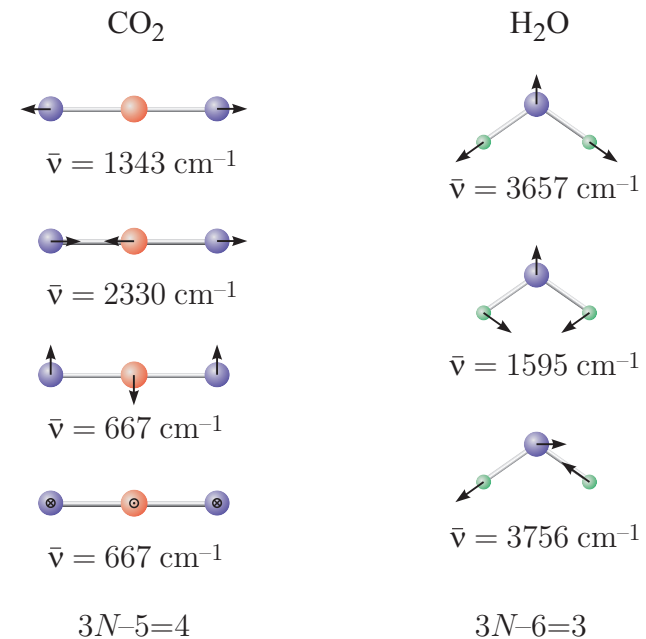


Joonis 6.3: Kaheaatomilise molekuli potentsiaalkõver. Potentsiaalkõvera miinimum determineerib tuumade tasakaalulise vahemaad R_0 , sügavus D väljendab molekuli dissotsiatsioonienergiat ja kõverus miinimumi kohal kirjeldab keemilise sideme jäikust.

ÜLESANNE 17. CO molekuli infrapunaspiktris on neeldumisriba keskkohal lainepikkusel $4,6 \mu\text{m}$. Leidke keemilise sideme jõukonstant.

Paljuaatomiline molekul. Vaatleme nüüd molekuli, mis koosneb enam kui kahest aatomist. Sellise molekuli meelevaldse võnkeseisundi iseloom võib esmapilgul tunda keeruline, kuid osutub, et väikese amplituudiga võnkumiste korral on see alati taandatav lõpliku arvu harmooniliste võnkumiste superpositsioonile. Selliseid harmoonilisi võnkumisi nimetatakse süsteemi *normaalvõnkumisteks* ja nende sagedused on määratud molekuli tasakaalulise tuumakonfiguratsiooni ning keemiliste sidemete jäikusega.

N osakesest koosneval süsteemil on kokku $3N$ vabadusastet. See tähendab, et sellise molekuli ruumilise asendi (konfiguratsiooni) täielikuks määratlemiseks on tarvis $3N$ koordinaati. Kolm vabadusastet kirjeldavad süsteemi kui terviku kulgliikumist ja kolm vabadusastet kirjeldavad süsteemi kui terviku pöörliikumist, seega järelejäänud $3N - 6$ vabadusastet peavad olema seotud võnkeliikumisega. Erandiks on lineaarne molekul, millel pöörlemisvabadusastmeid on ainult kaks ja võnkumisvabadusastmeid seega $3N - 5$. Mõningaid näiteid lihtsate molekulide normaalvõnkumistest on esitatud joonisel 6.4.



Joonis 6.4: 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 *sünkroonselt* sellele normaalvõnkumisele vastava sagedusega Ω_k ($k = 1, 2, \dots, 3N - 6$). Kirjeldamiseks 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 Ω_k (st ainult k -s normaalvõnkumine on ergastatud), siis ainult $q_k(t) \neq 0$ ja kõik ülejäänud $q_l(t) \equiv 0$. Kaheaatomilisel molekulil on üksainus normaalvõnkumine ja normaalkoordinaadiks on tuumadevaheline kaugus. Teine näide: kui molekul võnkumise käigus paindub, siis normaalkoordinaadiks võib osutuda keemiliste sidemete vaheline nurk. Keerulisemate molekulide korral ei pruugi sellist selget vastavust eksisteerida, sest konkreetsest normaalvõnkumisest võtavad mingil määral osa kõik molekuli koosseisu kuuluvad aatomid.

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

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

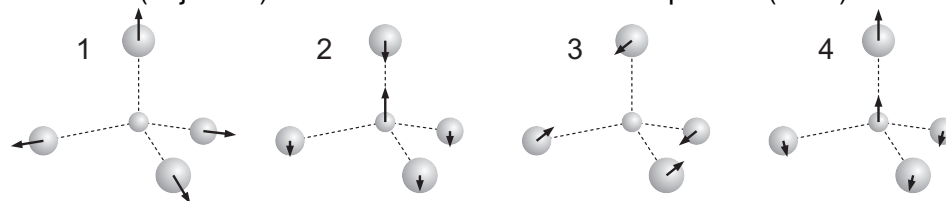
Kaheaatomilise molekuli jaoks sõnastatud valikureegli võib nüüd väljendada üldisemalt: normaalvõnkumine sagedusega Ω_k on ilmutatud IP spektris tingimusel, et molekuli dipoolmoment muutub selle võnkumise käigus:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial q_k} \neq 0. \quad (6.2)$$

Kuigi iga normaalvõnkumise käigus võngub põhimõtteliselt kogu molekul, saab paljusid võnkumisi siduda siiski konkreetsete funktsionaalsete rühmadega (keemiliste sidemetega), mis lihtsustab spektrite interpreteerimist. Teiselt poolt on võimalik molekulaardünaamiliste simulatsioonidega üsna täpselt

molekuli võnkespekter välja arvutada ja kõrvutada eksperimendiga.

ÜLESANNE 18. Milline süsiniktetrakloriidi (CCl_4) molekuli neljast normaalvõnkumisest (vt joonis) kindlasti ei ole esindatud IP spektris (miks)?



6.1.2 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 arutluskäigule 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 korrektsioonid, sest kvantmehaanika järgi võib pöörleva keha impulsimoment omandada ainult diskreetseid väärtuseid, 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 kulgliikumise 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 massikeskme pöörleva kaheaatomilise molekuli jaoks $I = \mu R^2$, kus μ on eespool defineeritud taandatud mass. Seega kokkuvõttes on kaheaatomilise molekuli pöörlemise energiatasemed järgmised:

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} = BJ(J+1), \quad B \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}. \quad (6.3)$$

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, mistõttu ka J saab muutuda ühiku võrra). Niisiis *valikureegel* pöörlemisüleminekute jaoks on $\Delta J = \pm 1$. See tähendab ühtlasi seda, et puhas võnkeüleminek (kus $\Delta n = \pm 1$ aga $\Delta J = 0$) on keelatud. Kuna $E_J - E_{J-1} = 2BJ$, siis võnkepöörlemisüleminekute võimalikud sagedused on

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

Järelikult spekter koosneb kahest ekvidistantsete joontega “kammist”, mis paiknevad sümmeetriliselt sageduse Ω suhtes (joon. 6.5). Need “kammid” ei ole siiski ühetasased, sest termilise tasakaalu tingimustes on energiatasemed hõivatud vastavalt Boltzmanni jaotusele:

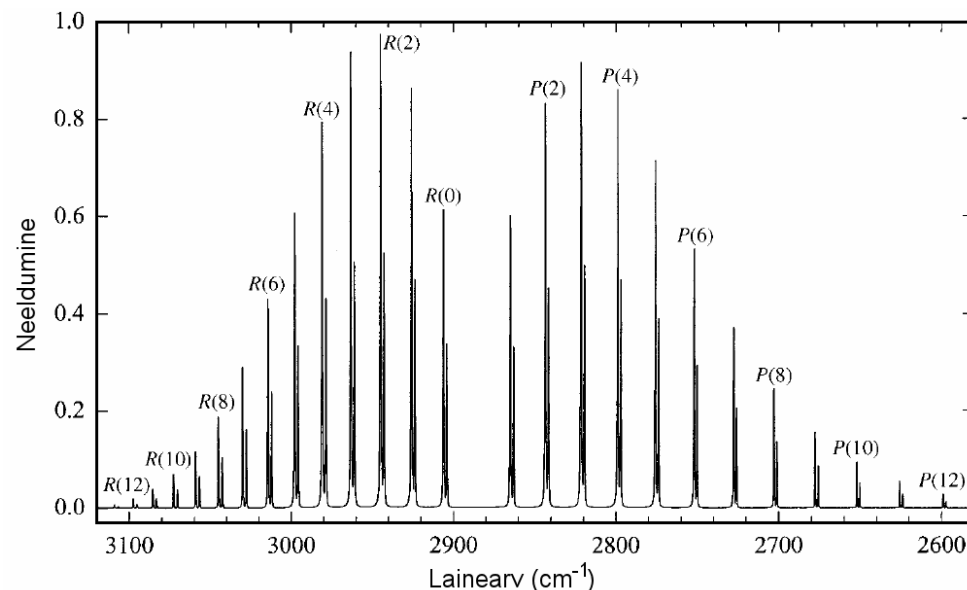
$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1)e^{-E_J/kT}.$$

Siin $2J + 1$ on J -nda taseme kõduvus (mida suurem J , seda rohkem on pöörlemisel erinevaid lubataavaid orientatsioone, mis on samuti kvantiseeritud). Viimasel avaldisel esineb maksimum teatava J väärtuse juures, mis sõltub temperatuurist.

Pöörlemispektri arvutamisel oleme eeldanud, et keemiline side aatomite vahel on jäik. Kuid suurte J väärtuste korral on alust oodata keemilise sideme venimist tingituna tsentrifugaaljõust. Lisaks ei saa võnke- ja pöörlemisüleminekuid vaadelda täielikult sõltumatutena, mis näiteks tähendab, et B valemis 6.3 võib sõltuda võnkeseisundist. Kõige selle tulemusena pöörlemispekter ei ole päris sümmeetriline ja ühtlase sammuga, nagu võib märgata ka jooniselt 6.5. Neid efekte on võimalik arvesse võtta sobilike parandusliikmete lisamisega valemisse 6.3, kusjuures parameetrite väärtused saab leida sobitamisel eksperimentaalse spektriga.

Mittelineaarse molekuli pöörlemispekter 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 pöörlemisülemine-



Joonis 6.5: Gaasilise HCl IP spekter. Pöörlemisüleminekuid, kus $\Delta J = +1$, tähistatakse $R(J)$, $\Delta J = -1$ korral aga $P(J)$, kus J tähistab kummalgi juhul algseisundile vastavat kvantarvu väärtust. Joonte lõhenemine kaheks komponendiks on tingitud sellest, et looduslik Cl sisaldab valdavalt kahte erineva massiga isotoopi, ^{35}Cl ja ^{37}Cl .

kuid on raske spektraalselt lahutada ja vedelikus on molekulide pöörlemine takistatud.

ÜLESANNE 19. Arvutage HCl molekuli jaoks (lähtudes spektrist jooniselt 6.5) tuumade vahekaugus R ning keemilise sideme “jäikus” k . *Vastus:* $R = 1,3 \text{ \AA}$, $k = 480 \text{ N/m}$.

6.2 Kombinatsioonhajumine

6.2.1 Kombinatsioonhajumise nähtuse olemus

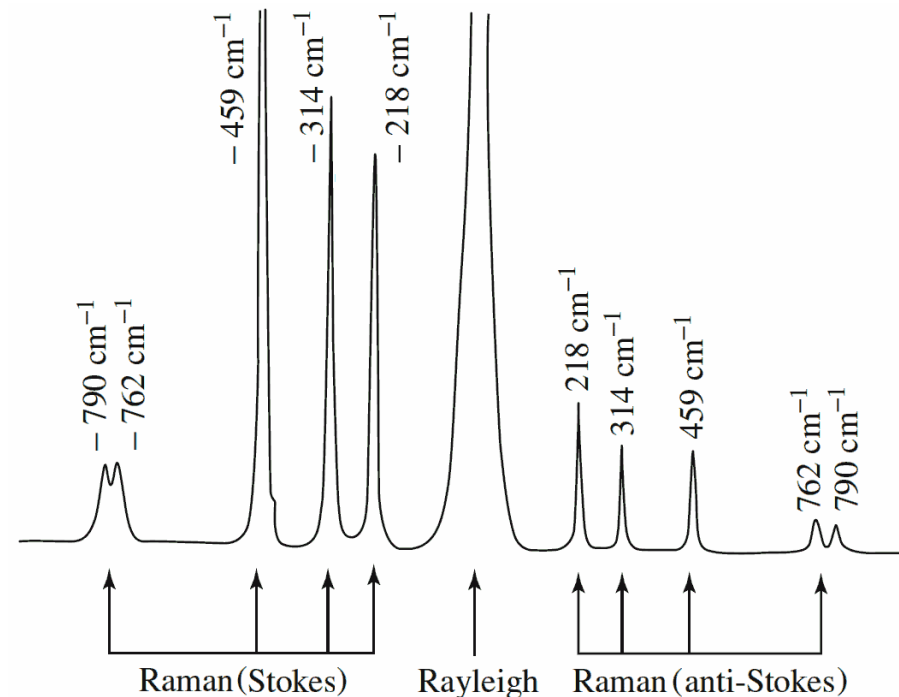
Joonisel 6.6 on kujutatud süsiniktetrakloriidi molekulidelt hajunud monokromaatsse kiirguse spekter. Peale primaarsageduse ω_0 on hajunud kiirguses täheldatavad veel paarikaupa külgribad sagedustega $\omega_0 \pm \Omega_1, \omega_0 \pm \Omega_2, \dots$, kusjuures $\Omega_1, \Omega_2, \dots$ ei sõltu ergastava kiirguse sagedusest ω_0 vaid on karakterised antud aine jaoks. Need külgribad on hulga nõrgemad kui tsentraalne Rayleigh joon moodustades reeglina vähem kui ühe miljondiku kogu hajunud kiirgusest (joonisel on Rayleigh joont nõrgendatud). Veel võib märgata, et väiksema sagedusega komponendid ($\omega_0 - \Omega_k$) on tugevamad kui vastavad suurema sagedusega komponendid ($\omega_0 + \Omega_k$). Luminesentspektroskoopia eeskujul nimetatakse esimesi Stokes'i joonteks, viimaseid aga anti-Stokes'i joonteks. Sagedused Ω_k langevad kokku IP spektrites leiduvate sagedustega, mis näitab, et nad on samuti seotud molekuli võnke- või pöörlemisseisundi muutusega.

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

ÜLESANNE 20. Millises lainepikkuste diapsoonis peaks registreerima Raman-spektrit (Stokes'i jooni), kui uuritava aine Ramani nihked jäävad vahemikku $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ning hajumist ergastatakse laseriga, mille lainepikkus on 532 nm ? *Vastus:* $544\text{--}559\text{ nm}$.

6.2.2 Kombinatsioonhajumise klassikaline elementaarkäsitlus

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



Joonis 6.6: Süsiniktetrakloriidi hajumisspekter (ergastatud elavhõbeda joonega $435,83\text{ nm}$). Ramani joonte sagedused on antud Rayleigh joone suhtes ja väljendatud lainearvu ühikutes.

Enne detailsema analüüsi juurde asumist märgime, et intuiitvne ettekujuetus kombinatsioonhajumise mehhanismist on võimalik saada praktiliselt ilma ühegi valemita nagu kujutatud joonisel 6.7. Kujutleme, et pealelangev valgusväli sagedusega ω_0 interakteerub molekuliga, mis võngub sagedusega Ω , kusjuures viimane on hulga väiksem kui ω_0 . Niisiis molekuli omadused (nt valguse hajutamise võime) muutuvad samuti perioodiliselt sagedusega Ω . Seega pole raske ette kujutada, et kiirguse ja molekuli vastasmõju tulemiks on hajunud laine, mis otsisilleerib küll sama sagedusega nagu primaarlaine, kuid mille võnkeamplituud ei ole konstantne, vaid on omakorda moduleeritud sagedusega Ω . On ilmne, et sellise täiendava tuiklemise lisamiseks ideaalsele siinuslainele peab selle kiirguse spekter sisaldama peale põhisageduse

ω_0 veel täiendavaid sageduskomponente, mis on ω_0 ümbruses. Nagu järgnev analüüs näitab, need täiendavad komponendid ongi $\omega_0 + \Omega$ ja $\omega_0 - \Omega$, mis ilmnevad Raman-spektris.

Vaatleme molekuli välises elektriväljas

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t. \quad (6.4)$$

Selle välja mõjul deformeeritakse aatomituumi ümbritsevat elektronpilve ja molekul muutub polaarseks (elektrivälja tõukab positiivseid ja negatiivseid laenguid vastassuundades). Seega elektrivälja *indutseerib* molekulis dipoolmomendi (lisaks eespool vaadeldud *staatiliselt* dipoolmomendile). Aatomi korral kirjeldab see lihtsalt aatomituuma ja (väljavenitatud) elektronpilve laengukeskme vahelist kaugust (joon. 2.7):

$$\mathbf{p} = q\mathbf{d}.$$

Mõistliku tugevusega valgusväljades on indutseeritud \mathbf{p} võrdeline \mathbf{E} -ga:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}. \quad (6.5)$$

Võrdetegurit α nimetatakse molekuli *polariseeritavuseks*. Polariseeritavus iseloomustab niisiis seda, kui kergesti on molekuli ümbritsev elektronpilv deformeeritav. Kuna väli ostsilleerib, siis ka \mathbf{p} ostsilleerib samas taktis:²¹

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

Eespool me leidsime, et ostsilleeriv laeng kiirgab sama sagedusega elektromagnetlaineid. Antud juhul võnguvad kõik laengud kindla sagedusega ω_0 ja see kirjeldab Rayleigh hajumist. Selle tulemuseni jõudsime seetõttu, et me vaikumisi eeldasime, et molekul on jäik, st tuumakonfiguratsioon püsib muutumatu. Elektronpilve deformeeritavus (ja seega α) arusaadavalt sõltub tuumade vastastikusest asendist.

²¹Siinkohal oleme teinud tegelikult mitu lähendust. Esiteks oleme eeldanud, et \mathbf{p} ja \mathbf{E} on kollineaarsed, kuigi üldiselt ei pruugi see kehtida. Teiseks, aine ei suuda hetkeliselt reageerida valgusvälja kiiretele muutustele, seetõttu \mathbf{p} ja \mathbf{E} võnkumiste vahel võib olla faasinähe. Need detailid on aga antud kontekstis ebaolulised.

Vaatleme esialgu kaheaatomilist molekuli, mille polariseeritavus α on mõnesugune funktsioon tuumade vahekaugusest R . Väikeste võnkumiste puhul võime leppida lineaarse parandusega:²²

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR}(R - R_0), \quad (6.6)$$

kus R_0 on tuumade tasakaaluline vahekaugus. Asendame nüüd selle valemi koos avaldistega 6.1 ja 6.4 valemisse 6.5:

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

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

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

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

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 ω_0 täheldada veel kahte piiki kombineeritud sagedustel $\omega_0 - \Omega$ ja $\omega_0 + \Omega$.

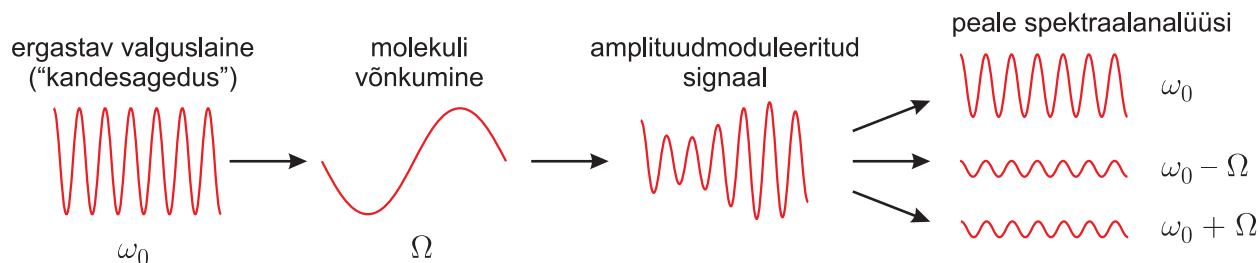
Paljuaatomilise molekuli korral võib vaadelda polariseeritavust funktsioonina kõigest normaalkoordinaatidest:

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

Seega võime avaldist 6.6 üldistada järgmiselt:

$$\alpha(\mathbf{q}) = \alpha_0 + \sum_k \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} q_k.$$

²² $f(x + \Delta x) \approx f(x) + f'(x)\Delta x.$



Joonis 6.7: Kombinatsioonhajumise kõige lihtsam tõlgendus.

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

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \sum_k A_k \frac{d\alpha}{dq_k} [\cos(\omega_0 + \Omega_k)t + \cos(\omega_0 - \Omega_k)t]. \quad (6.7)$$

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

Elektrodünaamikast on teada (valem 2.5), et võnkuva elektrilise dipooli kiirguse intensiivsus on võrdeline sageduse neljanda astmega. Järelikult nii Rayleigh kui ka Raman-hajumise efektiivsus kasvab võrdeliselt ω_0^4 -ga (sest kuna molekulide võnkesagedused $\Omega_k \ll \omega_0$, siis $\omega_0 \pm \Omega_k \sim \omega_0$).

6.2.3 Kombinatsioonhajumise elementaarne kvantkäsitlus

Klassikaline mudel jättis vastuseta küsimuse, miks anti-Stokes'i jooned on tunduvat nõrgemad kui Stokes'i jooned. Sellele annab vastuse lihtne kvantteoreetiline käsitlus. Olgu molekul alghetkel energiatasemel E_i . Kombinatsioonhajumise elementaarakt seisneb selles, et pealelangev foton energiaga $\hbar\omega_i$ neeldub ja praktiliselt samal hetkel ($\sim 10^{-14}$ s jooksul) kiirgub foton 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-, võnke- kui ka pöörlemisseisundi muutusega.

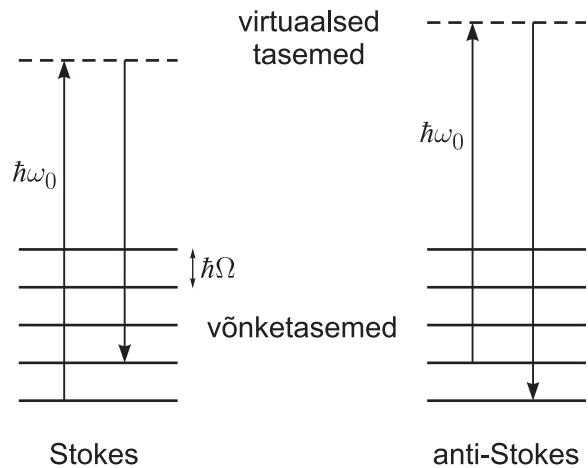
Formaalselt võib kujutleda, et molekul viiakse hetkeks virtuaalsesse vaheseisundisse energiaga $E_i + \hbar\omega_i$ (joon 6.8). Kuna aga virtuaalne tase ei pruugi kokku langeda molekuli ühegi tegeliku energiatasemega, siis on hajumisakti vältel tegemist energia jäävuse rikkumisega (sellises ulatuses mida lubab määramatuse relatsioon). Selle tõttu on protsessi tõenäosus väike võrreldes Rayleigh hajumisega. Juhul kui virtuaalne tase langeb kokku mõne tegeliku energiatasemega molekulis, räägitakse *resonantsest kombinatsioonhajumisest*. Viimane on suurusjärke suurema tõenäosusega protsess.

Nüüd on ka arusaadav, miks Stokes'i jooned omavad suuremat intensiivsust võrreldes 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 ΔE , siis tema asustamise tõenäosus põhiolekuga võrreldes on vastavalt Boltzmanni seadusele $\exp(-\Delta E/kT)$. Kui $\Delta E \gtrsim kT$, siis põhiosa molekule võib leida viibivana põhiolekus. Täpsem analüüs näitabki, et

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

6.2.4 Valikureeglid

Avaldist 6.7 analüüsid selgub, et mitte iga normaalvõnkumine ei pruugi olla Raman-aktiivne. Nimelt mõningate normaalvõnkumiste puhul võib olla



Joonis 6.8: Raman-hajumise elementaarakt.

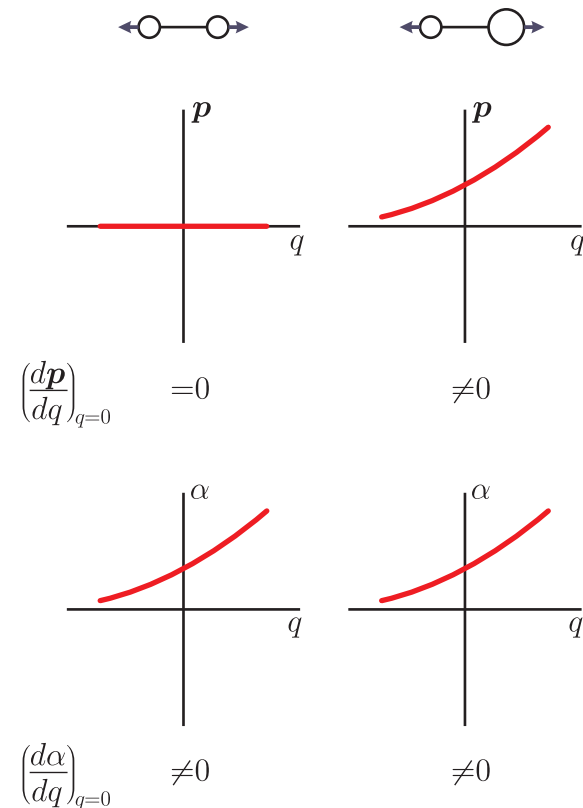
$\partial\alpha/\partial q_k = 0$, st sellise võnkumise käigus toimub molekuli selline venitamine/paindumine/väändumine, mis ei kutsu esile polariseeritavuse muutust. Niisiis **valikureegel**, mis määrab, kas võnkumine Ω_k on nähtav kombinatsioonhajumises, on järgmine:

$$\frac{\partial\alpha}{\partial q_k} \neq 0. \quad (6.8)$$

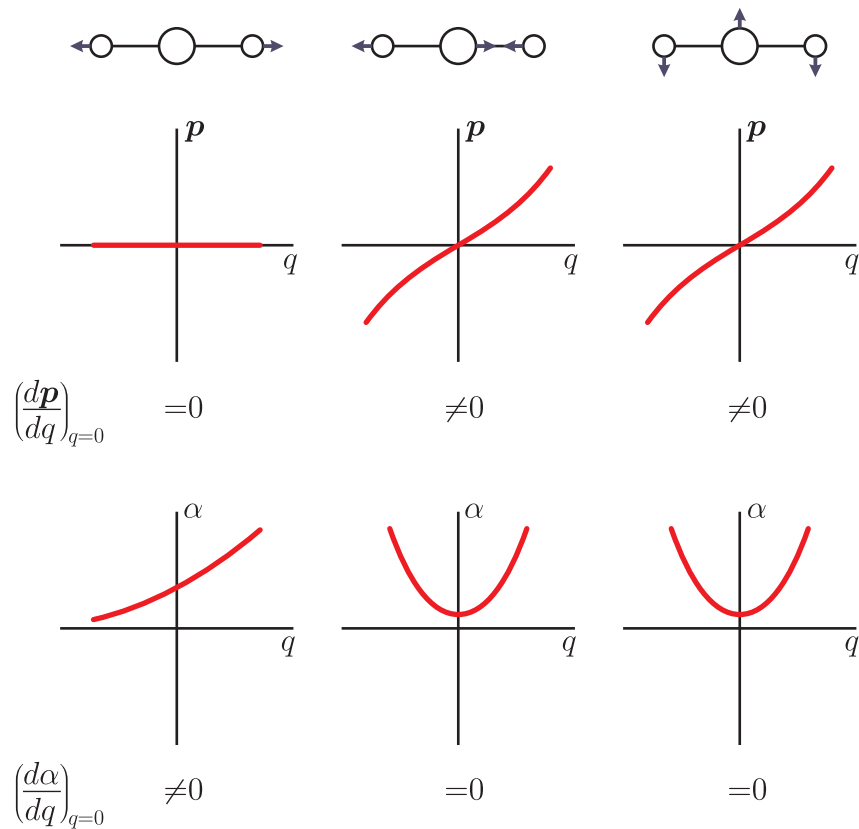
Osatuletised avaldistes 6.8 ja 6.2 arvutatakse tasakaaluasendi juures.

Vaatleme võrdlevalt paari lihtsa näite varal valikureeglite 6.8 ja 6.2 rakendamist. Olgu meil kõigepealt kaheaatomiline homonukleaarne molekul, nt O_2 (joon. 6.9). Sellise molekuli staatiline dipoolmoment on null sõltumata aatomitevahelisest kaugusest, seega ka $d\mathbf{p}/dq = 0$ ja järelkult 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 heteronukleaarset molekuli, kus aatomid on erinevad (nt süsinikoksiid CO). Kombinatsioonhajumise kohta jääb kehtima sama arutluskäik. 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 dipoolmo-

ment peaks jääma muutumatuks kui tuumadevahelist kaugust muudetakse. Järelikult sellise molekuli võnkumine on neeldumises aktiivne. Joonisel 6.10 on toodud sama analüüs kolmeaatomilise CO_2 -tüüpi molekuli kõigi kolme normaalvõnkumise jaoks. Võib täheldada tendentsi, et võnkumised, mis on Raman-aktiivsed, ei avaldu neeldumises ja vastupidi. Selline reegel kehtib molekulide jaoks, mis sisaldavad inversioonitsentrit (sümmeetriakeskpunkti).



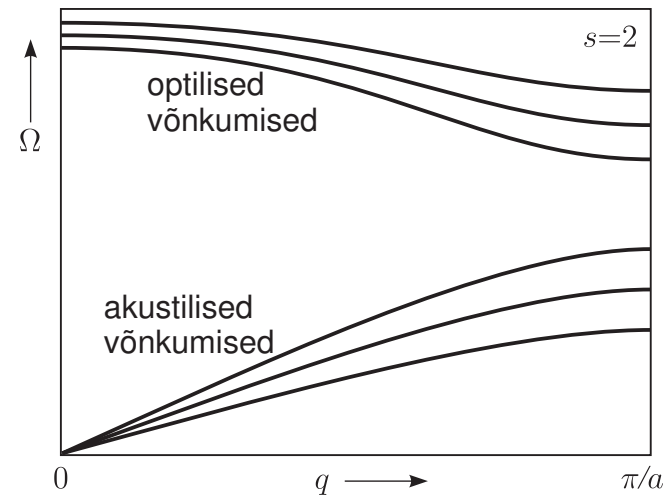
Joonis 6.9: Kaheaatomilise molekuli polariseeritavuse ja dipoolmomendi käitumine tasakaaluasendi ümbruses sõltuvana tuumadevahelisest kaugusest R .



Joonis 6.10: CO₂-tüüpi molekuli polariseeritavuse ja dipoolmomendi käitumine tasakaaluasendi ümbruses erinevate normaalvõnkumiste jaoks.

6.2.5 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 korrapärase. Kristalli normaalvõnkumised kujutavad endast tasalaine kujul levivaid elastsuslaineid, mida võib iseloomustada sagedusega Ω ja lainevektoriga \mathbf{q} . Sõltuvus $\Omega(\mathbf{q})$ määrab ühe **võnkeharu** (joon. 6.11). Kui kristallvõre (primitiivses) ühikrakus on s aatomit, siis erinevaid võnkeharusid on $3s$ tükki. Võnkeharuga määratud sa-



Joonis 6.11: Võnkeharud kristallis.

gedused Ω moodustavad kvaasipideva tsooni; normaalvõnkumiste arv tsoonis on võrdne ühikrakkude arvuga kristallis. Erinevaid tsoone võivad eraldada keeluvööndid. Osutub, et eksisteerib kahte tüüpi võnkeharusid, nagu näidatakse lisas E lineaarse ahela näitel. Kõige selgemalt on need võnkumised eristatavad pikalainelisel piirjuhul (so. kui $qa \ll 1$, kus a on võrekonstant). 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 ostsilleerivad 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 kvantostsillaator, mille võnkekvante $\hbar\Omega$ nimetatakse **foononiteks** ja neid võib vaadelda kui kristallis levivaid kvaasiosakesi. Foononile saab omistada ka impulsi $\hbar\mathbf{q}$. Footoni Ramanhajumist kristallil võib vaadelda kui protsessi, mille käigus tekitatakse või neelatakse üks foonon. Selle protsessi käigus peab energia ja impulss säilima:

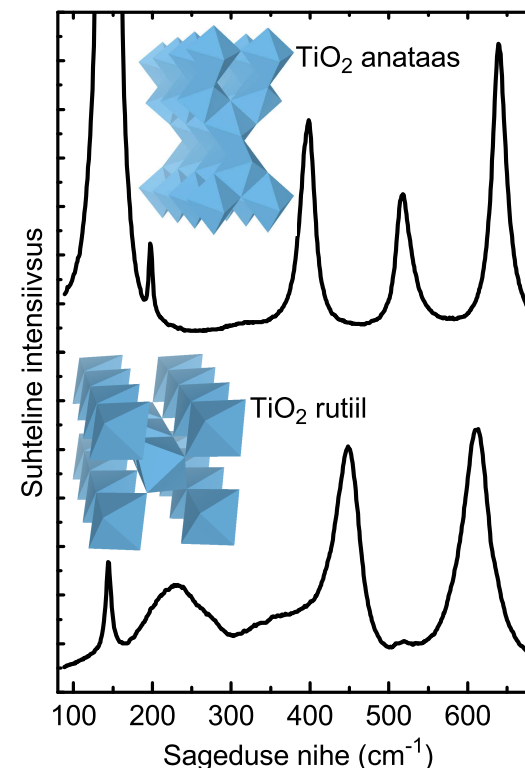
$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega \pm \hbar\Omega,$$

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

Optilises diapasaonis on footoni lainepikkus aga palju suurem kui kristalli võrekonstant a , seega Raman-hajumises saavad osaleda ainult sellised foononid, mille $q \ll \pi/a$. Jooniselt 6.11 näeme, et piiril $q \rightarrow 0$ on optiliste foononite dispersioon väike ja seega Raman-hajumises osalevate foononite sagedused on selgelt defineeritud.

6.2.6 Kombinatsioonhajumise mõõtmine

Kombinatsioonhajumise mõõteskeemi geomeetria võimalikud variandid on analoogilised nendele mida saab rakendada luminesentsi mõõtmisel (joon. 5.9). Ergastusallikana kasutatakse kaasajal laserit: 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 luminesentsi 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 lainepikkusele timmitud üliselektiivset ribatõkkefiltrit (vt nt joon. 4.5). Tähelepanu tuleb pöörata ka muust parasiitset kiirgusest vabanemisele. Kuigi esmapilgul tundub mõistlik kasutada Raman-hajumise ergastamiseks võimalikult väikese lainepikkusega laserit (kuna Raman-hajumise efektiivsus $\propto \lambda^{-4}$), võib see paljude materjalide korral kaasa tuua luminesentsi ergastumise, mille foonil nõrkade Raman-joonte mõõtmine ei ole võimalik. Seetõttu on mõnikord tarvilik lausa infrapunase laseri kasutamine. Tüüpiliselt kasutatakse Raman-mõõtmisel selliseid lasereid nagu Nd:YAG 532 nm või Ar^+ 514 nm, mis on suhteliselt kvaliteetse ja intensiivse kiirgusega.



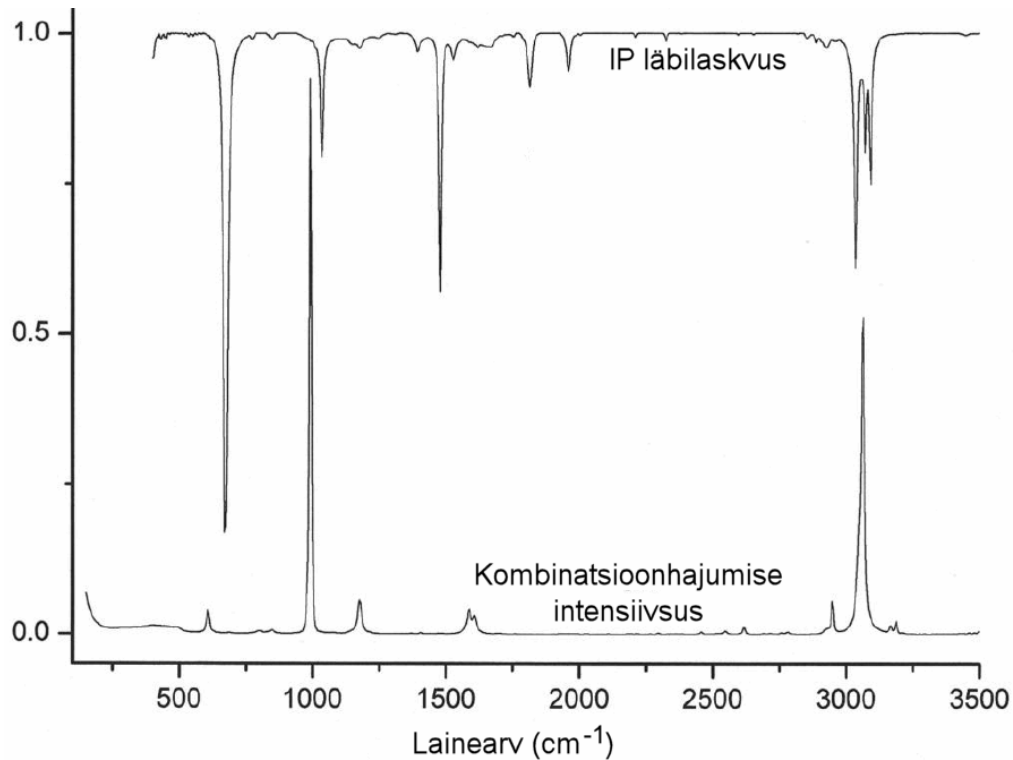
Joonis 6.12: Kombinatsioonhajumine titaanoksiidi erinevatelt kristallifaasidelt (viimased on kujutatud TiO_6 oktaeedrite abil). Piki abstsissstelge jookseb hajunud valguse sageduse nihe ergastava laseri sageduse suhtes (Ramani nihe).

6.3 Raman- vs infrapunaspektroskoopia

Nii IP kui ka Raman-spektroskoopia põhiülesanne on molekuli omavõnkesageduste või kristalli foononspektri kindlakstegemine. Teiselt poolt, võnkesagedused on küllalt spetsiifilised ja võimaldavad enamasti üheselt identifitseerida konkreetse molekuli, radikaali või kristallstruktuuri, mistõttu neid saab kasutada aine koostise analüüsimisel (joon. 6.12). Mõningal määral kajastab Raman-spekter ka kristalli kvaliteeti (nt amorfse ja kristallilise faasi vahekorral), lisandite olemasolu, sisepingeid, kristalliitide suurust nanokristallilises

materjalis jms.

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



Joonis 6.13: Benseeni molekuli IP ja Raman-spektrite võrdlus.

- Nagu eelnevas selgus, realiseerub inversioonisümmeetriaga molekulide korral olukord, kus konkreetne võnkumine ilmutab ennast ainult ühe meetodiga (joon. 6.13). 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.

- Laserikiire 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 cm^{-1} – 4000 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 katseobjektide korral tingida niivõrd intensiivse luminesentsi, mis välistab Raman-hajumise vaatlemise.

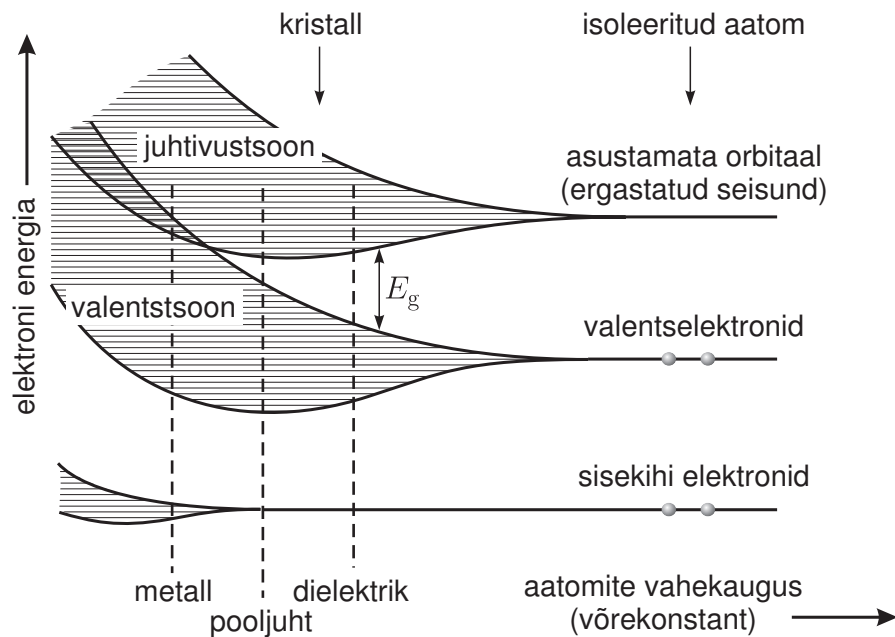
7 KRISTALLILISTE AINETE OPTILISED OMADUSED

7.1 Sissejuhatus

Kristalliliste ainete teooria kuulub tahkisefüüsika valdkonda, mis omakorda moodustab osa kondensaine füüsikast. Viimane tegeleb väga suurest arvust üksteisega võrdlemisi tugevasti interakteeruvatest osakekestest (aatomid, ioonid, aatomituumad, elektronid) koosnevate süsteemide käitumise analüüsimisega. Erinevalt hõredast gaasilisest keskkonnast võib sellistes süsteemides täheldada märksa rikkalikumaid ilminguid (sh näiteks ülijuhtivus, ülivoolavus, Bose-Einsteini kondensaat jms). Käesolevas kursuses piirdume ainult kristalliliste kehade spektraalkarakteristika analüüsimisega.

7.2 Kristalli tsooniteooria

Järgnevalt püüame luua üldise ettekujutuse kristalliliste ainete energeetilise struktuurist. Nagu eespool selgus, on kvantfüüsika seadustest tulenevalt isoleeritud aatomite energeetilised seisundid diskreetsed, mis avaldub optilistes spektrites kindla lainepikkusega teravate spektrijoonetena. Kondensaines sellised diskreetsed energiatasemed üldiselt ei säili, vaid moodustuvad *energiatsoonid*. Seda üleminekut võib ette kujutada nõnda, et algselt isoleeritud (üksteisest väga kaugele viidud) aatomeid lähendatakse üksteisele seni kuni moodustub kristall (joon. 7.1). Selle käigus aatomite vastasmõju tõttu algused 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 asetsevast energiatasemest (kvaasipidev) tsoon.



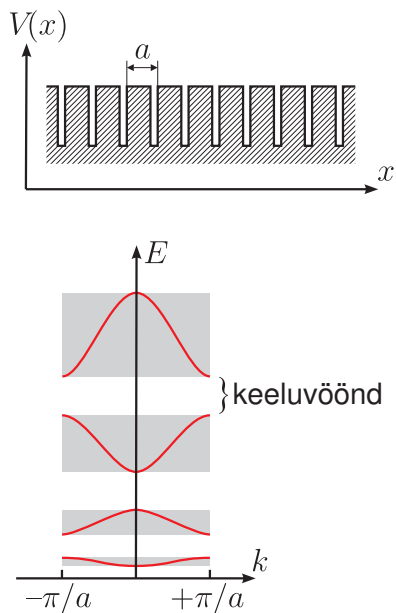
Joonis 7.1: Energiatsoonide moodustumine aatomite ühinemisel kristalliks.

Energiatsoonide tekkimise kvantmehaanilise mudeli püstitamiseks on tarvilik

teha rida füüsikalisi lähendusi (nagu ka mitmeelektroniliste aatomite ehituse analüüsimisel). Ülesande esmane lihtsustamine tuleneb aatomituuma ja elektroni masside suurest erinevusest ($M/m > 1840$), mis võimaldab nende liikumised üksteisest mingis mõttes eraldada (taandada ülesande kahe võrdlemisi sõltumatu alamsüsteemi uurimisele). Seda nimetatakse *adiabaatiliseks lähenduseks*. Elektronide liikumise seisukohalt on aatomituumade reaktsioon väga aeglane mistõttu viimaseid võib lugeda oma positsioonidele fikseerituks. Seevastu aatomituumade seisukohalt reageerib elektrongaas peaaegu hetkeliselt tuumade asendi mistahes muutusele ja seega aatomituumi 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 ülejäänud elektronid. Viimaks, kristallide korral on lihtsustavaks faktoriks asjaolu, et aatomite paigutus aines (arvestamata tuumade võnkumisi tasakaaluasendi ümbruses) on perioodiline (translatorse sümmeetriaga).

Niisiis kristalli energeetilise struktuuri kõige lihtsam kvantmehaaniline mudel käsitleb elektroni liikumist ühemõõtmelises perioodilises potentsiaaliväljas (joon. 7.2). Vastav analüüs näitab, et üksiku potentsiaaliaugu diskreetsed seisundid lõhenevad tsoonideks, kusjuures elektroni iga seisundit antud tsooni piires võib karakteriseerida kvantarvuga k , mis omandab väärtuseid vahemikus $-\pi/a$ kuni $+\pi/a$, kus a on võrekonstant. 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 k -vektor. Analoogiliselt vaba osakesega võib läbi k -vektori omistada kristallis liikuvale osakesele samuti teatava impulsisarnase karakteristiku vastavalt tuntud seosele $p = \hbar k$. 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 interakt-



Joonis 7.2: Elektroni energia perioodilises potentsiaalväljas. Punaste kõveratega on kujutatud $E(k)$ sõltuvused tsoonides.

siooni 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 7.2 on siiski näha, et oleku $k = 0$ ümbruses (st elektroni väikeste kiiruste korral) on sõltuvus $E(k)$ lookaalselt approsimeeritav 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. 7.2), 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 täpse kuju) ja seeläbi lubab kirjeldada (teatud lähenduses) osakese liikumist lihtsate valemite abil.

7.3 Elektrijuhtivus vs tsoonistruktuur

Kui temperatuur on lähedane absoluutsele nullile, hõivavad elektronid kristallis kõik madalamad energiatasemed (igale tasemele mahub kaks vastassuunalise spinniga 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 elektrijuhtivuse. Kui valentstsoon on täielikult täidetud, nimetatakse juhtivustsooniks sellele järgnevat, energeetiliselt kõrgemal paiknevat tühja tsooni. Kuivõrd aatomite välised elektronseisundid mõjutavad üksteist kõige tugevamini (lainefunktsioonide kattumine on kõige ulatuslikum), on nimetatud tsoonid suhteliselt laiad. Aatomite sisemised elektronkihid on valentselektronide poolt ekraaneeritud ja nende lõhestumine on väike (joon. 7.1). 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 dielektrikeks 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 elektronkihis on ainult üks elektron. Valents- ja juhtivustsoon võivad ka osaliselt kattuda, nii et osa kõrgema energiaga seisundeid resulteerivas tsoonis jääb vabaks. Dielektrikus on keeluvöönd piisavalt lai võrreldes toatemperatuurse karakterse võnkekvaadiga ($k_B T \approx 0,025$ eV) ja juhtivustsoon seega praktiliselt täiesti tühi. Pooljuhhis on keeluvöönd kitsam ja kristallvõre võnkumised suudavad ka toatemperatuuril ergastada väheses koguses elektrone valentstsoonist juhtivustsooni. Selline üleminek on seda tõenäolisem, mida kõrgem on temperatuur, nii et puhastel pooljuhtidel, vastandina metallidele, elektrijuhtivus kasvab temperatuuriga.

7.4 Kvaasiosakesed

Kristallis liikuva elektroni käitumine (nt reageerimine välisele elektriväljale) on märksa erinev vaba elektroni omast tingituna sellest, et peale välisjõude 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 ümbritseva 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 käituvad nagu diskreetsed osakesed, mida iseloomustab elektrilaeng, spinn, efektiivne mass ja liikuvus ning mille liikumisele kristallis saab omistada kineetilise energia ja impulsi. Selliseid osakesetaolisi häiritusi kristallis nimetatakse *kvaasiosakesteks*. Mõiste vihjab ka sellele, et tegemist ei ole püsivate moodustistega. Lisaks kvaasiosakestele eksisteerivad kondensaines ka *kollektiivsed ergastused*, mille tüüpiliseks näiteks on kristallvõre võnkumised (sh helilained). Kvantmehaanika vaatleb igasuguseid võnkumisi koosnevana elementaarsetest energiaportsionitest e. võnkekvantidest. Mõnikord haaratakse ka viimased kvaasiosakeste mõiste alla. Kristallvõre võnkekvanti nimetatakse *foononiks*.

Üks lihtsamaid kvaasiosakesi, mis eksisteerib vaid kristallis, on elektroni *auk* ehk üksik vakantne (elektroni poolt hõivamata) tsooniseisund. Pääegu täielikult täidetud tsoonis elektronide samm-sammulise ümberpaiknemise tulemusena on selline vakantne seisund võimeline kristallis edasi liikuma nagu positiivse laenguga ($+e$) osake.²³ Sarnaselt elektronidele moodustavad ka augud koos ümbritseva polarisatsioonipilvga 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

²³Aukude teatav mehaanikaline analoog on vedelikus liikuv õhumull, mis reageerib näiteks raskusjõule liikudes seejuures vastassuunas nagu negatiivse massiga osake.

alla).

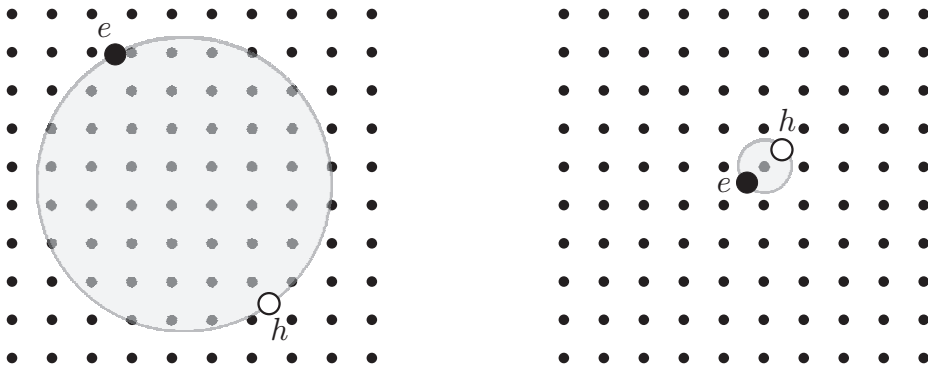
Kui juhtivustsooni elektron ja valentstsooni auk juhtuvad samasse ruumi piirkonda, siis nad võivad *rekombineeruda*, st elektron relakseerub juhtivustsoonist valentstsooni. Samas võivad elektron ja auk moodustada ka kulooniliselt seotud elektroneutraalse seisundi, mida nimetatakse *eksitoniks* (varem 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 lainepikkusest) on erinev valguse käitumisest vaakumis. Elektromagnetväli aines kutsub esile viimase polariseerumise, nii et resultatiivse footonilaadse ergastuse (*polaritoni*) energia on jaotunud elektromagnetvälja ja aine sisemiste vabadusastmete vahel. Vastavalt aine ergastuse liigile võib polaritone täiendavalt klassifitseerida. Näiteks ionikristallis tingib elektromagnetväli põhiliselt kristalli võnkeergastusi, seega räägitakse foonon-polaritonist. Footon võib tugevasti interakteeruda ka eksitoniga moodustades eksiton-polaritoni. Metallides, kus on palju vabu elektrone (ehk elektrongaas), eksisteerivad elektrongaasi tiheduse võnkumised, mille kvante nimetatakse *plasmoniteks*. Vastavalt metallis levivat footonit nimetatakse plasmon-polaritoniks.

7.5 Eksitoniid

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 eksitone. Kui eksitoni seoseenergia on väike ja elektroni-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 eksitoniid võivad olla suutelised migreerima hüppates ühelt võresõlmelt teisele.

Wannier eksitoni seoseenergiat võib kergesti hinnata, vaadeldes eksitoni kui vesinikuaatomi laadset süsteemi, kus elektroni ja augu vaheline kuloonili-



Joonis 7.3: Kulooniliselt seotud elektron-aukpaar kristallis. Vasakpoolne joonis kujutab vaba (Wannier) eksitoni, parempoolne aga seotud (Frenkeli) eksitoni.

ne tõmme on osaliselt ekraaneeritud keskkonna polarisatsiooni tõttu. Viimast saab arvesse võtta aine dielektrilise läbitavuse ε kaudu. Eksitoni energiata-
semed avalduvad niisiis valemiga 3.4, mida on veidi modifitseeritud:

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

kus μ on elektroni ja augu taandatud mass. Sama teooria annab ka eksitoni karakterse raadiuse, mis valemi 3.5 eeskujul tuleb

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

Tüüpilise pooljuhi GaAs korral $\varepsilon = 13$, $\mu/m_e = 0,058$, nii et eksitoni seose-
energiaks tuleb 4,5 meV ja raadiuseks 115 Å. Viimane on tõepoolest märksa
suurem võrekonstandist ($\sim 6 \text{ \AA}$). Laiema keelutsooniga materjalides eksitoni
seoseenergia kasvab ning raadius väheneb. Frenkeli eksitoniid ongi rohkem
levinud isolaatorites.

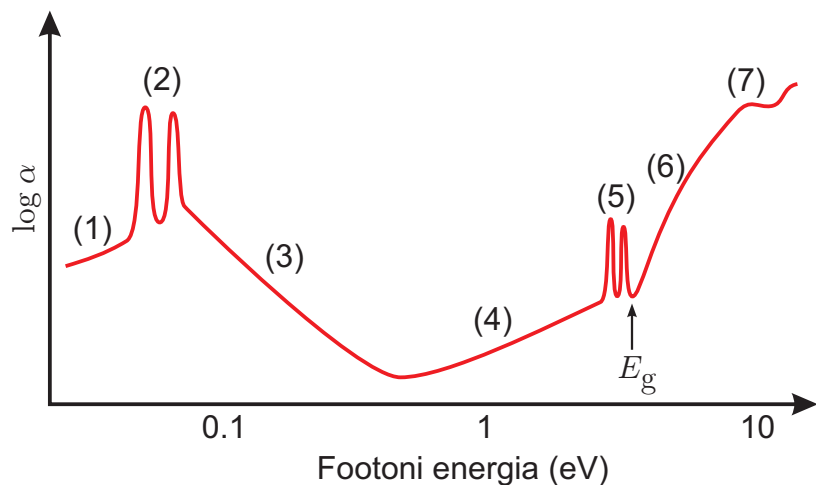
Eksiton püsib stabiilne (kuni elektroni ja augu rekombineerumiseni) vaid tin-
gimusel, et selle seoseenergia on suurem kui kristallvõre võnkumiste energia
(mis püüab eksitoni lõhkuda). Toatemperatuuril on kristallvõre võnkevanti-
de (foononite) karakterne energia $k_B T \sim 25 \text{ meV}$, mis on märksa suurem

kui tüüpiline vaba eksitoni energia. Seetõttu on viimased reeglina vaadelda-
vad vaid madalatel temperatuuridel. Frenkeli eksitoniid, mille seoseenergia
on tüüpiliselt suurem kui 100 meV, võivad olla jälgitavad ka toatemperatuuril.
Vaba eksitoni moodustumist takistab ka vabade laengukandjate olemasolu.
Seetõttu on Wannier eksitoniid vaadeldavad vaid piisavalt puhastes materja-
lides.

7.6 Pooljuhtide ja dielektrikute neeldumisspektrite üldi- sed iseärasused. Fundamentaalneeldumisserv.

Dielektrike ja pooljuhtkristallide neeldumisspekter on optilises diapsoonis
küllalt rikkaliku struktuuriga (joon. 7.4). Samas on erinevatest optilistest prot-
sessidest tingitud neeldumised üksteisest spektraalselt eraldatavad mistõttu
selline spekter võib kajastada üsna konkreetset informatsiooni aine kohta.
Kõige suurematel lainepikkustel ehk väiksematel footoni energiatel on neel-
dumine põhiliselt tingitud vabade laengukandjate tsoonisestest ülemineku-
test. Veidi suurematel energiatel infrapunases diapsoonis ergastuvad krist-
allvõre võnkumised ehk foononid (foononiks nimetatakse konkreetse sagede-
dusega kristallvõre võnkumisele vastavat energiakvanti). Pooljuhtide korral
lähedases infrapunases piirkonnas ning dielektrikute korral ka nähtavas ning
UV diapsoonis mahub footoni energia keeluvööndi sisse. Seetõttu ei ole
selline foton suuteline põhiaines elektronergastusi tekitama. Küll aga võib
see esile kutsuda neeldumist mitmesugustes lisandites, mille energiata-
semed paiknevad põhiaine keeluvööndis. Kui footoni energia saab võrdseks vä-
hemalt keelutsooni laiusega E_g , muutub võimalikuks tsoon-tsoon neeldumi-
ne, mille käigus üks valentstsooni elektron siirdub juhtivustsooni. Neeldumis-
koefitsiendi järsku suurenemist E_g ümbruses nimetatakse aine *fundamen-
taalneeldumisservaks*. Tüüpilistel pooljuhtidel (Si, Ge) on keeluvööndi laius
1 eV suurusjärgus, mistõttu nad neelavad intensiivselt nähtavas diapasoo-
nis (1,6...3 eV). Seega on pooljuhid reeglina läbipaistmatud. Dielektrikute
korral (nagu kvarts SiO_2 , teemant, safiir Al_2O_3 jms) on E_g suurem kui 3 eV
ja sellised materjalid on hästi läbipaistvad. Dielektrike keelutsooni laiused
küündivad kuni $\sim 14 \text{ eV}$ -ni (LiF).

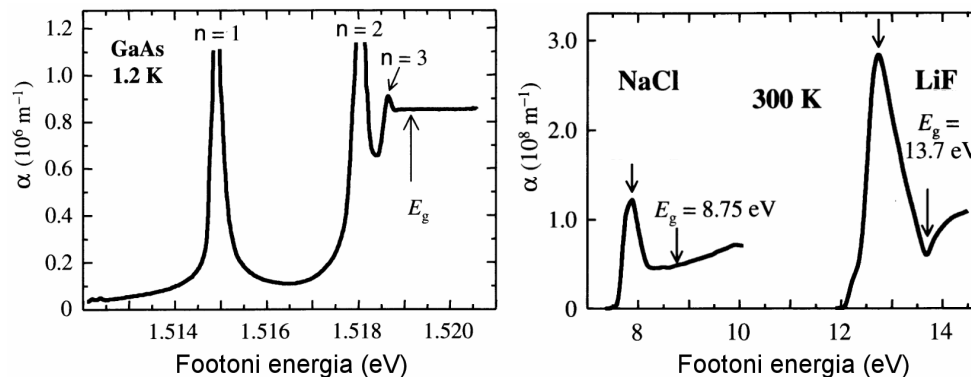
E_g -st mõnevõrra väiksematel energiatel võib aset leida ka eksitonide moodustumine. Kitsad vesinikusarnased vaba eksitoni tekkimisest tingitud neeldumisjooned on märgatavad vaid ülipuhastes pooljuhtmaterjalides väga madalatel temperatuuridel. Frenkeli eksitonid ilmnevad laia keelutsooniga dielektrikutes ka toatemperatuuril (joon. 7.5).



Joonis 7.4: Kristalliliste isolaatorite ja pooljuhtide neeldumisspektri üldised iseärasused. (1) Neeldumine vabadel laengukandjatel (tsoonisisene neeldumine); (2) neeldumine foononitel (kristalli võnkeergastused); (3) multifofoon-neeldumine; (4) Urbachi saba (tsooniservade laialivalgumisest); (5) neeldumine eksitonidel; (6) fundamentaalneeldumisserv; (7) tsoon-tsoon neeldumine.

7.7 Tsoonistruktuur ja selle avaldumine neeldumisspektris

Lähtudes joonisel 7.1 kujutatud lihtsustatud tsooniskeemist, võiks järeldada, et kristalli tsoon-tsoon ergastused avalduvad neeldumisspektris suhteliselt laiade ja ilma iseärasusteta neeldumisribadena. Tegelikult on nimetatud neeldumisribad siiski mõnesuguse struktuuriga tingituna sellest, et energia-



Joonis 7.5: Eksitonide neeldumine.

nivoode paiknemise tihedus tsooni ulatuses ei ole ühtlane ja lisaks siirde tõenäosused sõltuvad alg- ja lõppolekust.

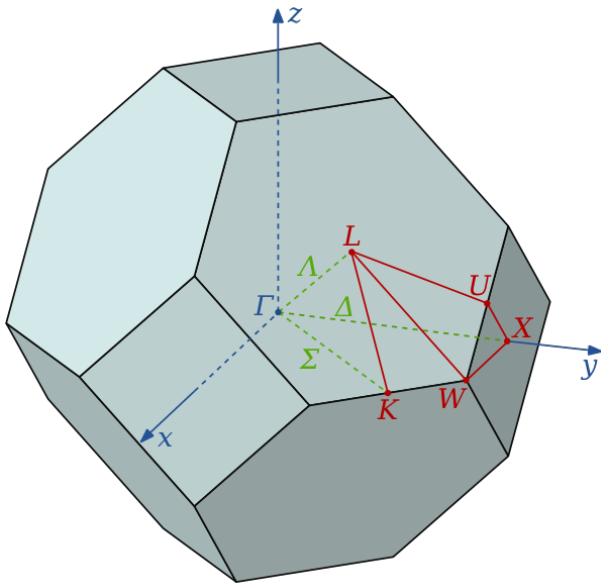
Nagu eespool selgus, on elektroni iga olekut tsoonis võimalik iseloomustada lainevektoriga k , mis määrab elektroni kvaasi-impulsi $p = \hbar k$. Lainevektori kõikvõimalikud väärtused on määratud kristalli ühikraku suuruse ja kujuga. k kõigi väärtuste hulka nimetatakse *esimeseks Brillouini tsooniks*. On tavaks tähistada k väärtusi esimese Brillouini tsooni sümmeetrilistes punktides spetsiaalsete sümbolitega (joon. 7.6). Iga k -ga määratud elektroni olekut iseloomustab kindel energia E . Sõltuvus $E(k)$ moodustab pideva energiatsooni. Erinevad tsoonid võivad ka kattuda. Joonisel 7.7 on näitena toodud tsoonistruktuur GaAs ja räni jaoks.

Optilises protsessis (footoni neeldumine või kiirgus) osalevate (kvaasi)osakeste summaarne energia ja impulss peavad säilima. Üldjuhul võib protsessis osaleda peale elektroni ja footoni ka foonon (ehk kristalli võnkekvant). Kui elektron siirdub algseisundist k_i , E_i lõppseisundisse k_f , E_f , siis energia ja impulsi jäävuse võib kirja panna järgmiselt:

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

$$\hbar k_f = \hbar k_i \pm \hbar k \pm \hbar q,$$

kus ω on valguse sagedus, k on footoni lainevektor, Ω on foononi sagedus ja q on foononi lainevektor (pluss- või miinusmärk valitakse vastavalt sellele,



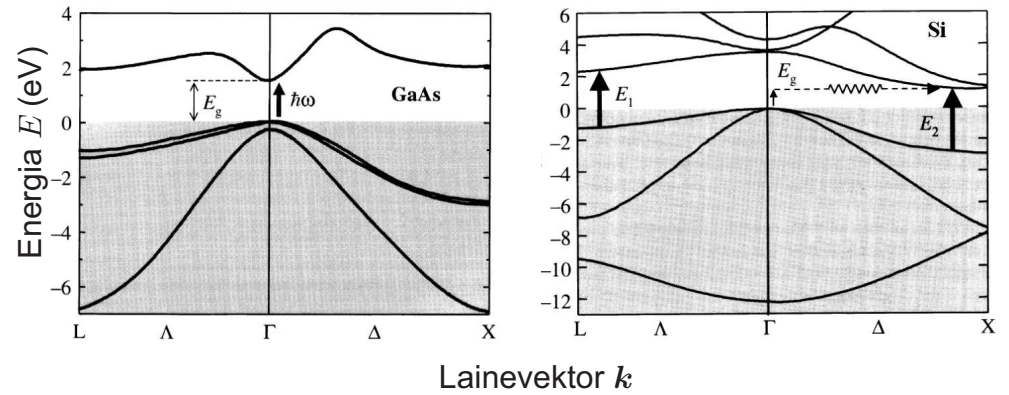
Joonis 7.6: Tahktsentreeritud kuubilise kristallstruktuuri (nt GaAs) esimene Brillouini tsoon.

kas osake tekib või kaob). Nii elektroni kui ka foononi lainevektorid on mooduli poolest π/a suurusjärgus, kus a on võrekonstant. Footoni lainevektori moodul $2\pi/\lambda$ on neist märksa väiksem, kuna optilises diapasaonis $\lambda \gg a$. Järelikult impulsi jäävuse tingimus lihtsustub:

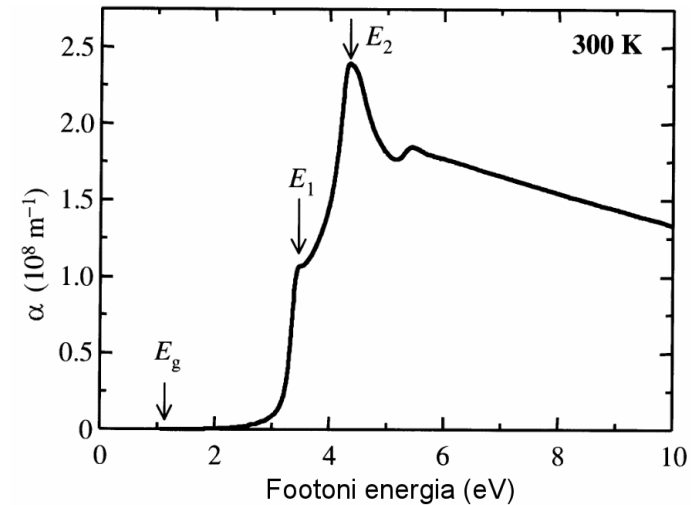
$$\mathbf{k}_f \approx \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}.$$

Niisiis ilma foononite osaluseta võivad toimuda vaid sellised optilised üleminekud, mille käigus elektroni lainevektor ei muutu. Selliseid siirdeid nimetatakse *otsesteks*. Foononi osalust nõudvaid siirdeid nimetatakse *kaudseiks* ja need on märksa väiksema intensiivsusega kui otsesed siirded.

Joonisel 7.8 on näitena toodud räni neeldumisspekter, mida tuleb seostada räni tsoonstruktuuriga joonisel 7.7. Nagu näha, on räni kaudse siirdega materjal, mis tähendab seda, et elektroni lainevektorid valentstsooni lae ja juhtivustsooni põhja juures on erinevad. Seega neeldumine fundamentaalneeldumisserva E_g juures on suhteliselt nõrk. Nooltega E_1 ja E_2 märgistatud



Joonis 7.7: GaAs ja räni tsoonstruktuur. Horisontaalteljel kujutatud sümbolid tähistavad lainevektori spetsiaalseid väärtusi Brillouini tsoonis.



Joonis 7.8: Räni tsoon-tsoon neeldumisspekter.

suurema energiaga siirded vastavad aga otsestele üleminekutele ja avalduvad spektris tugevate neeldumisribadena tingituna sellest, et valents- ja juhtivustsooni dispersioonikõverad nimetatud energiatega ümbruses on ligilähedalt paralleelsed, mis vastab suure hulga erinevate (kuid praktiliselt sama energiaga) siirete võimalikkusele.

7.8 Fundamentaalneeldumisserva kuju

Kõige lihtsam on modelleerida (ja sageli ka mõõta) neeldumiskoeffitsiendi käiku fundamentaalneeldumisserva juures. Nagu jooniselt 7.7 nähtub, on tsooni serva juures sõltuvus $E(\mathbf{k})$ approksimeeritav parabooliga, mis võimaldab lihtsasti arvutada energiatasemete paiknemise tihedust. Fundamentaalneeldumisserva iseloom sõltub ka sellest, kas tegemist on otsese või kaudse üleminekuga ja kas üleminek on dipoolühenduses lubatud või mitte. Viimane on määratud eelkõige sellega, millistest aatomiorbitaalidest valentstsoon ja juhtivustsoon pärinevad. Siinkohal me süüvi vastavatesse arvutustesse vaid esitame ainult tulemused:

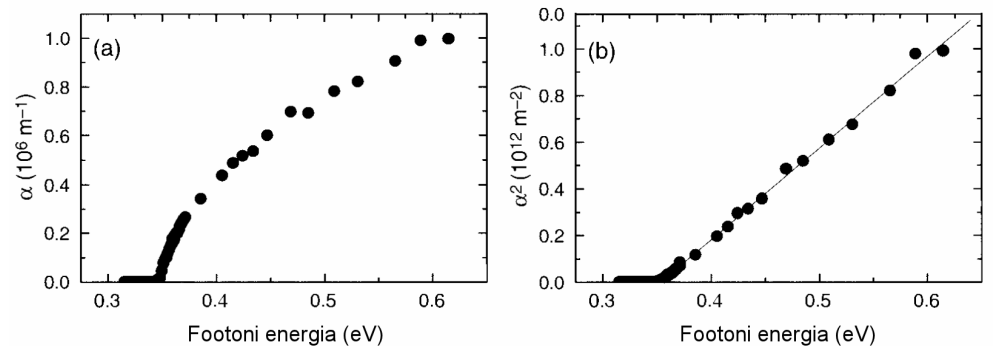
Siirde tüüp	Neeldumistegur
Otsene lubatud siire	$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$
Otsene keelatud siire	$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{3/2}$
Kaudne lubatud siire	$\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \pm \hbar\Omega)^2$

(Ω tähistab kaudsel siirdel osaleva foononi sagedust.) Keelutsooni laiuse määramisel on tüüpiliseks võtteks eksperimentaalse neeldumisspektri lähen-damine ühele nendest sõltuvustest (joon. 7.9).

Katsed näitavad siiski, et enamuse materjalide korral ja eriti kõrgematel tem-peratuuridel keelutsooni laius ei avaldu neeldumisspektris teravalt nagu joo-nisel 7.9. Selle asemel registreeritakse $\hbar\omega < E_g$ korral sageli neeldumiskoe-fitsiendi eksponentsiaalset vähenemist vastavalt seadusele

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 e^{-\sigma \frac{E_g - \hbar\omega}{kT}},$$

kus σ on temperatuurist sõltuv parameeter. Sellist neeldumist nimetatakse *Urbachi sabaks* (joon. 7.10). Urbachi saba on tingitud staatilistest või dü-naamilistest häiritustest kristallis, mis viivad tsooniservade "laialivalgumise-le". Teisisõnu, tsooni elektronseisundite tihedus ei muutu järsult nulliks tsooni serva juures vaid ulatub ka keeluvööndi sisse. Madalatel temperatuuridel on põhjuseks mitmesugused defektid kristallvõres, kõrgematel temperatuuridel annab põhipanuse termiliselt indutseeritud korratus (aatomite võnkumine).



Joonis 7.9: InAs neeldumisspekter fundamentaalneeldumisserva lähedal. Parempoolsel joonisel on andmed esitatud sellises skaalas, mis näitab, et ülalpool keelutsooni laiust $\alpha(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, kus $E_g = 0,35$ eV.

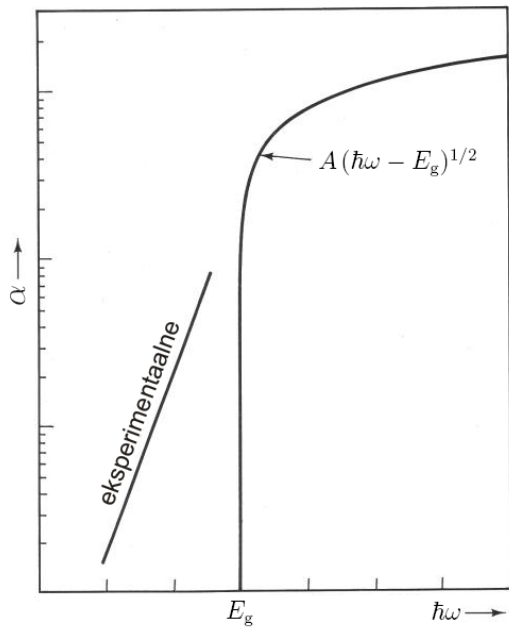
8 SPEKTRIJOONTE KUJU JA LAIUS

8.1 Spektrijoone karakteristikud

Lihtsad kvantsüsteemid (aatom, molekul²⁴) on diskreetse energiaspektriga ja seega avalduvad spektroskoopiliselt rea eraldiseisvate spektrijoonte kau-du, kus spektrijoone sagedus on $\omega = |E_1 - E_2|/\hbar$ (lihtsuse huvides kasu-tame selles peatükis ringsagedusskaalat). Sellist spektrit karakteriseerivad spektrijoonte sagedused (lainepikkused) ja tugevused. Viimane näitab seda, millise tempoga antud optiline üleminek toimub. Täpsem mõõtmine näitab siiski, et spektrijoontel on olemas ka nullist erinev *laius*, st kiirgus- või neel-dumisaktis osalenud footoni energia ei ole lõpmata täpselt määratud. See on täiendav spektraalne info, mis peegeldab nii asetleidvate füüsikaliste prot-sesside loomust kui ka neid protsesse mõjutava ümbruskonna omadusi (rõhk, temperatuur, mitmesugused väljad).

Sõnastame kõigepealt spektrijoone kvantitatiivsed karakteristikud. Spektri-joone *sageduse* ω_0 all peame nüüdsest silmas spektrijoone *kesksagedust*,

²⁴Siin ja edaspidi sõna "molekul" tuleb mõista laiendatud tähenduses — see tähendab atomaarset või molekulaarset üksust gaasis, vedelikus (lahuses) või tahkises.

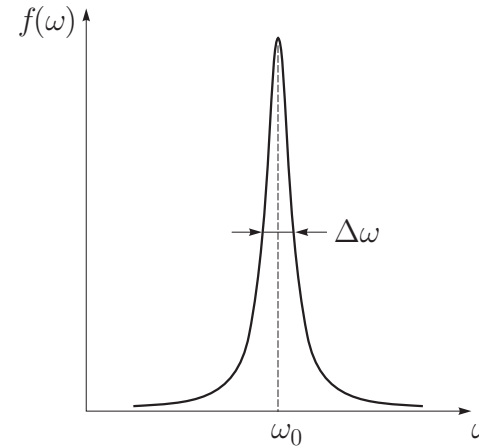


Joonis 7.10: Tüüpiline Urbachi saba otsese siirdega pooljuhi neeldumisspektris.

st maksimumintensiivsusele vastavat sagedust. Lihtsaim spektrijoone laiust kirjeldav parameeter on *täislaius poolel kõrgusel* $\Delta\omega$ (kasutatakse ka lühendit FWHM — *Full Width at Half Maximum*). Need on kujutatud joonisel 8.1. Spektrijoone intensiivsuse väljendamiseks on kaks (üldiselt mitteekevivalentset) karakteristikut: *amplituud* ja *pindala*. Üldiselt spektrijoone pindala on mõistlikum optilise protsessi tugevust karakteriseeriv parameeter sest sageli eksperimentaalsetel või ka füüsikalistel põhjustel spektrijoone laius kasvab ja amplituud vastavalt kahaneb kuid pindala jääb muutumatuks. Lõpuks, spektrijoone kuju (kontuuri) võib väljendada mõnesuguse *kujufunktsiooniga* $f(\omega)$. 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 kokkuleppe küsimus, sest spektrijoonel ei ole selget algust ega lõppu — tsentrist eemaldumisel funktsioon $f(\omega)$ sujuvalt läheneb nullile.



Joonis 8.1: Spektrijoone põhikarakteristikud: kesksagedus (ω_0) ja täislaius poolel kõrgusel ($\Delta\omega$).

Üks alternatiivne võimalus spektrijoone kirjeldamiseks on kasutada parameetreid, mida tõenäosusteoorias nimetatakse *momentideks*. Normeeritud 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 sümmeetrilise joone korral on $M_1 = \omega_0$. Funktsiooni $f(\omega)$ n -järku *tsentraalmomendiks* nimetatakse suurust

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

Teist järku tsentraalmomenti $\mu_2 \equiv \sigma^2$ nimetatakse *dispersiooniks*. Suurus σ on *ruutkeskmine hälve* ja iseloomustab joone laiust. Fikseeritud joonekuju puhul on σ võrdeline $\Delta\omega$ -ga. μ_3 kirjeldab joone asümmeetriat, μ_4 iseloomustab jaotuse tipu teravust ja tiibade lamedust.

Spektrijoonte laiusi käsitledes võib esineda tarvidus konverteerida joone laiust erinevate spektraalmuutujate vahel (so $\Delta\lambda$, $\Delta\nu$, $\Delta\bar{\nu}$ ja $\Delta\epsilon$). Kuna λ , ν , $\bar{\nu}$ ja ϵ vahel esineb kas võrdeline või pöördvõrdeline sõltuvus, siis spektri-

joone suhteline laius on kõikide spektraalmuutujate puhul ühesugune:²⁵

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

Näiteks $\lambda \leftrightarrow \bar{\nu}$ korral:

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

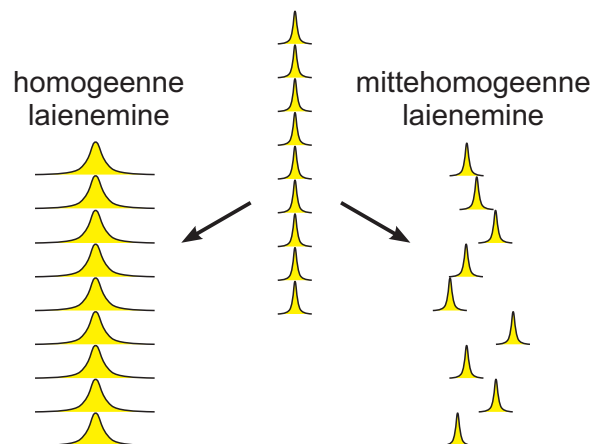
8.2 Spektrijoonte laienemise mehhanismid

Spektrijoonte laienemismehhanismid võib liigitada kaheks (joon. 8.2). Spektrijoone *homogeense laienemise* all mõistetakse molekulide individuaalsete spektrijoonte ühetaolist laienemist. Seega homogeenne laienemine oleks tuvastatav ka juhul, kui vaatluse all oleks üksainus molekul. Homogeenne laienemine on tingitud sellistest mehhanismidest, mis mõjutavad kõiki molekule ühtviisi. *Mittehomogeenne 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. 8.3). Selline olukord on tingitud mehhanismidest, mis mõjutavad molekulide individuaalseid siirdesagedusi ja mille toimeulatus on iga konkreetse molekuli korral erinev. Üldjuhul võivad mõlemad laienemismehhanismid anda võrreldava panuse (joon. 8.4).

Homogeenne laienemine tuleneb määramatuse relatsioonist, mis väidab, et kvantseisundis, mis ei ole statsionaarne, vaid püsib ajavahemiku τ vältel, on energia määratud vaid täpsusega $\Delta E \sim \hbar/\tau$. Seega molekuli energiatasemed on "laiali määratud" ulatuses ΔE . Ajavahemikku τ annavad panuse kaks protsessi: *energeetiline* ja *faasirelaksatsioon*. Esimese all peetakse

²⁵Üldine matemaatiline tähelepanek: kui $x^\alpha y^\beta \dots = \text{Const}$, siis

$$\alpha \frac{\Delta x}{x} + \beta \frac{\Delta y}{y} + \dots = 0.$$

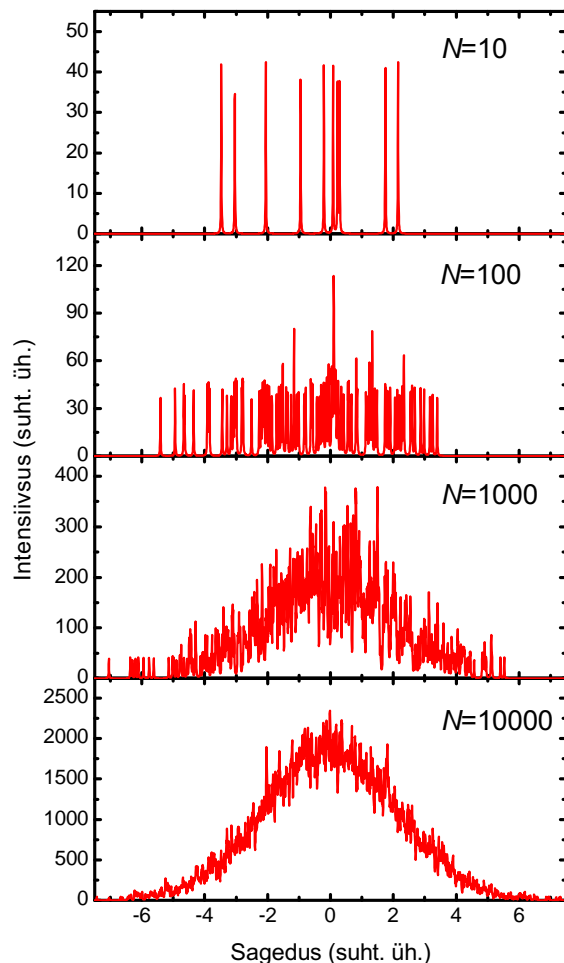


Joonis 8.2: Spektrijoone homogeense ja mittehomogeense laienemise erinevus. Iga kontuur kujutab üksiku aatomi või molekuli spektrit.

silmas ergastatud molekuli relaksatsiooni madalamale energiatasemele. Kui molekul ei interakteeru teiste osakestega, siis see relaksatsioon leiab aset spontaanselt mõningase ajavahemiku (nn optilise eluea) möödudes ja selle käigus kiirgub foton. Ainuüksi lõplikult optilisest elueast tingitud spektrijoone laiust nimetatakse *loomulikuks laiuseks*. See on kõige fundamentaalsem ja alati eksisteeriv panus spektrijoone laiusesse. Relaksatsioon võib olla indutseeritud ka molekuli interaktsioonist ümbritseva keskkonnaga. Selline relaksatsioon on mittekiirguslik (vabanenud energia võib hajuda nt kristallvõre võnkumiste näol soojusena).

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

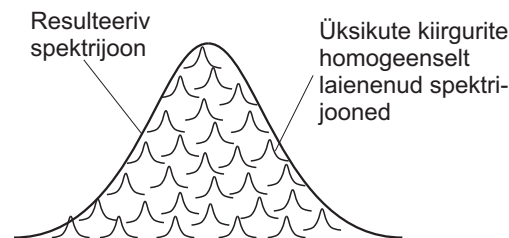
Mittehomogeense laienemise põhilised vormid on *Doppleri laienemine* ja kiirguri staatiline (või suhteliselt aeglaselt muutuv) interaktsioon enda lähiümbrusega. Esimene tuleneb aatomite erinevast (kaootilisest) liikumisest vaatleja suhtes (soojusliikumine). Interaktsioon ümbrusega põhjustab aga individuaalsete homogeenselt laienenud spektrijoonte nihkumist või lõhenemist.



Joonis 8.3: Mittehomogeense laienemise simulatsioon. N tähistab aatomite arvu. Homogeensete joonte kesksageduste jaotuseks on võetud Gaussi jaotus. Viimase kellukesekujuline kõver hakkabki lõpuks välja joonestuma kui N saab piisavalt suureks, nii et statistilised fluktuatsioonid keskmistuvad välja.

Nihke või lõhenemise ulatus varieerub aga aatomilt aatomile juhuslikult. Sellist interaktsiooni tajuvad näiteks kiirgusentrid kristallides ja klaasides.

Järgnevalt anname ülevaate spektrijoone kontuuridest, mis tekivad erinevate protsesside tulemusena. Need tulemused 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 ansambli. Vastavad arvutused on teostatud lisas D.



Joonis 8.4: Makroskoopilise objekti spektrijoone laius kui homogeense ja mittehomogeense laienemise resultant.

8.2.1 Loomulik laius

Tuletame kõigepealt meelde, et klassikalise elektromagnetiteooria kohaselt on igasuguse elektromagnetkiirguse allikaiks kiirendusega liikuvad elektrilaengud. Pooleldi klassikalise kujutluse järgi kiirgab aatom seetõttu, et aatomi elektronpilv ostsilleerib harmooniliselt oma tasakaaluasendi suhtes. Järelikult selline aatom kiirgab siinuslainet. Siinuslaine spektriiks on üksik δ -piik sagedusel ω_0 . Ent tuleb arvestada, et kiirgamise käigus kaotab aatom energiat. Seetõttu kiiratava siinuslaine amplituud aja jooksul kahaneb (joon. 8.5). Selle sumbumise kiirust iseloomustabki kiirguse kustumisaeg τ . Sellise laienemise harmooniline analüüs annab järgmise spektri:

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

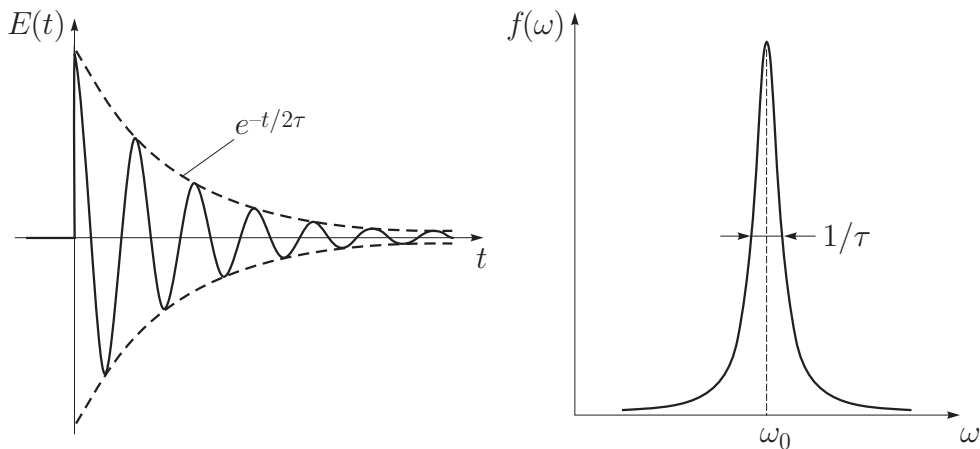
kus $\Delta\omega = 1/\tau$. Sellist spektrit nimetatakse *Lorentzi kontuuriks*.²⁶

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

8.2.2 Põrkelaenemine

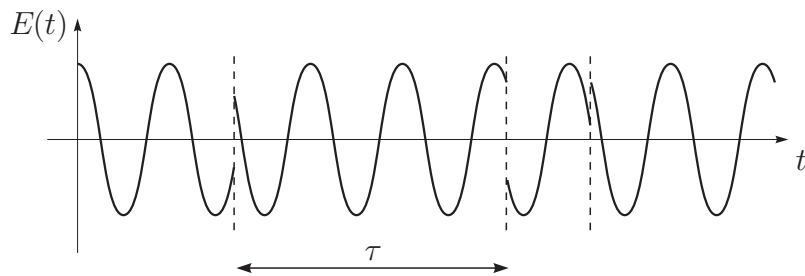
Kiirgavaid gaasimolekule vaatleme jällegi kui sagedusega ω_0 võnkuvaid ostillaatoreid. Võib kujutleda, et põrke tulemusena muutub hüppeliselt võnkefaas, seega elektrivälja $E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t + \phi)$, kus algfaas ϕ omandab peale

²⁶Matemaatikas tuntakse Lorentzi profiili ka Cauchy jaotuse nime all.

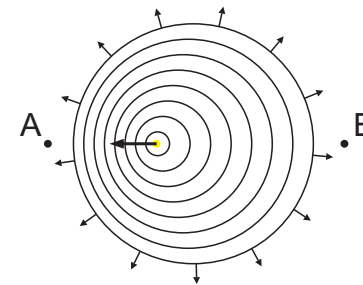


Joonis 8.5: Sumbuv harmooniline võnkumine ja selle spekter. Eksponendis olev koefitsient 2 tuleneb sellest, et intensiivsus on võrdeline elektrivälja amplituudi ruuduga.

iga järjekordset pörget juhusliku väärtuse 0 ja 2π vahel (joon. 8.6). Seega meil tuleb teha Fourier' analüüs lõpliku kestusega τ harmoonilisest lainejardast, kus τ on ajavahemik kahe järjestikuse pörke vahel. Viimane on aga statistiline suurus (teatava jaotusseadusega), nii et tulemust peab veel keskmistama üle kõikide τ väärtuste. Arvutus annab sellelgi korral tulemuseks Lorentzi profiili, mille laiuks on seekord $\Delta\omega = 2/\tau_c$, kus τ_c on keskmine pörgetevaheline ajavahemik.



Joonis 8.6: Aatomi poolt kiiratava lainejada algaasi juhulik muutumine pörgete käigus. Siin me ei arvesta ostsillaatori võnkeamplituudi kahanemist.



Joonis 8.7: 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.

Hindame $\Delta\bar{v}$ väärtust normaaltingimustel $T = 300 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$. Molekulide arv ruumalaühikus on $n = p/(kT)$ (k on Boltzmanni konstant). Molekulide keskmine kiirus $\bar{v} \sim \sqrt{kT/m}$, kus m on molekuli mass (kT on karakterne soojusliikumise energia). Vaba tee keskmine pikkus $\bar{l} \sim 1/(d^2n)$, kus d on molekuli efektiivne diameeter (kui molekul liigub vahemaa l , siis tema ristlõige d^2 katab ruumala d^2l , seega tema teele jääb keskmiselt d^2ln molekuli). Keskmine pörgetevaheline aeg $\tau_c \sim \bar{l}/\bar{v}$. Kokkuvõttes $\Delta\omega \sim d^2p/\sqrt{mkT}$. Võttes $m \sim 10m_p \approx 10^{-26} \text{ kg}$ ja $d \sim 10^{-9} \text{ m}$, saame $\tau_c \sim 10^{-10} \text{ s}$ 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 normaaltingimustel on pörkelaienemine $\sim 10^2$ korda suurem loomulikust laiuks. Paneme muuseas tähele, et $\Delta\omega$ on võrdeline gaasi rõhuga. See on oluline nt spektraal-lampide konstrueerimisel.

8.2.3 Doppleri laienemine

Doppleri efekt seisneb teatavasti selles, et valguse sagedus sõltub allika liikumisest vaatleja suhtes (joon. 8.7). Kui allikas liigub vaatleja poole mittrelativistliku kiirusega $v \ll c$, siis vaatleja registreerib valguse sageduseks

$$\omega = \omega_0(1 + v/c). \quad (8.1)$$

Olgu v_x molekuli kiiruskomponent vaatesuuna sihile. Siis $\omega = \omega_0(1 + v_x/c)$. Spektrijoone laienemise efekt tuleneb sellest, et kõik molekulid liiguvad erinevas suunas erineva kiirusega, nii et molekulide ansamblit vaadeldes reaalseerub põhimõtteliselt selline pilt nagu kujutatud joonisel 8.4.

Avaldise 8.1 tuletamiseks analüüsime situatsiooni vaatlejaga seotud taustsüsteemis. Kui me relativistlikke effekte (aja dilatsiooni) ei arvesta, siis valguse lainepikkus selles süsteemis avaldub

$$\lambda = cT_0 - vT_0 = cT_0(1 - v/c) = \lambda_0(1 - v/c),$$

kus T_0 ja λ_0 on vastavalt võnkeperiood ja lainepikkus allikaga kaasaliikivas 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 tagasilöögi tõttu. Kui aatom kiirgab footoni energiaga $\hbar\omega$ ja impulsiga $\hbar\mathbf{k}$, siis energia ja impulsi jäävuse 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 v_1 , E_1 on aatomi algkiirgus ja -energia ning v_2 , E_2 on lõppkiirus ja -energia. Elimineerides v_2 ja arvestades, et $E_1 - E_2 = \hbar\omega_0$, saame

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

Kuna $k = \omega/c$ ja aatomi kiiruskomponent vaatesuuna sihile on $v = v_1 e_k$, siis

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

Optiliste sageduste piirkonnas on viimase liikme panus tühine. Arvestades, et $v \ll c$, saame jällegi avaldise 8.1. Seega näiteks punanihkel "kaotsi" minev footoni energia läheb tegelikult kiirgusallika kineetiliseks energiaks.

Termodünaamikas ja gaaside kineetilises teoorias näidatakse, et v_x allub normaaljaotusele. Sellest tulenevalt järeldub $f(\omega)$ jaoks *Doppleri profiil* (matemaatikast tuntud ka kui Gaussi e. normaaljaotus):

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}},$$

mille ruutkeskmine hälve

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

Nagu oodata võis, sõltub σ temperatuurist ja molekuli massist (mida kõrgem temperatuur ja mida kergem molekul, seda suurem on soojusliikumise kiirus).

Joone laiust on σ asemel enamasti mugavam väljendada FWHM laiuse $\Delta\omega$ kaudu. Viimase leidmiseks lähtume definitsioonist: eemaldudes joone tsentrist $\Delta\omega/2$ kaugusele, peab $f(\omega)$ väärtus kaks korda vähenema. See annab

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

Võttes $T = 300$ K, $m \sim 10^{-26}$ kg, saame laiuse numbrilise väärtuse ligikaudu sama mis pörkelaienemise korral.

8.3 Spektri mittehomogeenne laienemine tahkises ja selle rakendused

8.3.1 Mittehomogeenne laienemine tahkises

Kristallide ja klaaside optilisi omadusi (värvus, luminesentsomadused jne) saab kontrollida mitmesuguste lisandite abil. Lihtsamal juhul asendab lisandiaatom ühe põhiaine aatomi kristalli regulaarses võresõlmes. Sageli on aga lisanditsenter keerulisema struktuuriga (lisandiaatom võib hõivata mitu võresõlme, selle lähedusse võib tekkida vakants jne). Kui optilistes protsessides osalevad elektronid interakteeruvad nõrgalt ümbritseva kristalli võnkumistega, on lisanditsentri spektrijooned suhteliselt teravad. Need võivad olla koguni märksa kitsamad kui spektrijooned samal temperatuuril gaasis, sest puudub Doppleri laienemine.

Seda enam on sellised kitsad spektrijooned tundlikud kõikvõimalike *staatilis-te* väljade suhtes lisanditsentri lokaalses ümbruses. Ainult ideaalsel juhul kui kristallivõre on täiesti korrapärane ja lisandiaatomid hõivavad identsed positsioonid kristallivõres, on kõikide lisanditsentrite lähiümbrus ühesugune ning nende spektrijoonte sagedused ühtivad. Reaalsetes kristallides on reeglina kristalli korrapära tugevalt häiritud mitut liiki statistiliselt jaotunud defektide olemasolu tõttu. Nendeks defektideks on võre struktuurdefektid (vakantsid, interstitsiaalid, dislokatsioonid), lisandid (kaasa-arvatud kõnealused lisandiaatomid ise) ja kristalli pind. Nende defektide mõju kiirgustsentriile võib üle kanduda põhiliselt kahel viisil: deformatsioonivälja kaudu (st kiirgurit ümbritsevate aatomite nihe defekti olemasolu tõttu) või elektrivälja vahendusel

(kui defekt omab võre suhtes lisalaengut või dipoolmomenti). Niisiis defektid tekitavad mõnesuguse juhusliku mikrokoopilise deformatsiooni- ning elektrivälja jaotuse kristallis. Järelikult lisanditsentri elektronseisundite energiad ja sellest tulenevalt ka üleminekute sagedused omavad juhuslikku varieeruvust. Madalatel temperatuuridel on homogeenne joone nihe oluliselt suurem kui on selle laius, mistõttu efekt tuleb eriti hästi esile. Makroskoopilise kristallitüki vaatlemisel osaleb optilises aktsioonis korraka suur hulk lisanditsentreid, seega resulteeriv spektrijoon on märgatavalt laiem kui homogeenne laius. Seda protsessi on simuleeritud joonisel 8.3. See on üks spektrijooe mittehomogeense laienemise mehhanism.

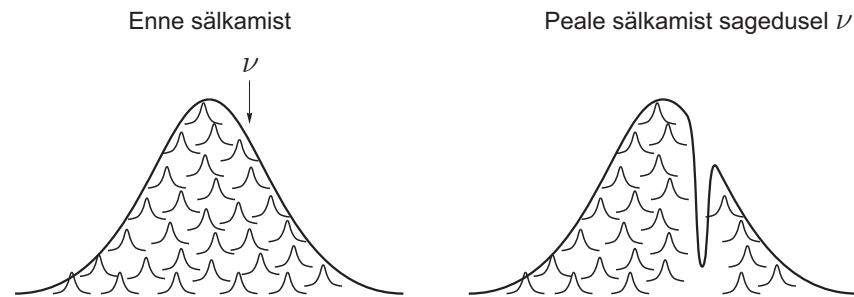
Spektrijooe mittehomogeense laienemise analüüsimisel tahkistes tehakse enamasti järgmised lihtsustavad eeldused:

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 superpositsioon.
3. Defektid ei ole üksteisega korreleeritud, st. nad on jaotunud kristallis üksteisest sõltumatult.

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

8.3.2 Mittehomogeense laienemise rakendusi

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



Joonis 8.8: Spektraalsätkamise põhimõte.

Spektraalsätkamise all mõistetakse nähtust, mille puhul leiab aset neeldumise selektiivne vähenemine laseri vm. spektraalselt intensiivse kiirgusallikaga kiiritamise tulemusena. Spektraalsätkamise jälgimiseks peab olema täidetud kaks tingimust: 1) spekter peab olema mittehomogeenselt laienenud 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 valguskvandi neelamist, toimub näiteks lisandimolekuli lagunemine või lisandiaatomi ioniseerimine. Seega lisanditsenter lakkab sisuliselt olemast (või hakkab neelama-kiirgama hoopis teises spektraaldiapasoonis), samuti kaob tema panus mittehomogeenselt laienenud spektrisse. **Fotofüüsikalise protsessi** puhul indutseerib kiiritamine muutusi lisanditsentri lähiümbuses, mille tulemusena homogeenne joone sagedus muutub. Mõlemal juhul tekib neeldumisspektrisse “auk” esialgse siirdesageduse kohale (joon. 8.8). Sageli on spektraalsätkamine pööratav selles mõttes, et lisanditsentri saab algsel kujul taastada, näiteks temperatuuri tõstmisega või teistsuguse sagedusega valgusega kiiritamise teel.

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

Ainumolekuli spektroskoopia eesmärgiks on optiliste mõõtmiste teostamine üheainsa molekuliga. Selleks kasutatakse väga väikese kontsentratsiooniga preparaati, millest laserikiire fokuseerimisega (enamasti mikroskoobi all)

selekteeritakse välja võimalikult väike ainehulk. Isegi kui ruumilisest selektiivsusest ei piisa üksiku molekuli väljaeraldamiseks, võib tahkises ühe lisandisenti selektiivsuse saavutada ikkagi homogeensete joonte spektraalse eraldatuse tõttu, tingimusel et homogeenne joone laius on hulga väiksem mitte-homogeenne jaotuse laiusest (joon. 8.3). Hoopis tõsisemaks probleemiks on sageli üksiku molekuli signaali väljaerdamine muust “mürast”. Selleks on tarvis, et molekul oleks lühikese ergastatud seisundi elueaga ja kõrge kvantisaagisega (need tagavad maksimaalse signaali) ning fotokeemiliselt stabiilne (vastasel korral võib ilmuda spektraalsätkamise efekt ja molekuli ei saa pikaajaliselt jälgida).

Ainumolekuli spektroskoopia näol on mõnes mõttes tegemist ülimalt 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.

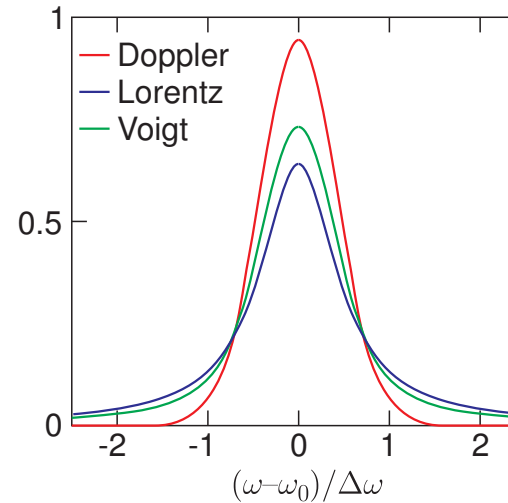
Optilised protsessid ühe molekuli tasemel on ka tehnoloogiliselt aktuaalsed. Suurematest eesmärkidest võiks ära mainida kvantkrüptograafiat (stabiilse ühe footoni allika realiseerimine) ja kvantarvuteid (q-bittide ja nende põimseisundite realiseerimine).

8.4 Voigti kontuur

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

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

Kui komponendid on Gaussi jaotused, siis ka nende sidum on Gaussi jaotus, kusjuures laiused liituvad ruuteskirja kohaselt: $\Delta\omega = \sqrt{\Delta\omega_1^2 + \Delta\omega_2^2}$. Kahe



Joonis 8.9: Tüüpilised spektrijoone kujud (normeeritud pindala ja laiuse järgi).

Lorentzi jaotuse sidum on samuti lorentziaan ja selle laius $\Delta\omega = \Delta\omega_1 + \Delta\omega_2$. Gaussi ja Lorentzi funktsioonide sidumit nimetatakse *Voigti kontuuriks*. Voigti profiil on oma kujult Gaussi ja Lorentzi profiili vahepealne (joon. 8.9). Parameetrite valikuga saab selle kuju timmida ühest äärmusest teise. Erinevalt gaussiaanist ja lorentziaanist Voigti kontuur ei avaldu elementaarfunktsioonides.

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

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

kus Lorentzi komponendi kaalu η ja kontuuri laiuse $\Delta\omega$ võib arvutada järgmiste valemitega:

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= (\Delta\omega_G^5 + 2.693\Delta\omega_G^4\Delta\omega_L + 2.428\Delta\omega_G^3\Delta\omega_L^2 + 4.472\Delta\omega_G^2\Delta\omega_L^3 \\ &\quad + 0.0784\Delta\omega_G\Delta\omega_L^4 + \Delta\omega_L^5)^{1/5}, \\ \eta &= 1.366 \frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega} - 0.477 \left(\frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega}\right)^2 + 0.111 \left(\frac{\Delta\omega_L}{\Delta\omega}\right)^3. \end{aligned}$$

Kui Voigti kontuuri kasutatakse vaid eksperimentaalse spektrijoone aproksimeerimiseks (nt eesmärgiga võimalikult täpselt määrata ω_0 ja $\Delta\omega$), siis viimaseid valemiteid ei lähe üldse tarvis vaid η , ω_0 ja $\Delta\omega$ vaadeldakse kui lähendusparameetreid, mis tuleb määrata parimas kooskõlas eksperimendiga.

9 OPTILISE SPEKTROSKOOPA APARATUUR

Läbivaks teemaks spektroskoopilises eksperimendis 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, luminesentsi) 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 spektraalanalüüsi või spektraalse selektsiooni teostamine. Lihtsamal juhul võib spektraalriista ülesannet täita ka *valgust dispergeeriv element* (prisma, difraktsioonvõre) üksinda. Samuti võib spektraalriistade alla liigitada *optilised filtrid*.
- Kiirguse intensiivsuse kvantitatiivseks registreerimiseks on tarvis *fotodetektorit*. Fotodetektor on sensor, mis konverteerib neeldunud valgusenergia mõneks otsesemalt mõõdetavaks (eelistatult elektriliseks) signaaliks.

Nende komponentide valik sõltub spektraaldiapasoonist (tabel 4).

10 KIIRGUSALLIKAD

10.1 Kiirgusallikate liigitus ja spektroskoopiline otstarve

Kiirgusallikaid võib liigitada kahte kategooriasse 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 la-

serid. Ligilähedaselt monokromaatset kiirgust saab ka pideva spektriga kiirguse monokromatiseerimisel, kuid sel juhul on raske saavutada piisavalt kitsast spektraallaiust ning suurt spektraalset energiatihedust. Kitsaid spektririjooni vajatakse samuti spektraalriistade kalibreerimisel (so skaala näidule lainepikkuse vastavusseadmisel) ja lahutusvõime (aparaatfunktsiooni) määramisel. Pideva spektriga kiirgusallikaid vajatakse juhul kui on tarvis timmida kiirguse lainepikkust ulatuslikus spektraalvahemikus (nt läbilaskvus-, peegeldus- ja luminesentsi ergastusspektrite mõõtmisel), määrata mõõtesüsteemi spektraalset tundlikkust vms. Väiksemate spektraalvahemike katmiseks võib kasutada ka timmitava lainepikkusega lasereid.

Hõõgkehad ja mõningad gaaslahenduslambid (nt ksenoonlamp) kiirgavad *ligilähedaselt tasakaalulist* kiirgust, mille spekter on jämedalt kirjeldatav Plancki seadusega. Muudel juhtudel (spektraallambid, valgusdiოდid, laserid) on tegu *oluliselt mittetasakaalulise* kiirgusega.

Kiirgusallikad võivad opereerida *pidevas* või *impulssrežiimis*. Näiteks mõningat tüüpi laserid ei ole võimelised toimima pidevalt. Impulssallikatel on oluline roll aeglahutuspektroskoopias (nt luminesentsi kustumiskineetika uurimisel), mittelineaarsete protsesside esilekutsumisel, laserablatsioonil jne. Sageli opereerivad mõningad impulssallikad detektori reaktsioonikiirust arvestades nii suure sagedusega, et neid võib lugeda kvaasipidevaiks. Ja vastupidi, normaalselt pidevas režiimis töötavaid kiirgusallikaid on mõnikord otsustavalt kasutada impulssrežiimis lülitades neid perioodiliselt sisse-välja.

Peatume viimaks ka kiirgusallikast saadava valgusvihu geomeetrial. Tavalistes valgustusseadmetes on valgusallika kvaliteedi põhilisteks kriteeriumiteks spekter ja valgusviljakus, samas kiirgava ala kuju ja suurus on võrdlemisi ebaolulised (näiteks luminesentsstoru puhul kiirgab lambi kogu pind). Spektroskoopilises eksperimendis on viimane asjaolu aktsepteeritav vaid kalibreerimiseks kasutatavate (väikese intensiivsusega) kiirgusallikate puhul. Kui aga on tarvis suure intensiivsusega kiirgust ruumiliselt kontsentreerida või juhtida võrdlemisi pikkade vahemaade taha, peaks kiirgusallikas olema ideaaljuhul kas punktallikas või tekitama kollimeeritud kiire. Sellised kiirekimbud on läätse abil üksteiseks üle viidavad. Ligilähedaselt punktallikana võib vaadelda mõningaid gaaslahenduslampe (kus gaaslahenduse kuju on sobivalt formeeritud); üsna hea kollimeeritud kiire allikad on aga laserid.

Tabel 4: Optilises diapsoonis 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, fotodiod
Lähiultraviolet	D ₂ -lamp, Xe-lamp	kvarts, safiir		
Vaakumultraviolet	sünkrotron	LiF, MgF ₂	difraktsioonvõre	

10.2 Hõõgkehad

10.2.1 Tasakaaluline kiirgus

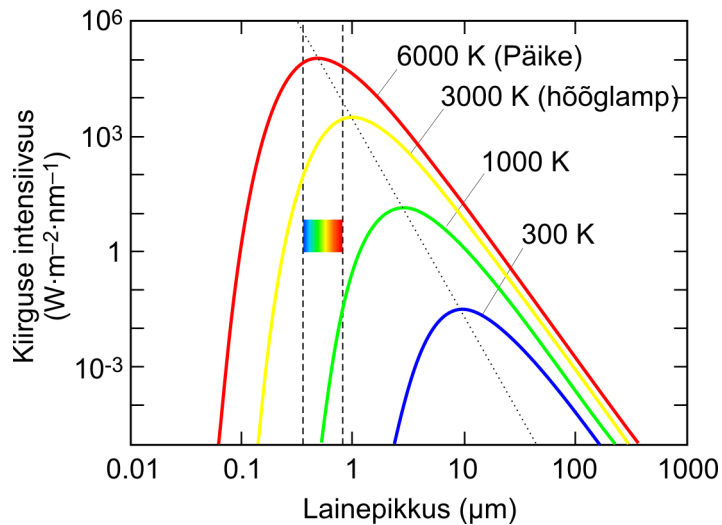
Nagu jaotises 5.1 juba mainitud, nimetatakse *soojuskiirguseks* sellist kiirgust, mida keha emiteerib ainuüksi soojusenergia arvel. Soojuskiirgus on ainus kiirgus, mis saab olla ainega tasakaalus. Kujutleme näiteks, et kiirgav keha on ümbritsetud ideaalselt peegeldava ja soojust mittejuhtiva kestaga. Tänu keha soojuskiirgusele ning kiirguse neeldumisele kehas toimub pidev energiavahetus keha ja kesta sisemust täitva kiirguse vahel. Selgub, et mõningase aja möödudes kujuneb välja tasakaal, kus energijaotus keha ja kiirguse vahel jääb muutumatuks ning keha jääb püsima mõnesugusele temperatuurile T . Sel juhul öeldakse, et kiirgus on ainega tasakaalus ja seega kiirgust ennast võib iseloomustada samuti temperatuuriga T . Tasakaalu tekkimine on võimalik tänu sellele, et keha soojuskiirguse intensiivsus kasvab temperatuuri tõustes. Tasakaalulise kiirguse omadused (spektraalne energiatihedus) on määratud ainuüksi temperatuuriga ega sõltu ainest, millega ta tasakaalus on.

Konkreetse aine soojuskiirguslikke omadusi temperatuuril T võib iseloomustada tema *kiirgamisvõime* ja *neelamisvõime* kaudu. Kiirgamisvõime $r(\lambda)$ määrab soojuskiirguse võimsuse ühikulise suurusega pinna kohta lainepikkusel λ (täpsemalt, $r(\lambda)d\lambda$ on kiirgusvõimsus lainepikkuste vahemikus $\lambda \dots \lambda + d\lambda$). Neelamisvõime $a(\lambda)$ näitab aga seda, kui suure osa pinnale

langevast monokromaatselt kiirgusest (lainepikkusega λ) antud pind neelab. Seega $0 \leq a(\lambda) \leq 1$. Kui $a(\lambda) \equiv 1$, on tegu *absoluutselt musta* kehaga (midagi ei peegeldu tagasi). Kui $a(\lambda) \equiv \text{Const} < 1$, nimetatakse keha *halliks* (igal lainepikkusel peegeldub valgus ühtemoodi, seega mingit spetsiifilist värvitooni objektile ei ole).

Aine ja kiirgus saavad tasakaalus olla vaid siis, kui iga pind neelab igal lainepikkusel täpselt samapalju kui ta kiirgab (vastasel korral ei saaks ilmselt tekkida sellist soojuskiirguse kaudu vahendatavat tasakaalu, kus iga keha saavutaks sama temperatuuri). Niisiis suhe $r(\lambda)/a(\lambda)$ peab olema kõikide kehade jaoks ühesugune, universaalne funktsioon (*Kirchoffi seadus*). Tähistame selle funktsiooni $f(\lambda)$. Seega siis $r(\lambda) = f(\lambda)a(\lambda)$. Kui $a(\lambda) \equiv 1$, siis $r(\lambda) = f(\lambda)$, järelikult $f(\lambda)$ pole midagi muud kui absoluutselt musta keha kiirgamisvõime, $a(\lambda)$ väljendab aga ühtlasi ka keha *suhtelist kiirgamisvõimet* (võrrelduna absoluutselt musta kehaga). Niisiis intensiivseima kiirgusega antud temperatuuril on must (nt tahmatud) pind ($a(\lambda) \approx 1$), hästipeegeldav (nt hõbetatud) pind kiirgab aga väga nõrgalt ($a(\lambda) \approx 0$).

Klassikaline füüsika võimaldab funktsiooni $f(\lambda)$ kuju leida ainult pikalainelisel piirjuhul. Funktsiooni $f(\lambda)$ täielikuks määramiseks on tarvis Plancki hüpoteesi kiirguskvantide olemasolust (vt lisa F). $f(\lambda)$ on antud *Plancki kiirgusea-*



Joonis 10.1: Absoluutselt musta keha kiirgusspekter (valem 10.1). Vertikaaljooned piiritlevad nähtavat spektriosa. Kaldjoon, mis ühendab spektrite maksimume, kirjeldab Wieni nihkeseadust.

dusega:

$$f(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (10.1)$$

Selle funktsiooni graafik mitmesugustel temperatuuridel on kujutatud joonisel 10.1.

Summaarne kiirgusvõimsus kasvab väga kiiresti temperatuuri tõustes:

$$\int_0^\infty f(\lambda) d\lambda = \sigma T^4, \quad \sigma \equiv \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}.$$

Seda nimetatakse **Stefan-Boltzmanni seaduseks**. Samuti võib täheldada, et temperatuuri tõustes nihkub spektri maksimum sinisesse. Arvutus näitabki, et

$$\lambda_{\max} T = \text{Const} \approx 2898 \text{ } \mu\text{m K}.$$

Seda seost nimetatakse **Wieni nihkeseaduseks**. Niisiis madalatel temperatuuridel (mõnisada kraadi) on hõõgumine vaevumärgatav ja on punaka tooni-

ga. Temperatuuri tõstmisel soojuskiirguse intensiivsus kasvab ja kiirgav keha omandab alguses kollaka (hõõglamp), seejärel valge (Päike) ja lõpuks sinaka tooni (üle 7000 °C).²⁷ Toatemperatuurile vastav soojuskiirguse foon on valdavalt infrapunane ja väga nõrk.

10.2.2 Hõõglamp

Nähtavas ja lähedases infrapunases diapsoonis on küllalt heaks hallkeha kiirguriks volfram-sulamist hõõgniidiga lamp. Volframi kiirgamisvõime võrreldes absoluutselt musta kehaga on $\sim 0,45$. Volfram on tänu oma kõrge sulamistemperatuuri ja madala aururõhu tõttu osutunud ka praktiliselt ainsaks sobilikuks hõõgniidimaterjaliks.

Hõõgniiti kuumutatakse elektrivooluga (Joule'i efekt) temperatuurini $\sim 3000 \text{ K}$, mille tagajärjel saadakse umbes samale temperatuurile vastava ligilähedaselt tasakaalulise spektriga soojuskiirgus. Sellele temperatuurile vastab $\lambda_{\max} \sim 1 \text{ } \mu\text{m}$, seetõttu hõõglambi spekter katab nähtava ja lähedase infrapunase piirkonna. Ultravioletses spektriosas on hõõglambi kiirgus võrdlemisi nõrk. Spektroskoopia seisukohalt on hõõglambi eelisteks võrreldes muude samas diapsoonis toimivate pideva spektriga valgusallikatega (nagu gaaslahenduslambid) odavus, eksploatatsiooni 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 tõstmine otstarbekas, sest hõõgniidi intensiivistunud aurustumise tõttu väheneks oluliselt lambi tööiga. Hõõgniidi tööea pikendamiseks täidetakse hõõglamp mõnesuguse inertgaasiga (näiteks krüpton), mis takistab volframi aatomite lendumist hõõgniidi pinnalt (nn **krüptonlamp**). Veelgi suuremat edu on võimaldanud saavutada väheses koguses halogeeni (I, Br) lisamine täitegaasi (nn **halogeenlamp**). Halogeeni molekulid reageerivad aurustunud volframi aatomitega ja trans-

²⁷Wieni seadusest ei maksa teha ekslikku järeldust nagu peaks hõõgkeha värvus vastama täpselt lainepikkusele λ_{\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 kiirgus mitte roheline, vaid valge, sest selle spekter katab üsna ühtlaselt kogu nähtava diapsooni.

pordivad need tagasi hõõgniidini, kus tekkinud ühend kõrge temperatuuri käes laguneb. Sellisel viisil saavutatakse värvustemperatuuriks kuni 3300 K nii et lambi tööiga jääb aktsepteeritavaks. Halogeenitsüklid väldib ka kolvi sisepinna tuhmumist volframi ladestumise tõttu.

ÜLESANNE 21. Hinnake, kui suur on hõõglambi ($T = 3000$ K) kasutegur nähtava valguse produtseerimise suhtes lugedes nähtavaks spektraalpiirkonnaks 400...750 nm.

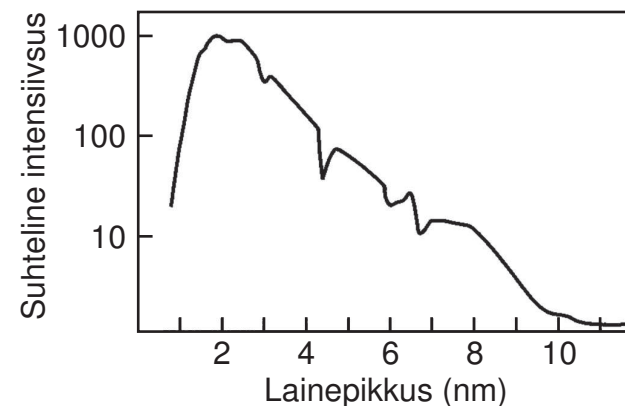
ÜLESANNE 22. Kui suure intensiivsusega (vattides ja fotonite arvus) monokromaatselt (spektraallaiusega 1 nm) kiirgust 600 nm ümbruses annab 100 W-ne hõõglamp, mille töötemperatuur on 3000 K (see oleks siis intensiivsus, mille saaksime, kui õnnestuks selle lambi kogu kiirgus suunata läbi ideaalse monokromaatori, mille spektraallahutus on 1 nm). *Vastus:* ~ 35 mW, 10^{17} fotonit/s.

10.2.3 Nernsti varras ja globar

Infrapunases diapsoonis kasutatakse mitmesuguseid vardakujulisi hõõgkehi, mida kuumutatakse elektrivooluga temperatuurideni kuni 2200 K. *Nernsti varras* koosneb mitmesuguste oksiidide segust ($ZrO_2 + Y_2O_3 + Er_2O_3 + ThO_2$), globar (nimetus tuleneb terminist *glow bar*) on aga valmistatud ränikarbiidist. Nende materjalide valik on tingitud mitmesugustest kaalutlustest nagu kiirgusomadused infrapunases piirkonnas, vastupidavus kokkupuutes õhuga kõrgetel temperatuuridel jms.

10.3 Gaaslahenduslambid

Gaaslahenduslampides on kiirguse allikaks gaas (plasma), millest juhitakse läbi elektrivoolu. Selle kiirguse omadused sõltuvad gaasist ja eriti gaaslahenduse iseloomust, seetõttu eksisteerib rida erinevate omadustega gaaslahenduslampe.

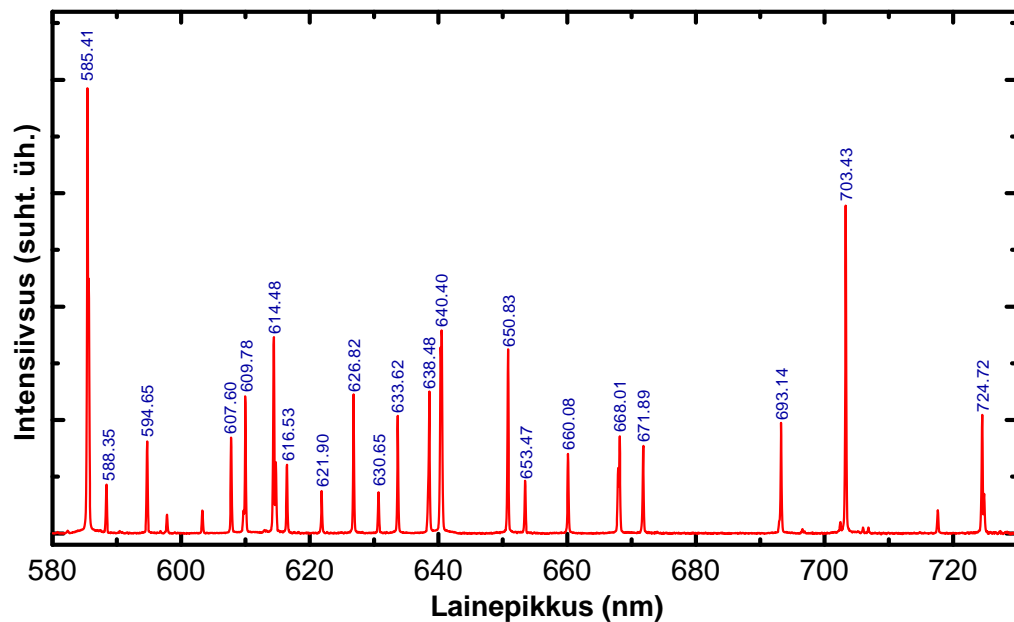


Joonis 10.2: Energia spektraalne jaotus Nernsti varda (2200 K) kiirguses.

10.3.1 Spektraallambid

Spektraallampides on gaasi rõhk madal (mõned mm Hg) ja elektroni vaba tee suhteliselt pikk. Küllalt kõrge pinge ($\sim 10^2 \dots 10^3$ V) rakendamisel saavutab elektron kahe pörke vahel elektriväljas kiirendades piisava kineetilise energia aatomi ioniseerimiseks viimasega kokku põrkudes. Sellise mehhanismi toimel elektronide ja ionide arv kasvab laviinina ja gaasis tekib *läbilöök*. Positiivsed ioonid löövad katoodist välja elektrone ja tagavad sel viisil püsiva voolu läbi gaasi. Samas väline vooluahel hoiab voolutugevuse suhteliselt madala, nii et gaas muutub ainult nõrgalt ioniseeritud plasmaks. Sellist gaaslahenduse vormi nimetatakse *huumlahenduseks*. Huumlahenduse iseloomuseks on see, et aatomid ja elektrongaas ei ole üksteisega termilises tasakaalus. Elektronide keskmine kineetiline energia on 1 eV suurusjärgus ja temperatuur seega 10^4 K suurusjärgus. Aatomid ja ioonid püsivad aga praktiliselt ümbruskeskonna temperatuuril (300 K).

Põrgete käigus toimub ühtlasi aatomite ergastamine kõrgematele energiatasemetele. Siirdudes tagasi põhiolekusse, kiirgavad nad iseloomulike lainepikkustega spektrijooni. Tänu madalale rõhule ja temperatuurile on nii Doppleri kui ka pörkelaienemine väikesed (vt ptk 8) ja spektrijooned on kitsad. Selliseid jooni võib kasutada lainepikkuste absoluutse etalonina spektraalriistade kalibreerimisel. Spektraallampides kasutatakse põhiliselt metalliaure



Joonis 10.3: Neonlambi spekter (spektrijoonte intensiivsuste vahekord võib sõltuda konkreetse lambi töörežiimist).

(Hg, Na, Cd, ...) ning väärisgaase (Ne, Ar).

Laialdaselt kasutatav lihtne kiirgusallikas spektrijoonte saamiseks punases spektriosas on neonlamp (joon. 10.3). Sarnast valgusallikat kasutatakse muuseas ka reklaamtuledes, pingindikaatorites jm.

10.3.2 Kõrgrõhulambid

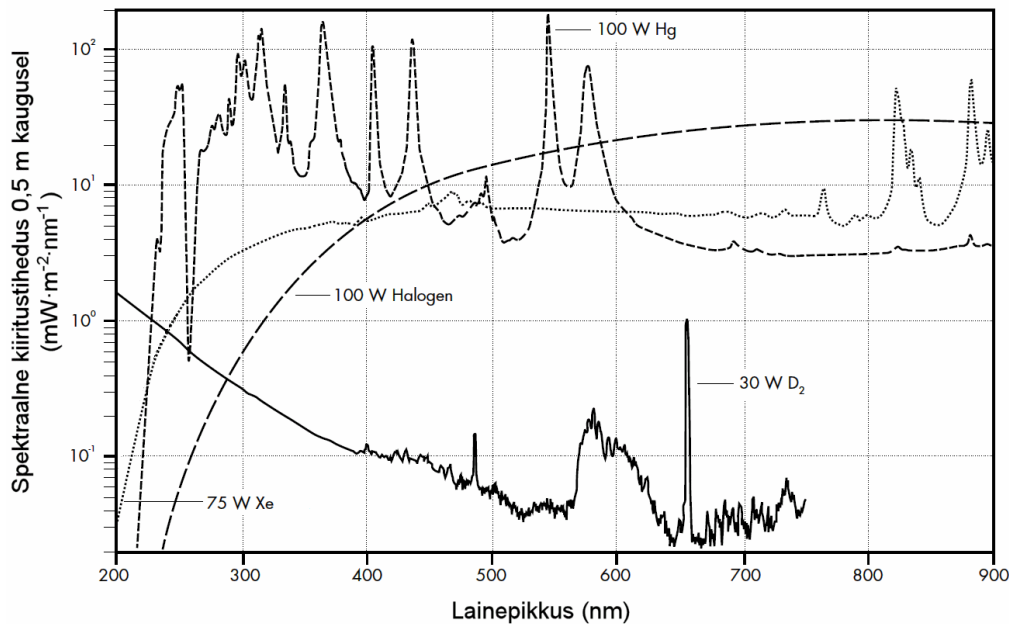
Kõrgrõhulampides on gaas reeglina kõrgel rõhul (vahemikus 10–100 at) ja temperatuuril (~ 6000 K) tugevalt ioniseeritud plasmana, millest juhitakse läbi üsna tugevat voolu (> 10 A). Seejuures elektrodidele rakendatud pinge on suhteliselt väike (~ 10 V). Erinevalt huumlahendusest on ioonid ja elektronigaas termilises tasakaalus. Elektronide emissioon katoodist on valdavalt termiline. Sellist gaaslahenduse vormi nimetatakse *kaarlahenduseks*.

Kõrgrõhulambi spekter koosneb pidevast foonist, mille peal paiknevad tugevalt laienenud spektrijooned (joon. 10.4). Pideval foonil on kaks põhjust, mõlemad seotud vabade elektronide olemasoluga plasmas. Esiteks leiab aset ionide ja vabade elektronide rekombinatsioon. Energiatasemete skeemil (joon. 10.5) 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. Kiireneva energia muutus kiiratakse footoni näol. Klassikalise füüsika terminoloogias liiguvad elektronid pörke hetkel hästi suure kiirusega ja kiirgavad selle käigus intensiivselt elektromagnetlainet. Kui gaasi tihedust veelgi suurendada, valguvad ka diskreetsed spektrijooned laiali ja hakkavad kattuma ning spekter hakkab sarnanema mustkeha kiirguri spektrile.

Tüüpiline kõrgrõhulamp koosneb kvartskolvi suletud kahest volfram-elektroodist, mis asuvad teineteisest kuni mõne mm kaugusel. Katood on suhteliselt terava tipuga, mis soodustab elektronide emissiooni ja vormib elektrilahenduse kuju. Anood seevastu on suhteliselt suure pinnaga, et paremini hajutada elektronide põrgetel tekkivat soojust. Suurem osa valgust genereeritakse tillukeses plasmatombus katodi lähedal, seetõttu selline lamp toimib peaaegu kui punktvalgusallikas (kiirgus on hästi suunatav, fookuseeritav 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 sügavamalt UV kiirgust (< 220 nm) vähendamaks osooni tekkimist (ja ruumi ventileerimise vajadust).

Kõrgrõhulampides kasutatakse valdavalt ksenooni ja elavhõbedat. Ksenoonlambi spekter on valdavalt sile ja seetõttu sobiv rakendusteks, kus vajatakse pidevalt timmitava lainepikkusega kiirgust. Elavhõbedat sisaldava lambi spektris on aga rida intensiivseid spektrijoone, mida kasutatakse mõnikord intensiivse monokromaatsena 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.

Kõrgrõhulampe hoitakse alati kaitsvas ümbrises ja nendega opereerides kantakse kaitseprille juhuks kui lamp peaks purunema.



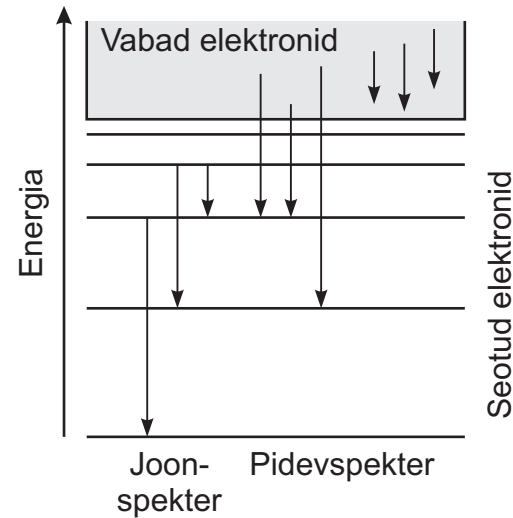
Joonis 10.4: Näiteid kõrgrõhulampide spektritest [14]. Võrdluseks on toodud ka hõõglambi spekter.

ÜLESANNE 23. Heledaim piirkond ksenoonlambi elektrilahenduses on läbimõelduga suurusjärgus 1 mm ja temperatuur selles on ~ 6000 K. Hinnake sellise lambi summaarse kiirgusvõimsuse spektraalset tihedust spektri maksimumi ümbruses. *Vastus:* $\sim 0,3$ W/nm.

10.3.3 Vesinik- ja deuteeriumlamp

Kasulik kiirgusallikas UV piirkonnas on vesiniklamp. Selles lambis leiab aset kaarlahendus vesinikus (H_2) madalal rõhul. Deuteerium (D_2) annab mõnevõrra intensiivsemat kiirgust, mistõttu seda kasutatakse sagedamini. Spektraalselt lai kiirgusspekter (joon. 10.4) tuleneb vibratsioonüleminekutest vesinikmolekulis (joon. 10.6).

Deuteeriumlambi kiirguse olulisim piirkond on 180...400 nm, kus spekter



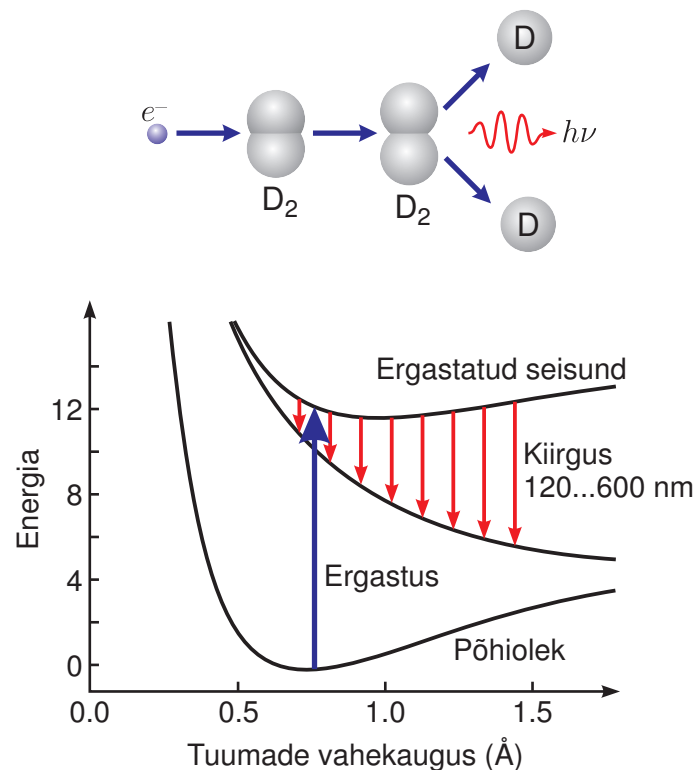
Joonis 10.5: Joon- ja pidevspektri tekkimise mehhanism gaaslahenduslampides.

on võrdlemisi sile ja kasvab lühemate lainepikkuste poole. Seetõttu kasutatakse deuteeriumlampi sageli spektrofotomeetrites UV-kiirguse allikana, mis kombinatsioonis halogeenlambiga võimaldab katta kogu optilise diapasooni pideva spektriga (joon. 10.4). Kalibreeritud deuteeriumlamp on kasulik ka spektraalseadmete tundlikkuse määramiseks UV-piirkonnas.

Töötamise ajal hoitakse ka deuteeriumlampi valgustpidavas kestad, kuna intensiivne UV kiirgus on silmadele kahjulik.

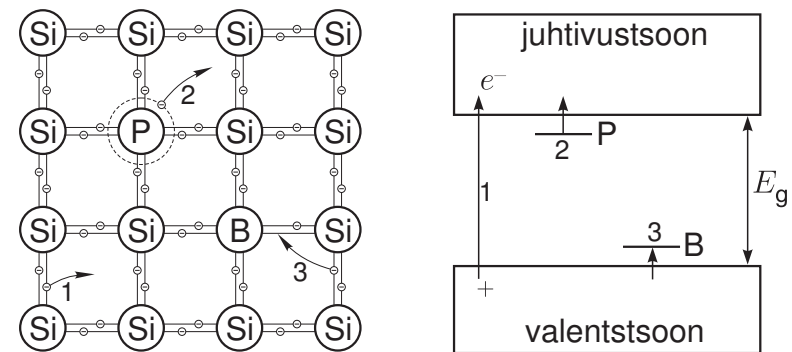
10.4 Valgusdiodid

Valgusdiod on pooljuhtseadis, kus kiirgus tekib elektriliselt ergastatud laengukandjate rekombineerumisel pooljuhis. Pooljuhitud on teatavasti sellised ained, kus keelutsooni laius on mõne eV suurusjärgus. Pooljuhtide eripära ja rakendused tulenevad sellest, et nende elektrilised ja optilised omadused on väga tugevasti mõjutatavad hästi vähese koguse lisanditega, mille aatomites on kas veidi vähem või veidi rohkem valentselektrone kui põhiaine aatomites. Puhta pooljuhi elektrijuhtivus on suhteliselt väike ja määratud sellega, kuipalju ergastatakse elektrone termiliste fluktuatsioonide poolt valentstsoonist juhtivustsooni (toatemperatuuril on võnkekvandi karakterne



Joonis 10.6: Kiirguse tekkimine deuteriumlambis.

energia $kT \approx 25 \text{ meV}$, seevastu pooljuhi keelutsooni laius on suurusjärgus 1 eV). Elementaarsed pooljuhikud on neljavalentsed elemendid (Si, Ge, ...), kus iga aatom loovutab oma neli valentselektroni nelja sideme moodustamiseks naaberaatomitega (joon. 10.7). Kui sellises kristallis üks põhiaine aatom asendada 5-valentse elemendiga (nt fosfor), siis selle lisandi-aatomi viies elektron muutub "üleliigseks" ja jääb oma aatomiga suhteliselt nõrgalt seotuks. Soojusvõnkumiste toimel muutub see elektron kergesti vabaks ehk juhtivuselektroniks (protsess 2 joonisel 10.7). 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), jääb nelja sideme moodustamisel üks elektron puudu. See võidakse



Joonis 10.7: Pooljuhi legeerimise tõlgendus keemiliste sidemete kaudu ja tsooniskeemis. Fosfor on ränis elektroni doonoriks, boor aga aktseptoriks.

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 7.4 selgus, nimetatakse sellist kvaasiosakest *auguks*. Lisandit, mis seob endaga täiendava elektroni, nimetatakse *aktseptoriks*. Aktseptoritega legeeritud pooljuhti nimetatakse *p-tüüpi pooljuhiks*, enamuslaengukandjateks on seal augud.

Enamus pooljuhtseadiseid (dioidid, transistorid jms) põhinevad nn. *p-n siirdel*, mis moodustub p- ja n-tüüpi pooljuhi kontaktipiirkonnas (joon. 10.8). Algukses toimub enamuslaengukandjate massiline difusioon läbi p-n siirde ja teisel pool p-n siiret rekombineerumine vastasmärgiliste laengukandjatega. Laengu selline ümberpaiknemine tingib ruumlaenguga kihi moodustumise, mis tekitab omakorda potentsiaalibarjääri, mis lõpuks tasakaalustab enamuslaengukandjate ümberpaiknemise.²⁸ Välise pinge rakendamise saad selle potentsiaalibarjääri kõrgust kontrollida. p-n siirde päripingestamisel barjäär alaneb ning tekib püsiv vool läbi siirde. Üksteisele vastu suunduvad elektronid ja augud rekombineeruvad. Otsese siirdega pooljuhtides tekib rekombinatsiooni tulemusena suure tõenäosusega valguskvant. Valgusdiodi kiirgus kujutab seega endast elektroluminestsentsi. Valguskvandi energia on ligikaudu võrd-

²⁸Olgu märgitud, et diodi (metallist) väljundklemmidel see sisemine siirdepinge ei avaldu, kuna on kompenseeritud metalli-pooljuhi kontaktidel moodustuvate siirdepingete poolt.

ne keelutsooni laiusena E_g , sest elektronid on relakseerunud juhtivustsooni põhja juurde, augud aga valentstsooni lae juurde. Kuna aga laengukandjad võivad termiliselt asustada ka kõrgemaid energiatasemeid, siis diodi spektri laius on vähemalt mõne kT suurusjärgus. Kaudse siirdega pooljuhtides on kiirgusliku rekombinatsiooni tõenäosus väike, kuid sageli on võimalik sellise pooljuhi kiirguslikku kvantsaagist suurendada legerides teda sobiliku lisandiga.

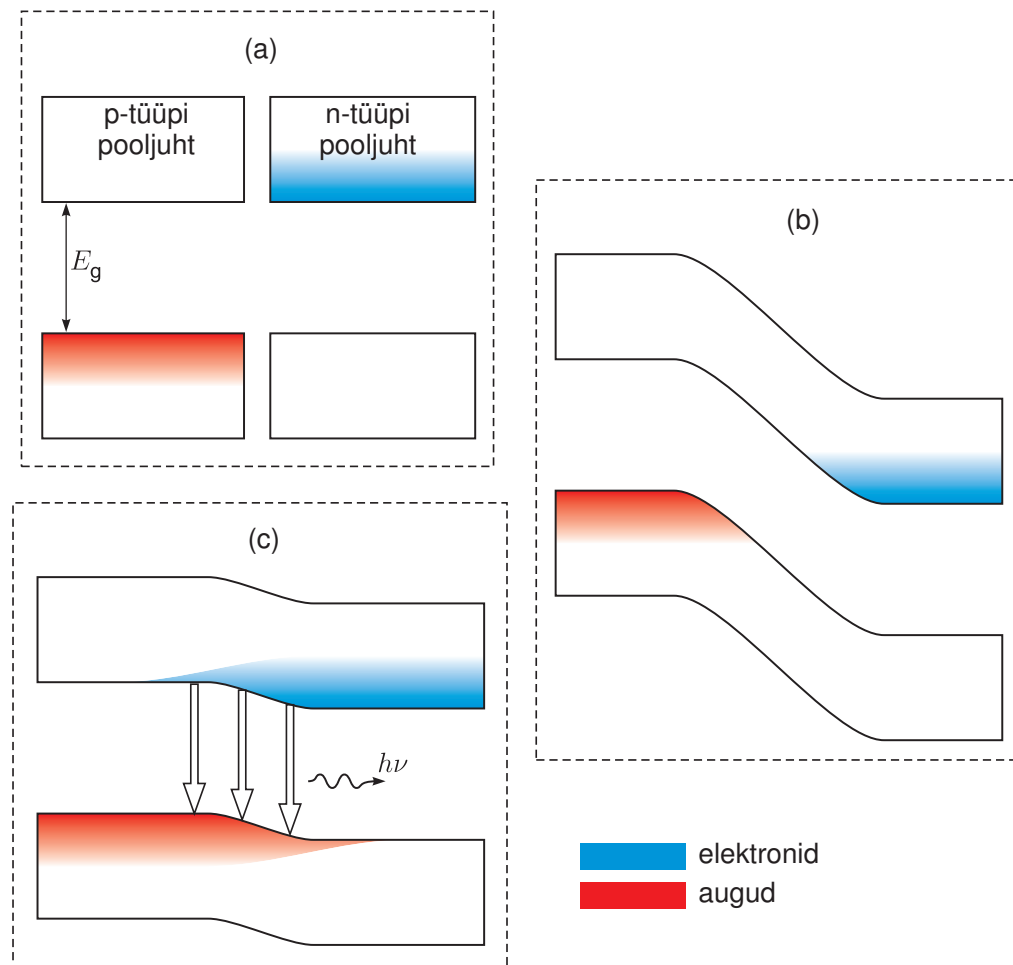
Näiteid valgusdiodide spektritest on toodud joonisel 10.9. Nagu näha, on kiirguse spektraallaius tüüpiliselt 20–30 nm, mis võib olla piisav valgusdiodi kasutamiseks lihtsamates spektroskoopilistes mõõtmistes ligilähedaselt monokromaatse kiirguse allikana. Samas võib siiski tarvilik olla valgusdiodi (ja ka laserdiodi) 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 valgusdiodidega pidevalt katta kogu nähtava ja infrapunase piirkonna (joon. 10.10).

10.5 Sünkrotron

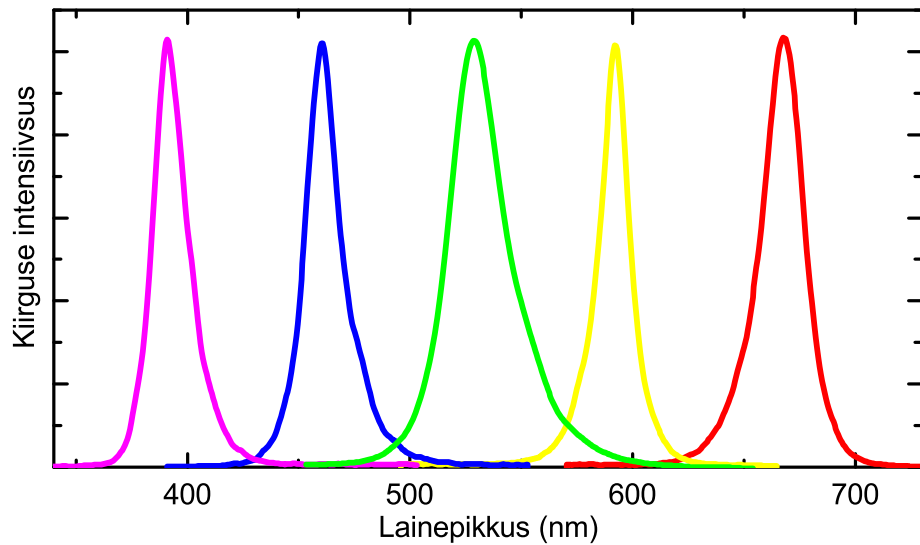
Sünkrotroniks nimetatakse teatavat tüüpi osakeste kiirendit, kus laetud osakesi (elektronid, protonid või ioonid) hoitakse sobivalt valitud magnetväljaga püsival trajektoril. Sünkroonselt osakeste energia kasvuga suurendatakse ka magnetvälja tugevust ja kiirendava elektrivälja sagedust (sellest ka seadme nimetus). Algselt realiseeriti sünkrotron osakeste füüsika eesmärges silmas pidades, kuid mitmetes valdkondades (nagu tahkisefüüsikas) on rakendust leidnud ka *sünkrotronikiirgus*: kuna ringorbiidil liiguvad laetud osakesed liiguvad kiirendusega (tsentripetaalkiirendusega), siis nad emitteerivad elektromagnetkiirgust. Sünkrotronikiirguse saamiseks kiirendatakse peamiselt kergeid elektrone/positrone, kuna nende kiirendamine suurte kiirusteni on kõige lihtsam.

Mitterelativistlike kiiruste puhul kiirgab elektron kaunis hajutatult kõigis suundades. Vaatleja tajub siinuseliselt ostsilleerivat elektrivälja, järelikult kiirguse spektris on täheldatav üksainus sagedus. Seevastu ultrarelativistlike kii-

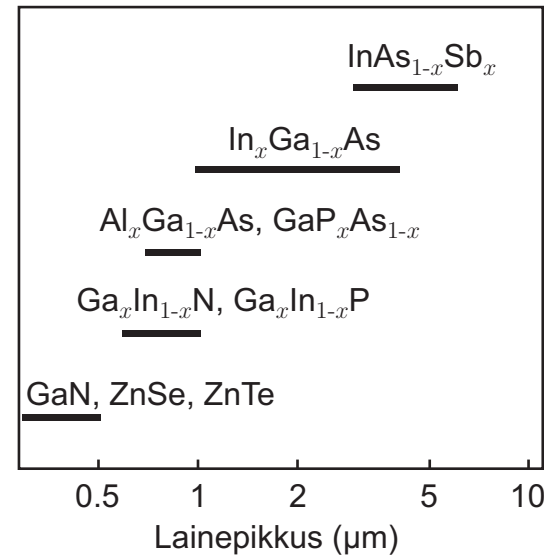


Joonis 10.8: (a) Elektronide ja aukude jaotus p- ja n-tüüpi pooljuhis enne kontakti viimist. (b) p-n siire pingestamata ja (c) päripingestatud olekus.

ruste ($v \sim c$) 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 kaugel röntgenikiirguseni (kuni mõnekümnetuhande eV-ni). Valdavalt kasutatakse sünkrotroni siiski just ultraviolet- ja röntgendiapasoonides kuna seal puuduvad konkureerivad (võrreldava heledusega) valgusal-



Joonis 10.9: Näiteid valgusdiodide kiirgusspektritest.



Joonis 10.10: Erinevate pooljuhtmaterjalide baasil valmistatud valgusdiodide (ja pooljuhtlaserite) tööpiirkonnad.

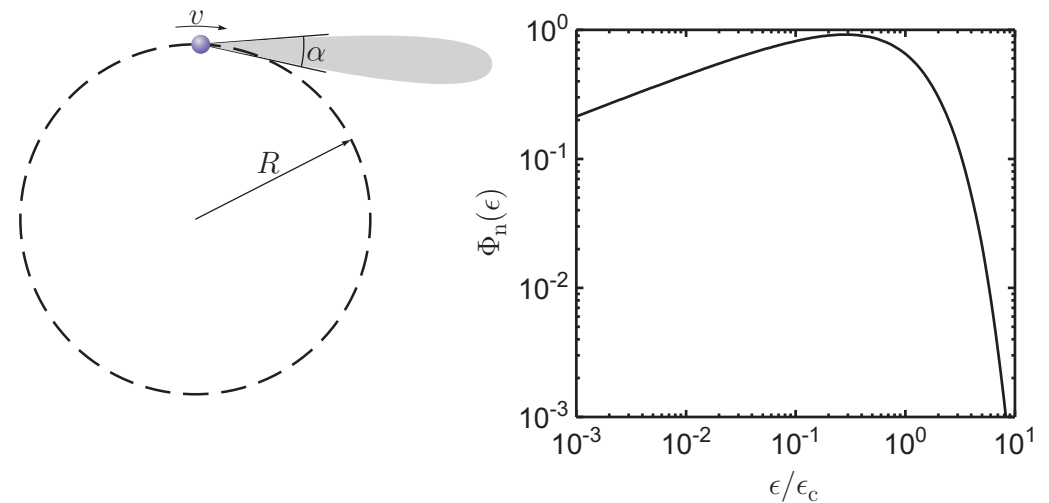
likad.

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 ϵ_c -st väiksema energiaga fotonite näol, ülejäänud aga suurema energiaga fotonitena. Spektri kuju on toodud joonisel 10.11. Spektri maksimum asub ligikaudu $0,29\epsilon_c$ juures.

Tüüpilise sünkrotronkiirgusallika skeem on kujutatud joonisel 10.12. Elektronkahurist pärinev elektronide kimp suunatakse lineaarkiirendisse, kus elektron saavutab energia suurusjärgus 10^2 MeV. Lineaarkiirendile järgneb kiirendusring, kus elektronid kiirendatakse lõppenergianeni (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 löikudest, mis on ühendatud kallutusmagnetitega. Elektroni trajektoori

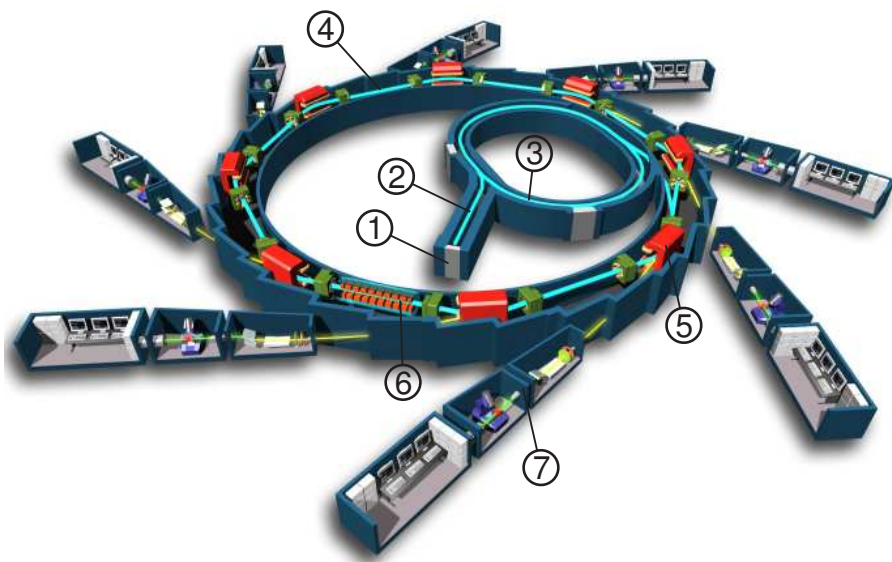


Joonis 10.11: Sünkrotronkiirguse suunadiagramm ja spekter.

kõverdumine kallutusmagnetites kutsubki esile kiirguse. Kiirguse tekitajaiks võivad olla ka sirgetele löikudele paigutatud rivimagnetseadmed, kus kiirgust tingib elektronide liikumine ostsilleerival trajektoorigil. Kiirgusena kaotatud energia kompenseeritakse raadiosagedusliku elektriväljaga. Kogujaringi-

ga on ühendatud rida kiirekanaleid, mis funktsioneerivad sõltumatute laboritena, milles on vajalik aparatuur siseneva sünkrotronkiirguse monokromatiseerimiseks ja saadud kiirgusega spetsiifiliste eksperimentide teostamiseks.

Kuna osakesed liiguvad sünkrotronis pakettidena, siis kiirgus saabub kiirekanalisse impulssidena. Nende kestus on tüüpiliselt 100 ps suurusjärgus, kordusintervall võib aga jääda vahemikku 1 ns-1 μ s sõltuvana pakettide arvust ja kogujaringi pikkusest.



Joonis 10.12: Sünkrotronkiirgusrajatise üldine skeem: (1) elektronkahur, (2) lineaarkiirendi, (3) kiirendusring, (4) kogujaring, (5) kallutusmagnet, (6) rivi-magnetseade, (7) kiirekanal.

11 LASERID

11.1 Stimuleeritud kiirgus, pöördhõive ja valguse võimendamine

Laseri toimimise seisukohalt võtmetähtsusega on stimuleeritud kiirgusprotsessi olemasolu (vt jaotis 3.5.1). Termilise tasakaalu tingimustes, kus enamus aatomeid viibivad põhiolekus, on stimuleeritud kiirguse osakaal tühine ja ülekaalus on valguse sumbumine neeldumise tulemusena. Et saavutada valguse võimendumist, tuleb realiseerida olukord, kus suurem osa aatomeid viibivad ergastatud seisundis, nii et stimuleeritud kiirgus ületab neeldumist. Sellist aine seisundit nimetatakse *pöördhõiveks*.

Jaotises 4.3 defineeriti neeldumisakti tõenäosuse iseloomustamiseks neeldumisristlõike mõiste. Kuna stimuleeritud kiirgamine ja neeldumine on võrdtõenäosed, siis stimuleeritud kiirgamise ristlõige on võrdne neeldumisristlõikega. Seega neeldumiskoeffitsiendi avaldist (Beeri seadust 4.2) tuleb veidi üldistada:

$$\alpha = \sigma(N_1 - N_2), \quad (11.1)$$

kus N_1 on põhiseisundis viibivate aatomite arv ning N_2 on ergastatud seisundisse viidud aatomite arv. Pöördhõive korral $N_2 > N_1$ ja seega $\alpha < 0$. Sel juhul suurust $\gamma = -\alpha$ on sobilik nimetada *võimendusteguriks*:

$$I(x) = I_0 e^{\gamma t}.$$

Valem 11.1 ei võta tegelikult arvesse asjaolu, et alumise ja ülemise nivoo kõduvused e statistilised kaalud (g_1, g_2) võivad erineda. Üldisemalt tuleks kirjutada

$$\alpha = \sigma \left(N_1 - \frac{g_2}{g_1} N_2 \right).$$

11.2 Laseri tööpõhimõte

Laser on seade, kus toimub valguse võimendumine stimuleeritud kiirguse kaudu.²⁹ Laserprotsessi algatavad need spontaanse kiirguse fotonid, mis juhtuvad kiirguma "õiges suunas". Laserit võib vaadelda kui valgusvõimendit, mis läheb genereerima tänu positiivsele tagasisidele (vt. lisa H).

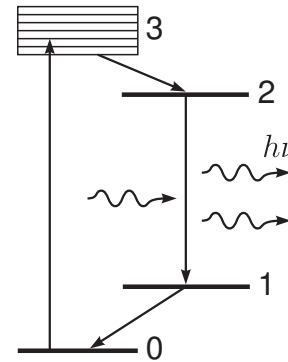
Laser koosneb kolmest komponendist: aktiivainest, ergastist ja resonaatorist.

Aktiivaine on keskkond, kus toimub valguse võimendumine pöördhõive tekitamise tulemusena. Ideaaljuhul võiks aktiivaine realiseerida joonisel 11.1 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 (so saavutatakse kergesti pöördhõive tasemete 1 ja 2 vahel), peavad olema rahuldatud järgmised nõuded:

- I Ainete on võimalik efektiivselt ergastada seisundisse 3 (valgusega kiiritamisega, gaaalahendusega vms). Näiteks 3 võiks tähistada mitmete lähestikku asetsevate nivoode kompleksi, mis neelab ergastavat kiirgust efektiivselt.
- II Seisunditelt 3 toimub kiire relaksatsioon tasemele 2.
- III Seisund 2 on metastabiilne, st elektronid jäävad suhteliselt pikemaks ajaks püsima sellesse seisundisse, mistõttu on suurem tõenäosus, et nad ei relakseeru tasemele 1 spontaanselt vaid stimuleeritud kiirgusakti tulemusena.
- IV Seisund 1 relakseerub kiiresti põhiolekusse 0, nii et elimineeritakse neeldumisakti $1 \rightarrow 2$ võimalus.

Ergasti e. *pump* on seade, mis mõnesuguse protsessi abil (elektrivool, kiirgus, gaaslahendus, keemiline reaktsioon) tekitab ja hoiab aktiivaines ülal pöördhõivet.

Resonaator on mõnesuguse kuju ja suurusega peegeldav õõnsus, mille ülesandeks on suurendada võimendustee efektiivset pikkust ning tekitada vähes-



Joonis 11.1: Töotsükkel neljanivoolises laserisüsteemis.

tel diskreetsetel resonantsisagedustel positiivne tagasiside. Lihtsaima resonatori moodustavad kaks tasaparalleelset peeglit. Nagu näidatakse lisa H, on sellisel juhul resonantsitingimuseks, et peeglite vahele mahuks täisarv poolaine pikkusi

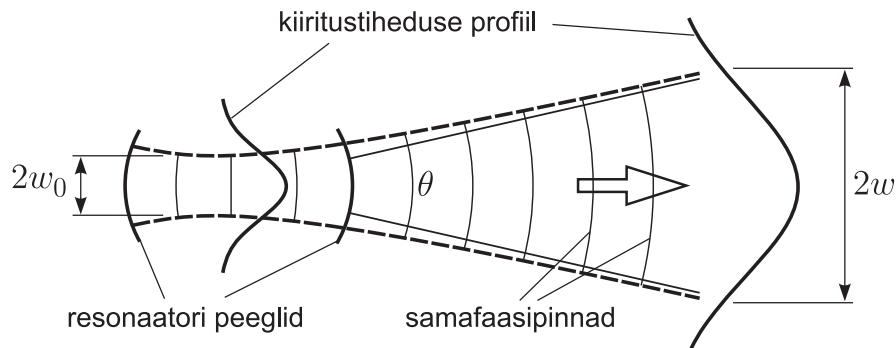
$$m \frac{\lambda}{2} = nL,$$

kus L on peeglitevaheline kaugus ja n on keskkonna murdumisnäitaja. Üldiselt võib laserisiiirde 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.

11.3 Laserikiirguse omadused

Üksikus moodis ostsilleeriva laseri kiire ruumilise struktuuri leidmiseks tuleb lahendada lainevõrrand, rakendades resonatori kujuga fikseeritud ääretinngimusi. Kõige lihtsam ja levinum on nn **Gaussi kiir**, mis vastab laseri ostsillatsioonile üksikus pikimoodis kahest sfäärilisest (piirjuhul tasapinnalisest) peeglist koosnevas resonaatoris (joon. 11.2). Gaussi kiire mistahes ristlõikes kiiritustihedus läheneb teljest eemaldumisel sujuvalt nullile vastavalt Gaussi funktsioonile $I(r) = (2P/\pi w^2) \exp(-2r^2/w^2)$, kus P on kiirguse koguvõimsus ja w on kiire karakterne raadius (suurust $2w$ nimetatakse kiire $1/e^2$ diameetrikaks eristamiseks seda näiteks FWHM diameetrist). Teatavas ruumipunk-

²⁹LASER=Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation.



Joonis 11.2: Gaussi kiir.

tis (kiire vöökohas) omab w vähimat väärtust w_0 . Gaussi kiire geometria on täielikult määratud parameetritega λ ja w_0 .

Asümptootiliselt w kasvab lineaarselt kaugusega vöökohast, nii et laserikiirt võib iseloomustada *lahknevusnurgaga* θ . Laserikiirt 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 tahkislaserte puhul tüüpiliselt $w_0 \sim 1$ mm ja $\theta \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ 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. Laserikiire lahknevusnurgaga θ saab läätse (fookuskaugus f) abil fokuseerida täpiks diameetriga θf .³⁰

Järgmine laserikiirgust iseloomustav aspekt on kõrge *monokromaatsus*. Fundamentaalse piiri laserijoone spektraalsele laiusele seab spontaanne kiirgus, mis konkureerib stimuleeritud kiirgusega. Praktilise piiri seavad aga resonaatori ning laserkeskkonna akustilised jm fluktuatsioonid. Gaaslaseri kiirguse spektraallaius on tüüpiliselt 10^{-3} nm suurusjärgus.

Monokromaatsus on omakorda seotud *ajalise koherentsusega*. Nagu spektrijoonte laienemist käsitledes selgus, on tasaline *koherentsiaeg* τ_c (st karakterne ajavahemik, mille vältel valgusvälja vönkumist võib lugeda siinuseliseks) ja spektraallaius $\Delta\omega$ pöördvardelises seoses: $\tau_c \sim 1/\Delta\omega$. Vastavalt *koherentsipikkus* (so ruumiline ulatus piki kiirt, mille jooksul laine kuju võib lugeda siinuseliseks) $L_c = c\tau_c$.

Laserikiir on enamasti *lineaarselt polariseeritud*. Polariseeritasetand on sageli resonaatoriga määratud (nt kui resonaator sisaldab Brewsteri nurga all olevat akent).

Impulsslaserte puhul on saavutatavad kõrged *hetkvöimsused* lühikeste impulsside näol. Võttes tüüpilise laseri jaoks energia impulsis 1 mJ, impulsi kestuse 10 ns, saame hetkvöimsuse 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 keskmine võimsus kõigest 0,1 W).

ÜLESANNE 24. Laseri lainepikkus on 532 nm, kiirguse võimsus 500 mW ja kiire $1/e^2$ diameeter 1 mm. Kui suur on kiiritustiheduse maksimaalne väärtus 100 m kaugusel?

ÜLESANNE 25. Kui suur on hetkeline kiiritustihedus, mis saavutatakse impulsslaseri kiirguse (lainepikkus 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?

11.4 Laserite tüübid

Lasereid võib liigitada mitmeti.

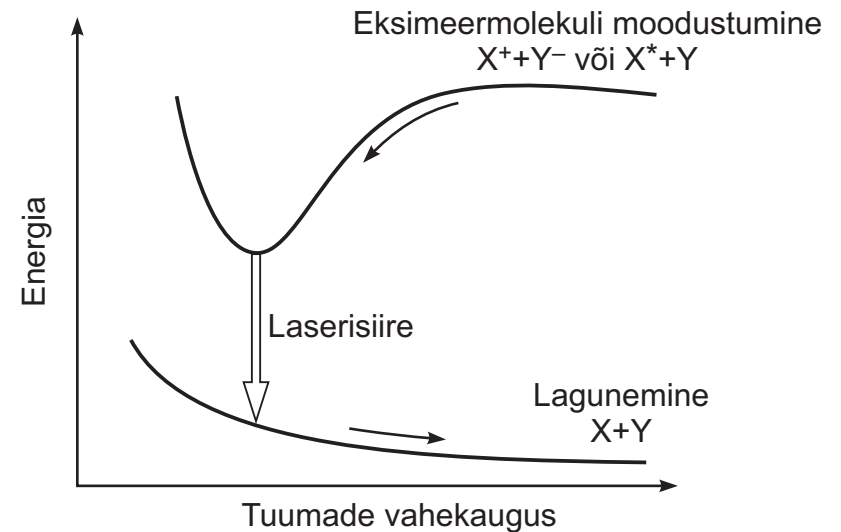
³⁰Siit ei maksa järeldada, et laserikiirt saab fokuseerida kuitahes väikeseks täpiks, kui $f \rightarrow 0$. Toodud valem kehtib paraksiaalses lähenduses ideaalse optika korral. Kuitahes tugeva läätsega ei saa kiirgust koondada oluliselt väiksemasse ruumipiirkonda kui on kiirguse lainepikkus. Näiteks mikroskoobi objektiiviga õnnestub kiir koondada täpiks diameetriga $\sim \lambda/NA$, kus NA on objektiivi apertuurarv.

Töörežiimi järgi. *Alalislaserites* on generatsioon pidev. Seevastu *impulss-laserites* genereeritakse kiirgust lühikeste 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, valgusdiod, teine laser), gaaslahenduse kaudu, elektrivooluga pooljuhis, keemilise reaktsiooniga.

Aktiivkeskkonna järgi. *Gaaslaseris* on aktiivaineks mõnesugune aatomaarne, ioniseeritud või molekulaarne gaas või metalliaurud (näiteks He-Ne, Ar^+ , CO_2 , 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 pörke käigus oma energia Ne aatomitele, kus toimub laserisiire. Kui laserisiire toimub erinevate elektronseisundite vahel, siis kiirguse lainepikkus on enamasti nähtavas diapsoonis. Eksisteerib ka lasereid, kus laserisiire toimub molekuli sama elektronseisundi erinevate võnketasemetel vahel. Sel juhul on kiirguse lainepikkus infrapunases piirkonnas. Tüüpiline näide on CO_2 laser, mis paistab silma suure efektiivsusega ($\sim 30\%$). Paljud gaaslasersed (nagu Ar^+ ja He-Ne) on võimelised genereerima mitmel lainepikkusel (konkreetsel lainepikkusel selekteerimiseks pannakse resonatorisse prisma vms). Gaaslasersed töötavad põhiliselt alalisrežiimis. Nähtavas diapsoonis on kõige intensiivsema kiirgusega gaaslasersed reeglina Ar^+ laser (mõned W), millele järgneb He-Cd laser (100 mW) ja He-Ne laser (mõned mW).

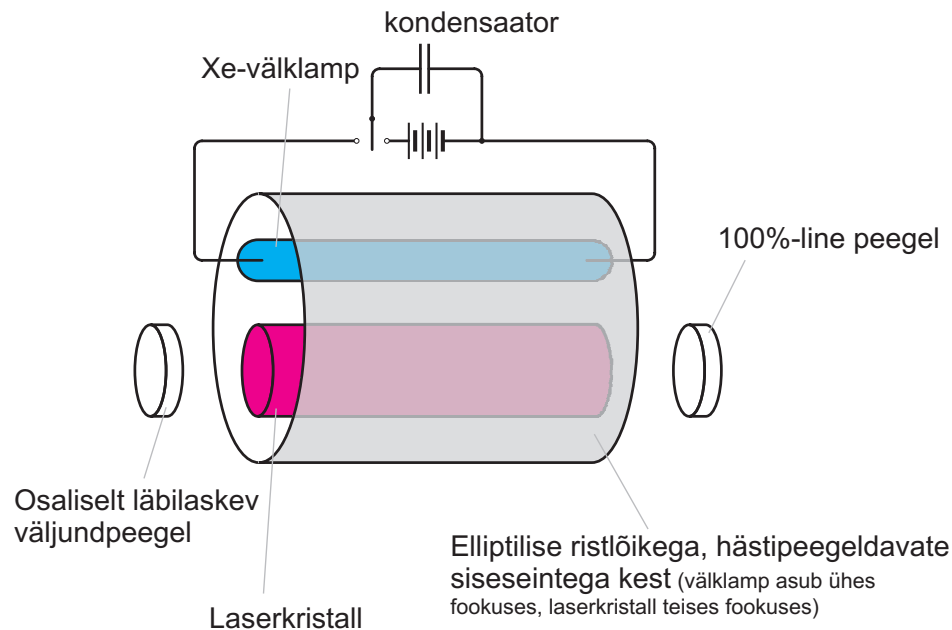
Eksimeerlasersed on sarnased gaaslaseritele, ent pöördhõive saavutatakse tänu eksimeermolekulidele (nt ArF^*), mis püsivad koos ainult ergastatud seisundis, peale laserisiiret põhiseisundisse nad lagunevad kiiresti (joon. 11.3). Seega formaalselt toimib siin neljaniivooline skeem. Eksimeerlasersed töötavad ainult impulssrežiimis (eksimeermolekulid moodustuvadki gaaslahenduse kestel) ja kiirgavad põhiliselt UV piirkonnas.



Joonis 11.3: Eksimeerlaseri töötsükkel.

Pooljuhtlaser e. *laserdiod* on valgusdiodi lähedane sugulane. Tugeva legerimise ja tugeva päriivoolu juures võib p-n siirde piirkonnas saavutada pöördhõive, st. juhtivustsooni põhja lähedal on kõik seisundid elektronide poolt hõivatud ja samal ajal valentstsooni lae lähedal on kõik seisundid vakantsed. Lainepikkus on määratud, nagu valgusdiodi korralgi, keelutsooni laiusel. Resonaatoriks on lihtsamal juhul pooljuhtkristalli poleeritud otspinnad. Pooljuhtlaserite kiirguse lainepikkus on väikeses ulatuses (mõned nm) timmitav. Selleks tuleb varieerida mingit parameetrit, millest sõltub keelutsooni laius (nt. siirde temperatuuri).

Tahkislasersed on aktiivkeskkonnaks mõnesugune läbipaistev dielektriline materjal (kristall või klaas), kus suhteliselt väike osa põhiaine aatomeid on asetatud teatava optiliselt aktiivse lisandiga. Viimasteks on peamiselt mitmesugused haruldaste muldmetallide ioonid (nt Nd^{3+}), siirdemetallide ioonid (nt Cr^{3+}) või nn värvitsentrid (teatavad kristallvõre defektid). Haruldaste muldmetallide ioonides toimuvad lasersiirDED sisemises elektronkihis, mis on kristallivälja eest varjestatud. Seetõttu on siirDED sellistes ioonides spektraalselt teravad ja leivad aset kindlatel lainepikkustel sõltumata põhiaine valikust. Siirdemetallide ioonides toimuvad siirDED aga välises elektronkihis, mis on



Joonis 11.4: Välklambiga pumbatava tahkislaseri tüüpiline ehitus.

vahetus kontaktis ümbritseva kristalliga. Siirded sellistes ioonides on võnkeüleminekute tõttu tugevalt laienenud. See asjaolu võimaldab realiseerida timmitava lainepikkusega tahkislaseid.

Tahkislaserit pumbatakse optiliselt (välklambi, valgusdiodi või pooljuhtlaseriga, vt. joon. 11.4). Laserkristalli põhiaine rolliks ongi kindlustada lisandi efektiivne ergastumine pumpava kiirgusega. Selle tingivad kas lisandiaatomi spektraalselt laienenud üleminekud või ergastumine läbi põhiaine neeldumise. Tahkislaseid ei maksa segi ajada laserdiodidega, mida pumbatakse alati elektriliselt.

Mitmete tahkislaserite puhul on osutunud tulusaks *sageduse kordistamine* mittelineaarse kristalli abil. Sellisel viisil saadakse nt Nd:YAG laseri kõrge- mad harmoonikud 532 nm, 355 nm ja 266 nm.

Tahkislaserite tüüpiliste esindajatena võib ära märkida Nd:YAG (samuti ka Nd:YVO₄ jt) ja Ti:safiir lasereid. Neodüümi-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) laserviivad.

Ti:safiir laser on spektroskoopia seisukohalt tähelepanuväärne selle tõttu, et selle kiirguse lainepikkus on timmitav üsna laias spektraalintervallis, mida annab omakorda laiendada sageduse kordistamise teel. See võimaldab realiseerida nn laserspektromeetri, kus ülikõrge lahutusega spekter saadakse ergastava laseri lainepikkuse skaneerimise teel.

Värvilaserites on aktiivkeskkonnaks orgaanilise värvaine molekule sisaldav lahus. Sellise molekuli fluorestsentsomadusi kirjeldab joonis 5.6, kus toodud üleminekute skeem realiseerib põhimõtteliselt neljanivoolise lasersüsteemi. Värvaine fluorestsentspekter on üldiselt väga lai; ligilähedaselt sama ulatusega on ka võimendusprofiil, mille piires on võimalik laseri lainepikkust timmitada. Erinevate värvainete kasutamisega saab katta valdava osa optilisest diapasoonest.

Loetelu mõningatest tuntumatest laseritest on toodud tabelis 5.

11.5 Impulsslaserid

Kaks kõige lihtsamat ja levinumat laserimpulsside genereerimise viisi on *impulssergastuse* kasutamine ja *resonaatori hüveteguri moduleerimine* (i.k. *Q-switching*). Impulssergastus tähendab konkreetselt seda, et näiteks tahkislaserit pumbatakse välklambiga, laseridoodi pumbatakse voluimpulssidega, gaaslaserit pumbatakse sädelahendusega (läbilöökk 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

Tabel 5: Mõningad optilises spektroskoopias kasutatavad laserid (kastiga on ümbritsetud kõige intensiivsemad lainepikkused).

Laser	λ/nm
Gaaslaserid	
He-Ne	3391, 1152, 633 , 612, 594, 543.5
Ar ⁺	514 , 488, 476, 458
Kr ⁺	647
He-Cd	442 , 325
Cu	511, 578
N ₂	337
Eksimeerlaserid	
XeF*	350
XeCl*	308
KrF*	248
ArF*	193
Tahkislaserid	
Nd ³⁺ :YAG, Nd ³⁺ :YVO ₄	1064, 532, 473, 355, 266
Ti ³⁺ :safiir	660 – 1180 (timmitav)
Rubiinlaser	694
Värvilaserid	
Rhodamin 6G	560 – 640 (timmitav)
Coumarin 102	460 – 515 (timmitav)
Pooljuhtlaserid	
GaN	400
Al _x Ga _{1-x} As	630 – 900

(valgusväli on suhteliselt nõrk ja indutseeritud üleminekuid vähe). Ühel hetkel viiakse resonator järsult normaalsesse, väikeste kadudega režiimi. Sel hetkel vabaneb eelnevalt pöördhõivesse salvestunud energia lühikese võimsa impulsina.

Hüveteguri moduleerimiseks on mitmeid võimalusi. Sageli viiakse selleks re-

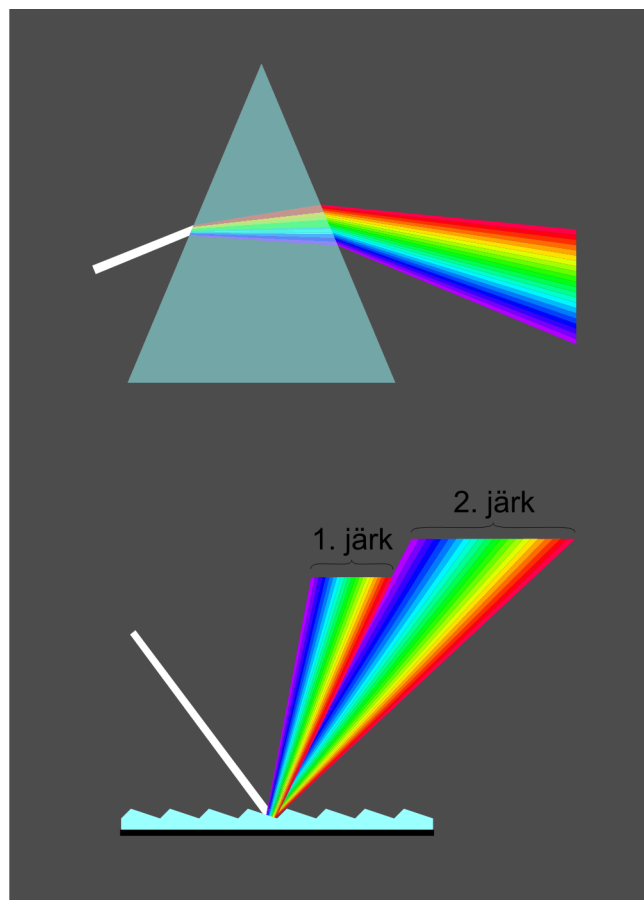
sonaatorisse optiline element, mis neelab efektiivselt nõrga valguse kuid mis piisavalt tugeva valguse jaoks muutub läbipaistvaks (neeldumine küllastub). Sagedamini kasutatakse aga elektrooptilisi elemente, mille kaksikmurdvaid (valguse polarisatsioonitasandit pööravaid) omadusi on võimalik välise elektriväljaga kontrollida. Kombineerituna polarisaatori ja analüsaatoriga loob see võimaluse läbilaskvuse elektriliseks tüürimiseks.

12 SPEKTRAALRIISTAD

12.1 Spektraalseadmete otstarve, tööpõhimõte ja liigitus

Spektraalriist on seade, mis võimaldab analüüsida uuritava kiirguse spektraalset koostist või valgusallika kiirgusest välja eraldada kindla lainepikkusega komponente. Esimesel juhul on tegemist *spektroskoobi* või *spektromeetriga*, teisel juhul *monokromaatoriga*. Klassikaliselt saavutatakse spektraalne selektiivsus mõnesuguse *dispergeeriva elemendi* (prisma, difraktsioonvõre, interferomeeter) abil, mille ülesandeks on erinevate lainepikkustega komponentide ruumiline eraldamine. Füüsikaliseks mehhanismiks, mille kaudu ruumilist eraldatust saavutatakse, on vastavalt murdumisnurga või difraktsiooninurga sõltuvus lainepikkusest (joon. 12.1) või interferentsimaksimumile vastava lainepikkuse sõltuvus kiirte levikusuunast. Pilu või positsioonitundliku detektoriga saab siis monokromaatsed komponendid üksteisest lahutada ja nende intensiivsust sõltumatult registreerida. *Üldotstarbelised spektraalriistad* (st sellised spektraalseadmed, mille lahutusvõime on keskpärane, kuid mis katavad see-eest avara spektraaldiapasooni) põhinevad prisma või difraktsioonvõre kasutamisel, interferomeetrilised seadmed (Fabri-Perot etalon, Lummer-Gehrcke plaat) leiavad rakendust suure spektraallahutusega mõõtmistes (spektri peenstruktuuri uurimine jms). On võimalik realiseerida ka teisel põhimõttel töötavaid spektraalriistu, kus mõõdetakse korruga kiirguse intensiivsust kogu spektri ulatuses, kuid kiirguses sisalduvaid spektraalkomponente moduleeritakse lainepikkusest sõltuva sagedusega. Saadud mõõtmistulemusest spektraalkoostise leidmine toimub seejärel juba signaalitöötuse vahenditega. Tuntuimaks sellisel põhimõttel

töötavaks seadmeks on Fourier' spektromeeter, mis on väga levinud töövahend infrapunases diapsoonis.



Joonis 12.1: Prisma ja difraktsioonvõre kui disperseerivad elemendid.

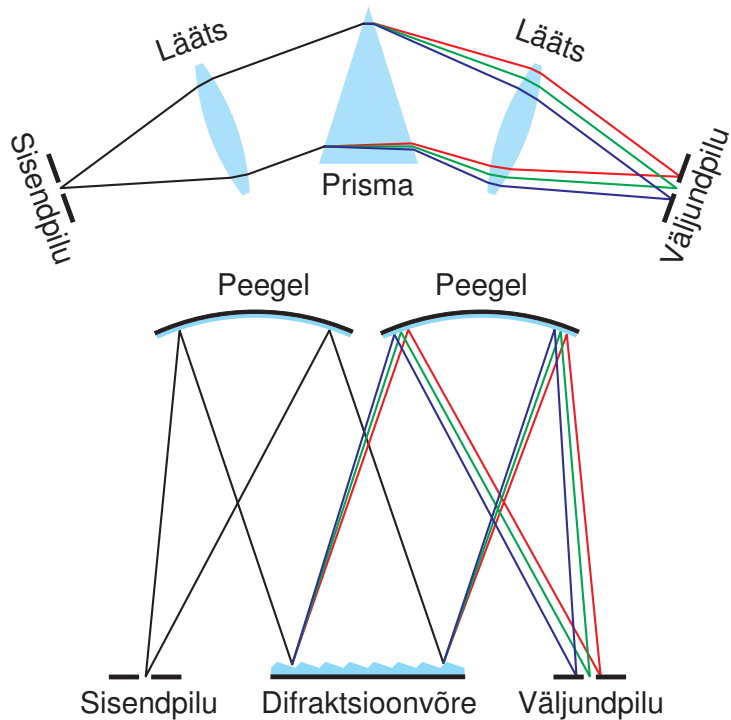
Paljude spektraalriistade aluseks on *monokromaator*, mille otsene ülesanne on valgusallika kiirgusest kitsa spektraalintervalli väljaeraldamine. Monokromaator käitub seega nagu väga kitsas *ribapääsfilter*, kusjuures selle läbipääsuriba spektraalne asukoht ja laius on timmitavad. Kombineerides prisma või difraktsioonvõre koondavate optiliste elementidega (läätсед või nõguspeeglid), on võimalik ehitada mitmeid optilisi skeeme monokromaatori funk-

sionaalsuse realiseerimiseks. Kõige lihtsamini mõistetavad lahendused on toodud joonisel 12.2. Kiirgusallikast pärinev (valge) kiirgus suunatakse monokromaatorisse läbi kitsa pilu (sisendpilu), mis asetseb kollimeeriva optilise elemendi (sisendobjektiivi) fookuses. Valgustatud pilu iga punkt on kui punktvalgusallikas, millest kollimeeriv element tekitab paralleelse kiirtekimbu. Viimane suunatakse edasi disperseerivale elemendile, mis murrab/peegeldab erineva lainepikkusega komponente erinevalt. Edasi langeb kiirgus fookuseerivale elemendile (väljundobjektiivile), mis koondab kollimeeritud kiirguse väljundpilu tasandisse. Kuid erineva lainepikkusega komponendid (mis peale prisma/võre levivad erinevas suunas) fookuseeritakse erinevatesse punktidesse. Tavaliselt kollimeeriv ja fookuseeriv element on identsete fookuskaugustega, mis tähendab et sisendpilu valgustatud osast tekib üks-ühele suurendusega kujutis väljundpilu tasandisse. Seega me näeme, et spektraalse läbilaskeriba laius sõltub sarnasel viisil nii sisend- kui ka väljundpilu laiusest. Pilu laiuseid saab reguleerida vastavalt vajadusele (spektraallahutus, valguse hulk). Disperseeriva elemendi pööramise teel saab valida tsentraalset lainepikkust.

Spektroskoobi puhul jälgitakse väljundpilu tasandisse moodustuvat spektrit palja silmaga läbi okulaari (väljundpilu on kõrvaldatud). Spektroskoopi saab seega kasutada ainult nähtavas diapsoonis. Seadmel on olemas skaala spektrijoonte lainepikkuste määramiseks.

Spektromeeter on üldnimetus spektraalriistade kohta, kus kiirguse intensiivsust mõõdetakse mõnesuguse detektoriga (mitte silmaga). *Ühekanalilise* spektromeetri korral mõõdetakse kiirguse intensiivsust korruga ühel lainepikkusel, spektraaljaotuse saamiseks tuleb aga viimast skaneerida (st sammhaaval pöörata disperseerivat elementi). Selline riist koosneb monokromaatorist, mille väljundpilu taha on paigutatud fotoelektronkordisti, fotodiod vms punkt-detektor. *Mitmekanalilise* spektromeetri (e. *spektrograafi*) puhul on väljundpilu kõrvaldatud ning asendatud fotodiodide rivi või CCD sensoriga (varasemal ajal ka fotoplaadiga), nii et kogu spekter registreeritakse ühekorraga. Neid variante demonstreerib põhimõtteliselt joonis 2.14, kus lihtsuse huvides on läätсед ära jäetud.

Kombineerides valgusallikaid, monokromaatoreid ja detektoreid, on võimalik realiseerida rida konkreetsema otstarbega spektraalmõõteseadmeid. *Spekt-*



Joonis 12.2: Prisma või difraktsioonvõre disperseeriva elemendina kasutava monokromaatori kõige lihtsamad optilised skeemid.

rofotomeeter võimaldab mõõta läbilaskvus- ja peegeldusspektreid. Spektrofotomeetri tööprintsibiiga sai tutvutud juba jaotises 4.6 (joon. 4.7). Tüüpilise üldotstarbelise spektrofotomeetri põhikomponentideks on ulatusliku pideva spektriga valgusallikas, monokromaator ja detektor. Kogu spektraaldiapasoni katmiseks alates sügavast ultravioletist (200 nm) kuni infrapunasele (3000 nm) on spektrofotomeetrite korral kõige ökonoomsemaks lahenduseks osutunud halogeenlambi ja deuteriumlambi kombinatsioon (joon. 10.4). Detektorina kasutatakse fotoelektronkordistit (nähtav ning UV diapason) ning fotojuhtivusrakku (infrapunapiirkond). Monokromatiseeritud kiirgus suunatakse läbi katseobjekti (või peale peegeldumist selle pinnalt) detektorisse. Spektri saamiseks tuleb teostada kaks mõõtmist: ühel juhul uuritava objektiga, teisel juhul (tuntud) võrdlusobjektiga (nt kalibreeritud peegel,

tühi küvett, alusklaas vms). Sel viisil saadud kahe signaali suhe annab uuritava ainekihi läbilaskvus- või peegelduskoeffitsiendi väärtuse sõltuvana lainepikkusest.

Joonisel 4.7a kujutatud skeem kirjeldab lihtsaimat, **ühekiirelist** spektrofotomeetrit andes hästi edasi seadme füüsikalise tööprintsibi. Praktilised spektrofotomeetrid on enamasti **kahekiirelised**, st monokromatiseeritud kiirgus suunatakse mõõtmise ajal vaheldumisi kahte erinevasse trakti ja tuuakse seejärel sama detektori peale uuesti kokku. Selline lahendus võimaldab mõnevõrra mugavamalt ja produktiivsemalt teostada võrdlusmõõtmisi ja võtab automaatselt arvesse lambi intensiivsuse ja detektori koste muutused ja fluktuatsioonid (nt puudub vajadus iga kord seadme kostet uuesti kalibreerida).

Kuigi joonisel 4.7b kujutatud printsibil (detektorite rivi kasutamisel) oleks võimalik realiseerida hästi kiire spektrofotomeeter (skaneerimise vajadus puudub), on üldotstarbelise (st suure spektraallahutuse ja avara spektraaldiapasoniga) seadme valmistamine sellisel printsibil märksa kallim, seetõttu sellist skeemi kasutatakse vaid spetsiifilisteks vajadusteks.

Spektrofluorimeeter on kompleksne seade luminesentsi kiirgus- ja ergastusspektrite mõõtmiseks. Selline süsteem hõlmab tavaliselt kahte spektraalseadet — ergastuse monokromaatorit ja kiirguse monokromaatorit. Esimene tegeleb ergastava valgusallika kiirguse monokromatiseerimisega ja teine katseobjektilt lähtuva luminesentskiirguse disperseerimisega. Universaalse polükromaatse kiirguse allikana kasutatakse spektrofluorimeetrites enamasti võimast ksenoonlambi, kuna selle kiirguse intensiivsus (eriti sinises ja UV piirkonnas, mis on olulised luminesentsi ergastamise seisukohalt) on märksa suurem kui halogeen- või isegi deuteriumlambi korral (lisaks on tegemist üsna heas lähenduses punktvalgusallikaga).

12.2 Spektraalriista põhikarakteristikud

Joonisel 12.2 kujutatud spektraalseadmete põhiolemus seisneb erinevate lainepikkustega kiirguskomponentide ruumilises eraldamises ehk disperseerimises. Sobilik kvantitatiivne karakteristik selle võimekuse iseloomustamiseks on **lineaarne dispersioon** D_l , mis näitab seda, mitme millimeetri kaugusele

üksteisest on väljundobjektiiv fokaaltasandis fokuseeritud kiired, mille lainepikkused erinevad 1 nm võrra. Matemaatiliselt: $D_l = \Delta x / \Delta \lambda$, kus Δx on ruumikoordinaadi muutus, mis vastab lainepikkuse muutusele $\Delta \lambda$. Praktikas on siiski levinud *lineaarne pöörd-dispersioon* $1/D_l$, mida väljendatakse ühikutes nm/mm. Niisiis monokromaat, mille lineaarne pöörd-dispersioon on $1/D_l$ ja mille pilu laiuks 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.

Uurime, kuidas D_l on seotud spektraalriista ehitusega. Ilmselt D_l sõltub disperseeriva elemendi disperseerimisvõimest ja väljundobjektiiv fookuskaugusest. Disperseerivat elementi võib iseloomustada *nurkdispersiooniga* $D_\beta = \Delta \beta / \Delta \lambda$, kus $\Delta \beta$ on murdunud/difrageerunud kiire suunamuutus, mis vastab lainepikkuse muutusele $\Delta \lambda$. Kui väljundobjektiiv 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 kompenseerida parema disperseeriva elemendi kasutamisega). Seetõttu on sageli levinud spektraalseadme headuse iseloomustamine fookuskauguse f spetsifitseerimise teel. Suurtel statsionaarsetel seadmetel on f ühe meetri suurusjärgus, väikestel ülímobiilsetel seadmetel alla 5 cm.

Dispersiooniga otseselt seotud teine oluline spektraalseadme karakteristik on *lahutusvõime*, mis näitab seda, kui võrd lähedaste lainepikkustega λ , $\lambda + \delta \lambda$ spektrijooned on üksteisest veel eristatavad (sageli antakse see suhtena $R = \lambda / \delta \lambda$). Selliste spektrijoonte kujutised, mille lainepikkused erinevad üksteisest vähem kui $\delta \lambda$, sulanduvad väljundobjektiiv fokaaltasandis praktiliselt ühte ja muutuvad eristamatuks. Nagu eelnevast analüüsist järeldub, 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 *aparaat-funktsiooni* mõistet. See on defineeritud kui spektraaljaotus, mida spektraalriist registreerib, kui sisendpilu valgustatakse ideaalselt monokromaatse val-

gusega. Kui näiteks spektraalriista üks piludest on väga lai (suurusel s), siis monokromaatse kiirguse (nt laserikiirguse) spektri mõõtmise tulemuseks on kastikujuline kõver, mis on tsentreeritud tegelikul lainepikkusel λ_0 ja mille laius on $(1/D_l)s$. Kui mõlemad pilud on ühtemoodi laiad, moodustub spektri mõõtmisel sisendpilu kujutise kombinatsioon (sidum) välindpiluga, mis annab kolmnurkse kujuga spektri. Normaalse suurusega (kitsaste) pilude kasutamisel on aparaatfunktsioon enamasti kitsas kellukesekujuline kõver. Ideaalse spektraalriista puhul oleks aparaatfunktsioon lõpmata kitsas piik (delta-funktsioon) tegelikul lainepikkusel λ_0 .

Lisaks spektraallahutusele karakteriseerib aparaatfunktsioon põhimõtteliselt ka *hajuskiirguse* tugevust. Mistahes optilises seadmes valgus on ette nähtud liikuma vaid trajektoiril, mille määravad optilised elemendid (peeglid, läätsed, difraktsioovõre jne). Kuid osa valgust kaldub kõrvale sellest trajektooriga tãnu difraktsioonile, siseneva valguskimbu ülemäärasele nurklaiusele, peegeldustele murdvatel pindadel jne. Selle tõttu tehakse optiliste seadmete sisesemised seinad võimalikult tumedad et hajunud kiirgust summutada. Väike osa hajunud valgust jõuab lõpuks ikkagi aparaadi väljundavani. Seetõttu spektromeetrit monokromaatse kiirgusega valgustades registreeritakse nõrka kiirgust ka kõigil neil lainepikkustel λ , mis on oluliselt erinevad kiirguse tegelikust lainepikkusest λ_0 . Teisisõnu, aparaatfunktsiooni väärtus ei lähene päris nullile isegi juhul kui erinevus $\lambda - \lambda_0$ saab väga suureks. See jääkväärtus võib olla umbes tuhandik aparaatfunktsiooni maksimumväärtusest. Hajuskiirgus võib vähendada dünaamilist diapasooni spektrite registreerimisel, sest spektri selles osas, kus 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 monokromaatrite abil või siis spektri intensiivseima osa eelneva väljafiltreerimise teel.

Eeldades, et aparaatfunktsiooni kuju ei sõltu λ_0 -st, tähistame selle $a(\lambda - \lambda_0)$. Niisiis $a(\lambda - \lambda_0)$ näitab seda, kui suure panuse annab kiirgus lainepikkusega λ_0 mõõdetavasse signaali lainepikkusel λ . 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 mõõdetavasse signaali lainepikkusel λ panuse $a(\lambda - \lambda_0) \Phi(\lambda_0) \Delta \lambda_0$. Summeerides üle kõikide tegelike

lainepikkuste, saame:

$$\Phi'(\lambda) = \int_0^{\infty} a(\lambda - \lambda_0)\Phi(\lambda_0)d\lambda_0. \quad (12.1)$$

Seega aparaatfunktsioon määrab täpse seose 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' analüüsi abil) valem 12.1 inverteerida juhul kui $\Phi'(\lambda)$ ja $a(\lambda - \lambda_0)$ on väga täpselt (ilma vigadeta ja väga hea signaal-müra suhtega) registreeritud. 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 võrdetegurit kiirgava objekti heleduse ja detektori pinnal tekkiva kiirgustiheduse vahel. On ilmne, et valgusjõudu mõjutab esiteks sisendpilu laius: mida laiemaks pilu teha, seda rohkem pääseb sellest valgust läbi.³¹ Teiseks, valgusjõud on seda suurem, mida suurema nurga all võivad valguskiired aparaati siseneda. Valguse maksimaalne sisenemisnurk on määratud ilmselt kolimeeriva elemendi diameetri ja fookuskauguse suhtega. Selle pöördväärtust nimetatakse seadme *apertuurarvuks*. Selle väärtus on tüüpiliselt umbes 4 (tähistatakse tavaliselt $F/4$). Eelnevalt 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 tulemu-

³¹ Monokromaatori-tüüpi seadmete korral muudetakse tavaliselt ühtviisi nii sisend- kui ka väljundpilu laiust; sel juhul detektorisse jõudva kiirguse intensiivsus kasvab proportsiooniliselt pilu laiuse ruuduga.

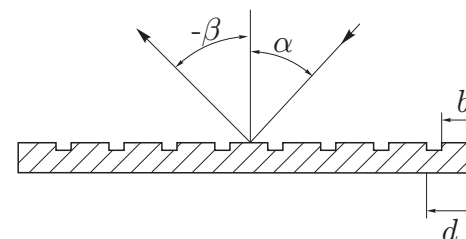
seni väheneb ka valgusjõud kuna vähem valgust pääseb piludest läbi.

ÜLESANNE 26. 1) Avaldage prisma nurkdispersioon lainepikkuse λ ümbruses, kui prisma murdev nurk $\varphi \ll 1$ ja valgus levib prisma sees ligikaudu paralleelselt prisma alusega. Prisma murdumisnäitaja $n(\lambda)$ on teadaolev funktsioon lainepikkusest. 2) Hinnake sellise prismaga saavutatavat maksimaalset lahutusvõimet, kui valgusvihi laius on b . (On teada, et apertuurilaiusega b tekkival difraktsioonipildil tsentraalse maksimumi nurklaius on ligikaudu λ/b .)

12.3 Difraktsioonvõre spektraalseadmes

Üldotstarbelistes spektraalseadmetes, mis katavad nähtava, lähi-UV ja lähi-infrapunase piirkonna, kasutakse dispergeeriva elemendina prismat või difraktsioonvõre. Viimane on eelistatud, kuna võimaldab saavutada suuremat spektraallahutust ja ühtlast dispersiooni kõigil lainepikkustel. Samas on difraktsioonvõrel ka mitmeid puudusi võrreldes prismaga: väiksem efektiivsus (prismal ligi 100%), suur polarisatsioonitundlikkus ja erinevate difraktsioonijärkude kattumine.

Difraktsioonvõre baasil spektraalriistades kasutatakse kõige sagedamini nn Czerny-Turneri optilist skeemi, mida sai vaadeldud juba eespool (joon. 12.2). Tegemist pole siiski ainuvõimaliku lahendusega. On võimalik sisend- ja väljundobjektiivid asendada ühe suure nõguspeegli (nn Fastie-Eberti skeem) või kasutada ühte nõguspeeglit mõlemaks otstarbeks, suunates diffrageerunud valguse esialgset teed pidi tagasi (Littrow skeem). Et ajada läbi veelgi vähesemate optiliste elementidega, saab difraktsioonvõre kanda vajadusel ka nõguspeegli pinnale.



Joonis 12.3: Lihtsaima peegeldifraktsioonvõre ehitus.

Lihtsaim difraktsioonvõre on kujutatud joonisel 12.3. Klaasplaadile on kantud ühtlase sammu d järel hästi peegeldavast metallist paralleelsed triibud. Samm d on peamine difraktsioonvõre iseloomustav karakteristik. Praktiliselt väljendatakse seda joonte arvuga millimeetri kohta ($1/d$). Tüüpiliselt kasutatakse võresid, millel on 150, 300, 600, 1200, 1800 või 2400 joont/mm.

Langevu difraktsioonvõrele paralleelne monokromaatne (lainepikkus λ) valguskiirte kimp langemisnurgaga α . Tekkiva difraktsioonpildi (st hajunud kiirguse intensiivsuse suunasõltuvuse) määramine on üks laineoptika mudelülesanne (vastus on toodud lisas I). Joonisel 12.4 on näitena toodud difraktsioonipilt teatud parameetrite korral (töötavate triipude koguarv N on võetud väike selleks, et välja tuua difraktsioonpildi struktuuri, reaalsel 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 käiguvähe on täpselt täisarv lainepikkusi:

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda,$$

kus $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. On selge, et peamaksimumi suund β sõltub lainepikkusest. Peamaksimumid võib ajada ka hästi teravaks kui N on suur. See lubabki kasutada difraktsioonvõre dispergeeriva elemendina.

Lisas I on arvatatud difraktsioonvõre kui dispergeeriva elemendi karakteristikud. Difraktsioonvõre nurkdispersioon (m -ndas peamaksimumis) on

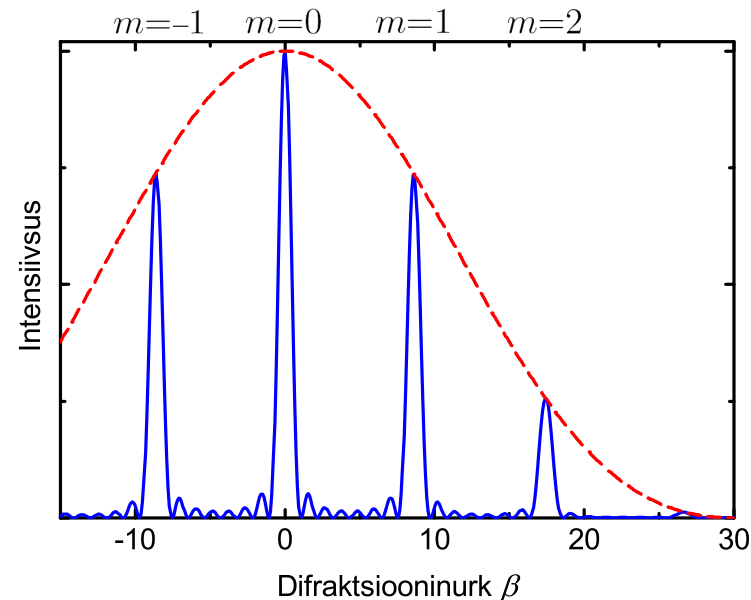
$$D_\beta = \frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = \frac{m}{d \cos \beta}.$$

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.

Difraktsioonvõre lahutusvõime sõltub põhiliselt töötavate triipude arvust N (määratud võrele langeva valgusviha laiusega):

$$\delta \lambda = \frac{\lambda}{mN}. \quad (12.2)$$

Seega maksimaalse lahutusvõime taotlemisel tuleb jälgida, et võrele langev valgusvihk kataks märkimisväärse osa võre apertuurist.



Joonis 12.4: Difraktsioonvõrelt hajunud monokromaatse kiirguse intensiivsuse jaotus suundade järgi ($b = 0,3d$; $N = 8$; $\lambda = 0,15d$; $\alpha = 0^\circ$). Punktiriiga on kujutatud mähisjoont, mis ühendab peamaksimume.

Avaldisega 12.2 määratud lahutusvõime saavutatakse juhul kui sisendpilu oleks äärmiselt kitsas. See tähendaks, et ka spektraalriista valgusjõud oleks väga väike (valgust on raske aparaati 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 korrutisega.

Suunates võrespektromeetrisse küllalt ulatusliku spektriga kiirguse, võib tekkida *järkude kattumise* probleem (joon. 12.1). Oletagem, et võre töötab esimeses järgus. Lainepikkus λ , mis langeb spektromeetri väljundpilule, rahuldab siis tingimust

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = \lambda.$$

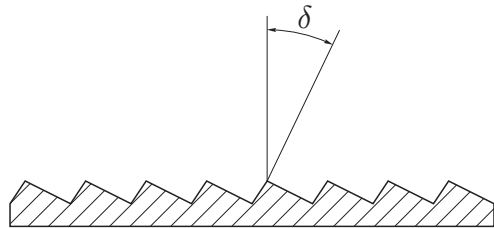
On selge, et samasse suunda difrageeritakse ka lainepikkus $\lambda/2$ teises jär-

gus:

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = 2 \frac{\lambda}{2} = \lambda.$$

Kui me mõeldame näiteks punases spektraalpiirkonnas luminesentsentsi, mida ergastatakse laseriga lainepikkusel 300 nm, siis ilma täiendavaid meetmeid rakendamata näeme spektris lainepikkuse 600 nm ümbruses intensiivset piiki, mis on tingitud hajunud laserikiirguse sattumisest spektraalriista. Selliste efektide vältimiseks tuleb sobivate, nn järgufiltrite abil blokeerida lühilainelise kiirguse pääsemine spektraalriista.

Joonisel 12.3 kujutatud rõhtsete triipudega difraktsioonvõre on spektraalriistade seisukohalt ebaefektiivne, sest enamus kiirgust peegeldub nullindasse järku, kus dispersioon puudub (joon. 12.4). Seetõttu spektraalriistades kasutatakse valdavalt *profileeritud võresid*, kus peegeldavad triibud on teatud nurga δ all kaldu võre tasapinna suhtes nagu kujutatud joonisel 12.5. Nurga δ valikuga saab joonisel 12.4 kujutatud peamaksimumide mähisjoont liigutada nii et põhiosa kiirgusest oleks suunatud nt esimesse või teise järku.



Joonis 12.5: Profileeritud difraktsioonvõre.

Üldotstarbelistes spektraalseadmetes kasutatakse koondava või kollimeeriva elemendina reeglina nõguspeegleid, kuna neil puudub kromaatile abberatsioon ja seetõttu saab spektraalseadet muutumatul kujul (v.a. võre ja detektori vahetamine) rakendada väga avaras spektraaldiapasoonis. Seevastu eriotstarbelistes seadmetes võib olla õigustatud läätsede kasutamine, mille puhul fokuseerimise teravus piiratud spektraalvahemikus töötades on täpsem.

ÜLESANNE 27. Monokromaatoris on difraktsioonvõre joonte tihedusega 600 joont/mm. Nii sisend- kui ka väljundobjektiivi fookuskaugus on 0,6 m. Pilu-

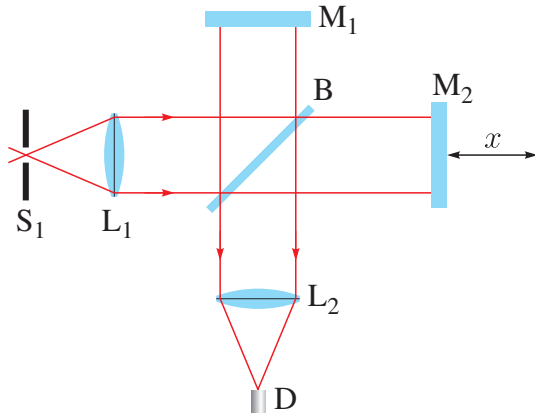
de laius on 0,05 mm. Leidke seadme lineaarne pöörd-dispersioon (nm/mm) ja lahutusvõime (nm) esimeses järgus (selguse huvides loeme $\beta \sim 0^\circ$). Kui suurt lahutusvõimet võiks antud difraktsioonvõre teoreetiliselt saavutada lainepikkuse 500 nm ümbruses kui võrele langeva valgusvihu laius on 80 mm? *Vastus:* 3 nm/mm; 0,15 nm; 0,01 nm.

12.4 Fourier' spektromeeter

Fourier' spektromeeter vastandub oma olemuselt joonisel 12.2 kujutatud traditsioonilistele seadmetele ja selle tööprintsip on lühidalt järgmine. Uuritav kiirgus jaotatakse kahte enam-vähem võrdsesse ossa, tekitatakse nende osade vahel optiline käiguvahe s ja tuuakse seejärel detektori pinnale uuesti kokku. Viimane mõõdab interferentsi tulemusena tekkinud summarset intensiivsust J . Mõõtmisprotsessi tulemiks on *interferogramm* $J(s)$, kus käiguvahe s varieeritakse mõnesuguses vahemikus $0 \dots \Delta$ (või $-\Delta \dots \Delta$). Kiirguse spektraalkoostise leidmine toimub seejärel signaalitöötluse vahenditega, millest tuleb juttu edaspidi.

Kirjeldatud printsip realiseeritakse enamasti Michelsoni interferomeetri baasil (joonis 12.6). Sisendpilu S_1 paikneb läätsel L_1 fookuses. Lääts tekitab kollimeeritud kiirtekimbu, mis jaotatakse kiirejagajaga (poolläbilaskva peegli) B kahte võrdsesse ossa. Pool valgusest suunatakse statsionaarsele peeglile M_1 , teine osa aga peeglile M_2 , mida saab suure täpsusega kontrollitavalt nihutada piki optilist telge. Peegeldunud kiired viiakse sellesama poolläbilaskva peegli abil uuesti kokku ja fokuseeritakse läätsel L_2 detektorile D . Kuna peegli nihe x läbitakse kahekordselt, siis tekib optiline käiguvahe on antud juhul $s = 2x$.

Püüame nüüd leida seose interferogrammi $J(s)$ ja kiirguse spektraalkoostise $\Phi(\bar{\nu})$ vahel (vaadeldaval juhul on mugav kasutada spektraalmuutujana lainearvu $\bar{\nu}$, seda enam et selle kasutamine on valdav infrapunases diapsoonis). Seejuures eeldame, et nii kiirejagaja kui ka detektor on ideaalsed (reaalse olukorra arvestamine tingib lihtsalt spektri läbikorrutamise lainearvust sõltuva koefitsiendiga). Suuname interferomeetrisse esialgu ideaalselt monokromaatse kiirguse sagedusega $\bar{\nu}$ ja intensiivsusega I_0 . Sõltuvalt teki-



Joonis 12.6: Michelsoni interferomeetri skeem.

tatud käiguvahest s on interferents konstruktiivne või destruktivne ja intensiivsus detektori peal varieerub vahemikus 0 kuni I_0 .³² Käiguvahele s vastab faasinihe $2\pi s/\lambda = 2\pi\bar{\nu}s$, seega interferogramm on järgmine:

$$J(s) = \frac{1}{2}I_0 \{1 + \cos(2\pi\bar{\nu}s)\}.$$

Alaliskomponent ei paku spektromeetrilise rakenduse korral huvi (selle olemasolu on paratamatu, kuna intensiivsus on alati mittenegatiivne), seega me vaatleme interferogrammina ainult vahelduvkomponenti:

$$J(s) = \frac{1}{2}I_0 \cos(2\pi\bar{\nu}s). \quad (12.3)$$

Meelevaldse spektriga $\Phi(\bar{\nu})$ kiirguse korral arvestame, et erineva sagedusega monokromaatsed komponendid on intensiivsuse arvutamise seisukohalt üksteisest sõltumatud, seega viimase avaldise saab kergesti üldistada:

$$J(s) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \Phi(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}s) d\bar{\nu}. \quad (12.4)$$

Niisiis $J(s)$ saadakse $\Phi(\bar{\nu})$ -st teatava integraalteisenduse abil. Osutub, et seda võib käsitleda erijuhuna üldisest Fourier' teisendusest tingimusel, et $\Phi(\bar{\nu})$

³²Kui intensiivsus detektori pinnal on väiksem kui I_0 , siis see ei tähenda mitte energia kaotsiminekut, vaid, nagu interferentsi puhul ikka, kiirgusenergia ruumilist ümberjaotumist, ehk siis antud juhul osa interferomeetrilise suunatud kiirgusest peegeldub tagasi.

vaadeldakse paarisfunktsioonina. Arvestades, et ka $J(s)$ on paarisfunktsioon [interferentsi tulemus ei sõltu sellest, mis märgiga on käiguvahe s , seega $J(-s) = J(s)$], saame originaalspektri analoogilise kujuga Fourier' pöördteisenduse abil:

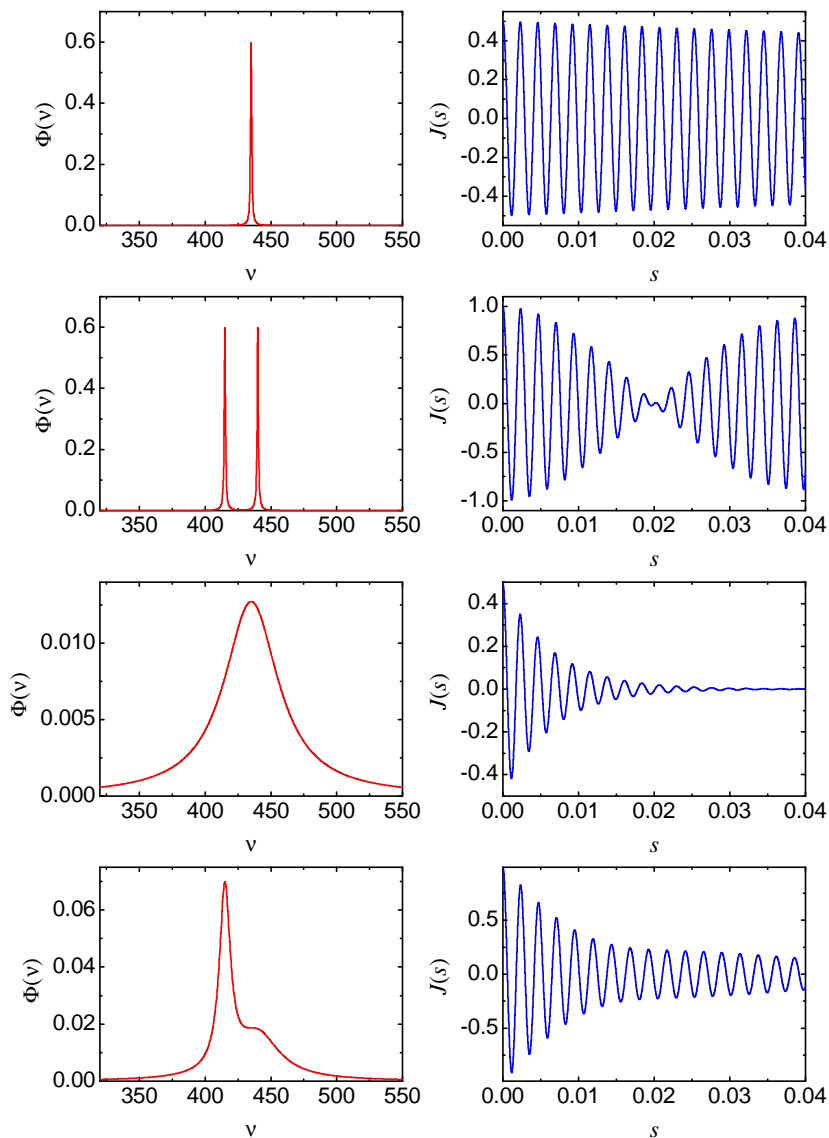
$$\Phi(\bar{\nu}) = 8 \int_0^\infty J(s) \cos(2\pi\bar{\nu}s) ds. \quad (12.5)$$

Joonisel 12.7 on toodud mõningad näited spektraaljaotuse ja vastava interferogrammi vahelkorra. Monokromaatses kiirguses (väga kitsa üksiku spektrirajoone) interferogrammiks on praktiliselt muutumatu amplituudiga siinusvõnkumine, sest sellise kiirguse koherentsipikkus on väga suur. Seevastu pideva (valge) spektriga kiirguse interferogrammis on nullist märgatavalt erinev signaal ainult $s = 0$ ümbruses (kus kõikide lainepikkuste jaoks on interferents konstruktiivne), käiguvahe suurendamisel kahaneb intensiivsus kiiresti nullile.

Edasi uurime, kuidas sellise spektromeetri omadused sõltuvad kahest tehnilisest piirangust — käiguvahe lõplikust varieerimisulatuselt Δ ja lõplikult diskreetimissammust δ . Olgu käiguvahe muutmisvahemik $0 \dots \Delta$ ja mõõdame sellise spektromeetriga monokromaatset kiirgust sagedusega $\bar{\nu}_0$. Interferogramm on sel juhul antud valemiga 12.3 (kus $\nu = \bar{\nu}_0$), kuid see on teada ainult käiguvahe muutumise vahemikus $s = 0 \dots \Delta$. Seega arvutuslik spektraaljaotus

$$\begin{aligned} \Phi(\bar{\nu}) &= 8 \int_0^\Delta J(s) \cos(2\pi\bar{\nu}s) ds \\ &= 4I_0 \int_0^\Delta \cos(2\pi\bar{\nu}_0s) \cos(2\pi\bar{\nu}s) ds \\ &= 2I_0 \int_0^\Delta \{\cos[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)s] + \cos[2\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)s]\} ds \\ &= 2I_0 \frac{\sin[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)\Delta]}{2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)} + 2I_0 \frac{\sin[2\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)\Delta]}{2\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0)} \\ &\approx I_0 \frac{\sin[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)\Delta]}{\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)}. \end{aligned}$$

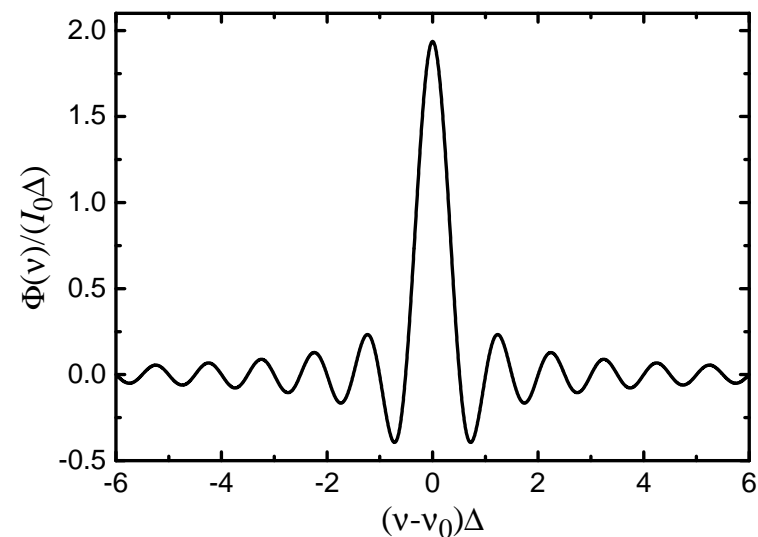
($\bar{\nu} \approx \bar{\nu}_0$ korral võib teise liikme arvestamata jätta.) Ideaalis oodatava delta-funktsiooni asemel saime joonisel 12.8 kujutatud kõvera (nn sinc-funktsioon).



Joonis 12.7: Mõningate spektrite interferogrammid. Kõik individuaalsed spektrijooned on võetud Lorentzi kontuuriga.

$\Delta \rightarrow \infty$ korral läheneb see tõepoolest delta-funktsioonile. Saadud kõverat võib vaadelda Fourier' spektromeetri aparaadifunktsioonina. Keskse piigi (peamaksimumi) laius on ligikaudu $\delta\bar{\nu} = 0,60/\Delta$. Seda võibki nimetada Fourier' spektromeetri lahutusvõimeks.

Kahjuks iseloomustab sinc-funktsiooni suhteliselt tugevate kõrvalmaksimumide olemasolu, mis võivad mõningail juhtudel häirida tõepärase spektraaljaotuse mõõtmist (juhtumisi võib just sellise kõrvalmaksimumi kohal paikneda mõni nõrk kitsas spektrijoon). Aparaadifunktsiooni kuju on võimalik parendada (seda küll lahutusvõime arvelt) korrutades interferogrammi mõnesuguse kaalufunktsiooniga $W(s)$, mille tulemusena interferogrammi erinevaid osi võetakse arvesse erineva kaaluga. $W(s)$ on enamasti sellise kujuga, et $s = 0$ korral $W = 1$ ja $s = \Delta$ juures saab nulliks. Üheks lihtsaimaks näiteks võiks olla kolmnurkne kaalufunktsioon $W(s) = 1 - |s|/\Delta$.



Joonis 12.8: Monokromaatse kiirguse mõõtmise tulemus Fourier' spektromeetriga.

Teine probleem peegli piiratud liikumisulatuse kõrval on lõplik diskreetimisagedus: interferogrammi lugemeid võetakse lõpliku sammuga δ , st s -i väärtustel $m\delta$, kus $m = 0, 1, 2, \dots$. Järelikult valemis 12.5 integraal asendub sum-

maga:

$$\Phi(\bar{\nu}) = 8\delta \sum_m J(m\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}m\delta) \quad (12.6)$$

Valem 12.6 võib anda ekslikke tulemusi, kui δ on liiga suur. Nimelt, valem 12.6 annab identsed tulemused sageduste $l/2\delta \pm \nu$ jaoks, kus $l = 1, 2, \dots$. Järelikult tulemus on üheselt määratud vaid piirkonnas $0 \leq \bar{\nu} < 1/2\delta$, mistõttu δ tuleks valida nii väike, et $1/2\delta$ oleks suurem kui on kõrgeim sageduskomponent analüüsitava kiirguses.

Viimaks tuleb arvestada ka asjaoluga, et interferomeetrisse sisenev kiirtekimp saab olla ideaalselt kollimeeritud ainult punktallika (st lõpmata kitsa siendpilu) korral. Sel juhul oleks aga seadme valgusjõud kaduvväike. Analüüs näitab, et kiirtekimbu hajumisest tingituna väheneb seadme lahutusvõime, kusjuures $\bar{\nu}/\Delta\bar{\nu} = \alpha^2$, kus α on kiirtekimbu maksimaalne hajumisnurk. Sellest järeldub, et lahutusvõime ja valgusjõud on jällegi vastandlikud eesmärgid, kuigi Fourier' spektromeetri valgusjõud on sama lahutusvõime juures siiski märksa parem kui klassikalisel spektraalseadmel.

13 KIIRGUSE VASTUVÕTJAD

13.1 Detektorite liigitus

Optilises diapasoonis kasutatavad kiirguse vastuvõtjad ehk kiirgusdetektorid ehk fotodetektorid võib liigitada järgmistesse kategooriatesse:

- *Termilistes detektorites* toimub materjali soojenemine neeldunud kiirgusenergia arvel ning mõõdetakse tekkinud temperatuurimuutust. Viimane on proportsionaalne neeldunud kiirguse võimsusega. Tuntuimad termilised detektorid on bolomeeter, termopaar ja püroelektriline detektor. Termiliste detektorite kasutamine on kõige otstarbekam infrapunas piirkonnas, kus footonite energia pole piisav elektronergastuste tekitamiseks küll aga kristallvõre võnkumiste ergastamiseks. Sageli kasutatakse neid siiski ka ülejäänud optilises diapasoonis intensiivsema kiir-

guse registreerimiseks (nt laserikiire võimsuse mõõtmiseks jms). Termiliste detektorite tugevaks küljeks on lai spektraalne tööpiirkond (puudub spetsiifiline sõltuvus lainepikkusest) 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 võimsust. Kas footoneid ka reaalselt ühekaupa registreerida õnnestub, sõltub juba detektori tundlikkusest. Selliseid detektoreid 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 (fotodiod, fototakisti, CCD) on pooljuhtseadised, kus footonite neeldumise tulemusena genereeritakse vabu laengukandjaid (elektronid, augud). 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 võib tugevasti sõltuda lainepikkusest ja spektraalne tööpiirkond olla võrdlemisi kitsas.

- *Fotokeemilistel protsessidel* põhinevad detektorid: fotoplaad, silm.

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 (fotoelektronkordisti, laviinfotodiod jms) saavutamaks ühe footoni signaali tundlikkust.

Detektoreid, mis võimaldavad mingi täpsusega määrata punkti, kus kiirgus langeb detektori pinnale, nimetatakse *koordinaaditundlikeks*. Sellisteks detektoriteks on fotoplaat, fotodiodide rivi ja CCD maatriks.

13.2 Detektorite põhilised karakteristikud

Fotodetektor konverteerib valguse intensiivsuse mingiks lihtsasti mõõdetavaks (enamasti elektriliseks) väljundsignaaliks (voolutugevus, pinge vms). Põhimõtteliselt piisab kui valguse tugevuse ja detektori väljundsignaali vahel eksisteerib ühene vastavus. Seda vastavust väljendab *ülekandefunktsioon*. Siiski, enamike detektorite korral on ülekandefunktsioon teatavas valguse intensiivsuste vahemikus lineaarne. Sel juhul saab detektorit iseloomustada *koste* e. *tundlikkusega*, mis väljendab detektori väljundsignaali muutust, mis vastab valguse intensiivsuse ühikulisele muutusele. Näiteks fotodiodi puhul võib seda väljendada ühikutes A/W, termopaari puhul ühikutes V/W jne. Fotoelektriliste detektorite puhul võib kasutada ka *kvantsaagise* mõistet, mis väljendab tõenäosust, et pealelangev foton tekitab fotoelektroni, mis annab panuse detektori väljundsignaali. Fotoelektrilise, ilma võimendita detektori maksimaalne teoreetiline tundlikkus on üks elektron valguskvandi kohta ($e/h\nu$) ehk nähtavas piirkonnas $\sim 0,4$ A/W.

Fotodetektoritundlikkus sõltub üldiselt lainepikkusest määrates *spektraalse diapasooni*, kus antud detektorit on mõistlik rakendada. Kui termilised detektorid on võrdlemisi tuimad kiirguse lainepikkuse suhtes, siis fotoelektrilistel detektoritel võib see sõltuvus olla väga spetsiifiline. Näited tüüpilise fotoelektrilise detektori tundlikkusest on toodud joonisel 13.1.

Mõned fotodetektorid annavad nullist erinevat keskmist signaali (*pimesignaali*) isegi juhul kui valguse intensiivsus on null. Pimesignaali mõju on võimalik osaliselt elimineerida mahalahutamise teel. Siiski, kõikide detektorite väljundsignaalis esineb juhuslik komponent ehk *müra*, seda isegi juhul kui pimesignaali 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. *lävi-*

tundlikkuse, mis väljendab kiirguse vähimat detekteeritavat intensiivsust.

Niisiis detektor suudab valguse intensiivsust registreerida alates omamüraga määratud lävinivoost kuni teatava maksimaalse intensiivsuseni, mis hakkab juba detektorit kahjustama. Seda valguse intensiivsuste vahemikku nimetatakse detektori *dünaamiliseks diapasooni*. Sageli dünaamilise diapasooni ülemine piir samastatakse maksimaalse signaaliga, kus säilib detektori lineaarsus.

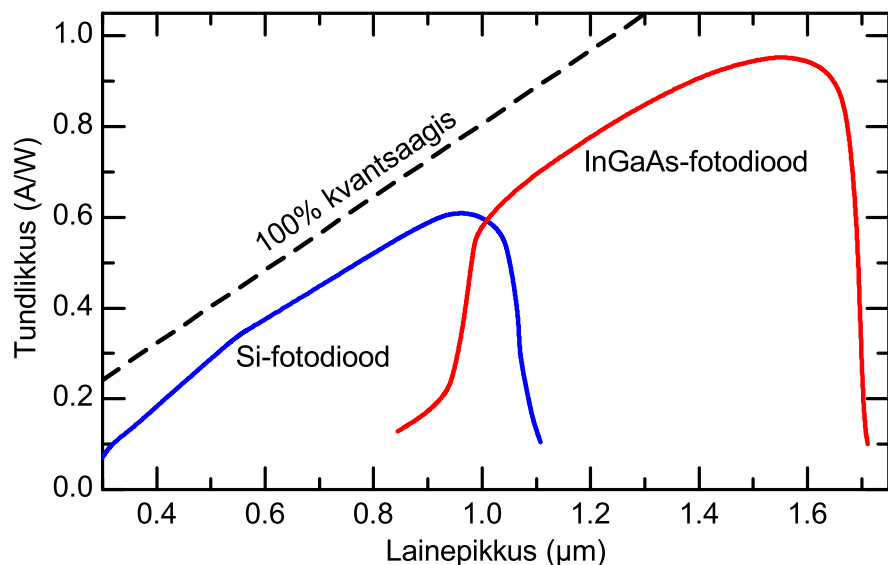
Valguse intensiivsuse muutumisel kulub teatav karakterne ajavahemik selleks, et detektori väljundsignaal jõuaks reageerida. Seda nimetatakse detektori *reaktsioonijaks*. Parimatel fotoelektrilistel detektoritel on see suurusjärgus 0,1 ns. Reaktsiooniaja τ_0 pöördväärtus määrab *piirsageduse* f_0 vastavalt seosele $2\pi f_0 = 1/\tau_0$. Muutused valguse intensiivsuses, mis leiavad aset suurema sagedusega kui f_0 , ei ole praktiliselt detekteeritavad (keskmistuvad välja), sest signaali intensiivsus on "laiali määratud" ajalise aknaga τ_0 . Detektori tundlikkus kui funktsioon valguse intensiivsuse moduleerimise sagedusest määrab detektori *sageduskoste*.

ÜLESANNE 28. Kui suur on fotoelektrilise detektori maksimaalne teoreetiline tundlikkus lainepikkusel 1000 nm? *Vastus*: 0,81 A/W.

13.3 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 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 väärtus vähemalt võrreldav detektori oma-



Joonis 13.1: Levinud fotodiodide tüüpilised tundlikkuse spektraalsõltuvused. Katkendjoonega on märgitud ideaalse fotoelektrilise detektori tundlikkus, mille kvantsaagis on ühtlaselt 100 %.

müra tasemega.

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 pimesignaali D (joon. 13.2). Olgu signaali kogumise aeg Δt . Arvestades, et erinevad müra komponendid on üksteisest sõltumatud, saame SNR jaoks järgmise avaldise:

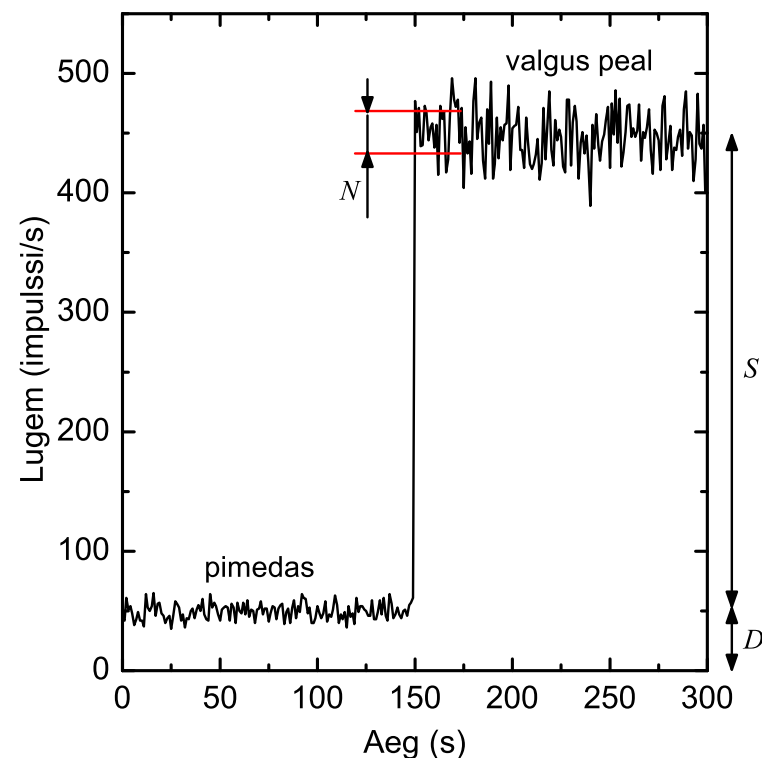
$$\text{SNR} = \frac{S\Delta t}{\sqrt{(S+D)\Delta t}} = \frac{S}{\sqrt{S+D}} \times \sqrt{\Delta t}.$$

Signaal S on seotud valguse intensiivsusega I (footonit/sekundis) läbi detektori kvantsaagise η : $S = \eta I$, 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 suurendada 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.



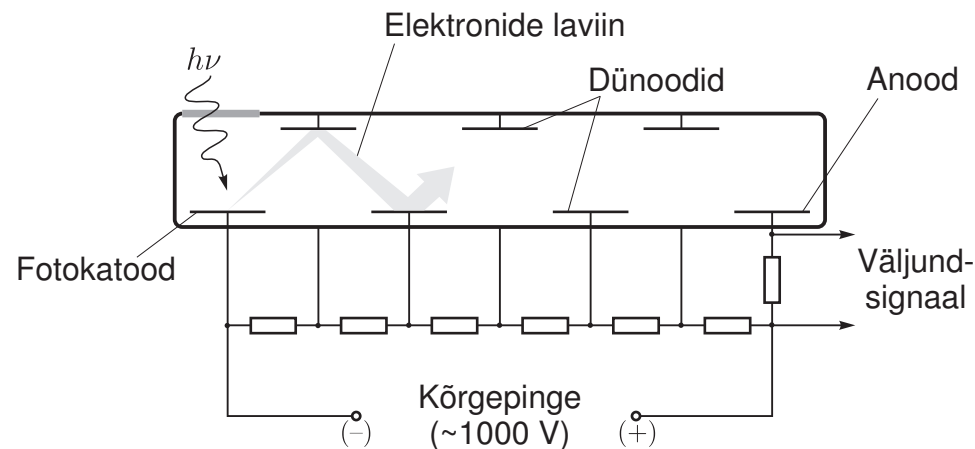
Joonis 13.2: Fotoelektronkordistiga nõrga signaali mõõtmise simulatsioon. S : mõõdetavast valgusest tingitud signaal, D : pimesignaali, N : müra (ruutkeskmise) amplituud.

ÜLESANNE 29. Kui uuritav signaal on blokeeritud, näitab fotonloenduse režiimis töötav detektor signaali tugevuseks 500 impulssi sekundis. Kui nõrka valgussignaali (fotonit sekundis) on võimalik detekteerida kui signaali kogumise aeg on (a) 1 s; (b) 10 s? Detektori kvantsaagis on 30 %.

13.4 Vaakumfotoelement. Fotoelektronkordisti. Mikroanalplaat.

Vaakumfotoelement (VFE) koosneb õhust tühjaks pumbatud hermeetilisest klaaskolvist, mille sisse on paigutatud *fotokatood* ja *anood*. Fotokatoodile langev küllalt suure energiaga valguskvant võib sellest teatud tõenäosusega välja lüüa elektroni: ilmneb *väline fotoefekt*. Katoodile on antud anoodi suhtes negatiivne potentsiaal, nii et elektriväli suunab elektroni anoodile. Kui elektrootodide potentsiaalide vahe on küllalt suur, siis kõik fotoelektronid jõuavad anoodile (küllastusrežiim) ja välisahelas registreeritakse pealelangeva valguse intensiivsusega (fotonite arvuga) võrdelist voolu.

Nõrkade valgussignaali 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 13.3. Lisaks fotokatoodile ja anoodile eksisteerib FEK-is hulk täiendavaid elektroode, *dünoodid*, mis moodustavad *elektronkordisti*. Fotoelektron suunatakse esimesele dünoodile. Elektrootodide vahele on rakendatud kiirendav pinge suurusjärgus 100 V. Sellise potentsiaalide vahe läbimisel saab elektron piisava energia, et dünoodi pinnaga põrkudes lüüa välja mitu sekundaarset elektroni. Viimaseid kiirendatakse elektriväljas kuni nad põrkuvad järgmise dünoodiga jne. Sel viisil tekib elektronide laviinpaljunemine. Anoodil saadakse iga fotoelektroni kohta vooluimpulss, milles elektronide arv on δ^N , kus N on dünoodide arv ja δ on iga primaarelektroni 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 $\lesssim 10^7$ fotonit/s,

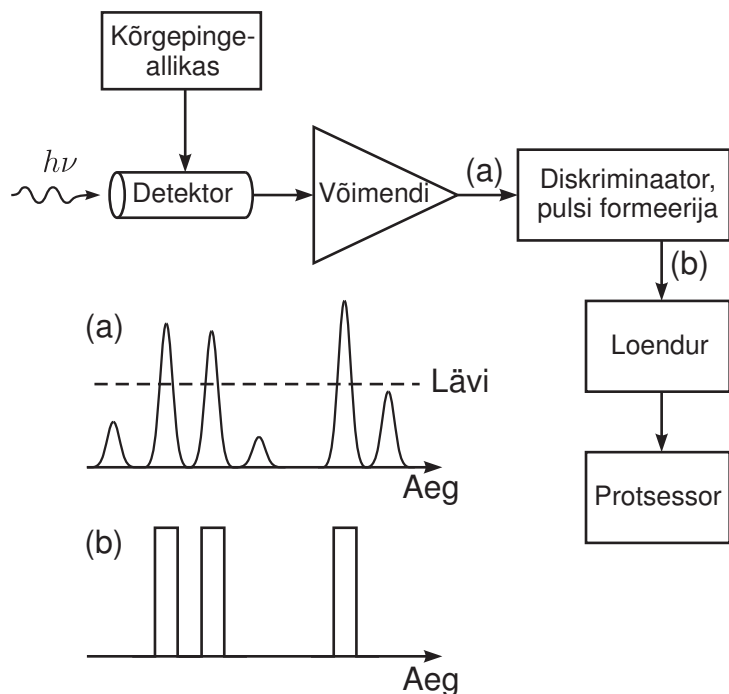


Joonis 13.3: Fotoelektronkordisti põhimõtteskeem. Fotokatoodi, anoodi ja dünoodide kuju ja paigutus reaalses elektronkordistis on märksa keerulisem ja sõltub kordisti tüübist.

on võimalik neid vooluimpulsse üksteisest eristada ja seeläbi detekteerida üksikuid fotoniteid. Selline *fotonloenduse* režiim, kus detektori väljundisse ühendatud elektroonika loendab fotoelektronide üksikuid vooluimpulsse, ongi kõige levinum FEK-i kasutamisel nõrkade signaalide registreerimiseks.

Valguse puudumisel on siiski võimalik, et katoodil või dünoodidel genereeritakse elektroniid soojuslike fluktuatsioonide mõjul. Kui elektron tekib dünoodil, siis ta läbib ainult osa võimendustest ja tekitab väljundis suhteliselt nõrga impulsi. Fotokatoodilt alguse saanud impulsside väljaselekteerimiseks kasutatakse *diskriminaatorit*, mis laseb loendurisse vaid teatud lävinivoost kõrge- ma amplituudiga impulsid (joon. 13.4). Pimesignaali saab veelgi alandada fotokatoodi jahutamise ja selle pindala vähendamise teel (kuni paar fotonit/s). Punases ning infrapunases 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 *voolurežiimis*. Sel juhul üksikutest fotonitest tingitud impulsse ei eraldata, vaid mõõdetakse lihtsalt keskmist voolutugevust anoodil. Voolurežiimis kasutatavad FEK-id on enamasti suurema fotokatoodiga ja lubavad suuremaid



Joonis 13.4: Footonloenduse skeem.

voolutugevusi kuid on ka vastavalt suurema pimesignaali.

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 voolurežiimis on see määratud fotoelektroni vooluimpulsi kestusega (mõned ns), siis footonloenduse korral on see kümneid kordi väiksem olles määratud täpsusega, millega on voi-

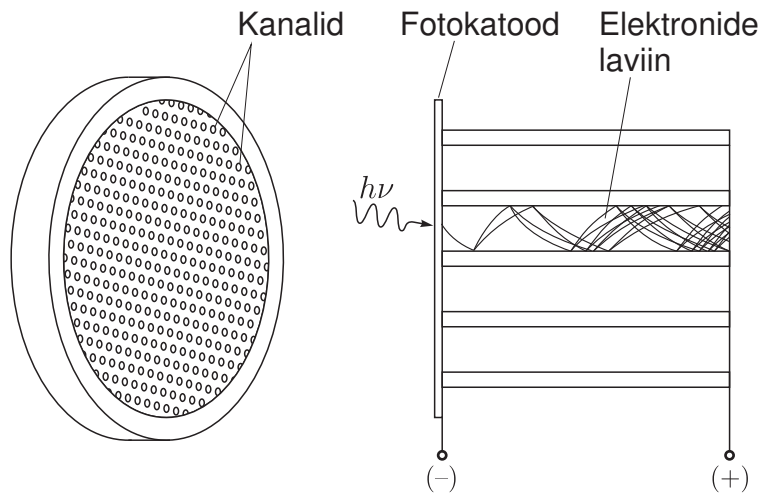
Materjal	λ_p (nm)	λ_{max}	η_{max}
AgOCs	1100	800	0.4
SbCs ₃	700	440	22
SbNa ₂ KCs	850	420	20
SbKCs	630	400	28
CsTe	340	235	10

Tabel 6: Mõned levinumad fotokatoodi materjalid. λ_p tähistab fotoefekti punapiiri, λ_{max} on lainepikkus, mille juures saavutatakse maksimaalne tundlikkus, ja η_{max} on kvantsaagis (%) lainepikkusel λ_{max} .

malik registreerida vooluimpulsi saabumise ajahetke.

Fotokatoodi materjali valik sõltub spektraaldiapasoonist. Heal fotokatoodi materjalil peab olema: 1) väike elektroni väljumistöö, et fotoefekt toimuks ka nähtavas ja lähedases infrapunases diapsoonis; 2) suur neeldumiskoeffitsient ja väike peegelduskoeffitsient, 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 potentsiaalibarjääri ületamiseks. Selliseid tingimusi rahuldavad valdavalt mitmesugused pooljuhtmaterjalid (tabel 6). Metallid ja dielektrikud ei ole sobilikud, kuna esimestel on kõrge peegelduskoeffitsient, teised on aga nähtavas piirkonnas väikese neelamisvõimega. Suurtel lainepikkustel on kvantsaagis piiratud *fotoefekti punapiiriga*: footoni energia peab ületama elektroni väljumistööd. Lühikeste lainepikkuste 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 jääb FEK-i kvantsaagis tüüpiliselt vahemikku 10–30 %.

FEK-i põhimõttel töötav hilisem leiutus on kujutist võimendav *mikrokanalplaat* (MKP). MKP koosneb peenikeste paralleelsete kanalite (kapillaaride) kimbust (joon. 13.5). Iga kanal funktsioneerib kui elektronkordisti. MKP ette asetatud fotokatood emiteerib valguse toimel elektrone, mis kanali seintega põrkudes tekitavad sekundaarseid elektrone ja algatavad sellega elektronide laviini. Kanalist väljuv elektronide kimp suunatakse luminesseeruvale ekraa-



Joonis 13.5: Mikrokanalplaadi põhimõtteskeem.

nile, mis tekitab sisendsignaali võimendatud kujutise. MKP on ainult võimenduselement, mis ise ei võimalda signaali registreerida. Signaali mõõtmiseks võib MKP taha paigutada CCD maatriksi. Sellisel põhimõttel töötavad CCD kaamerad (*intensified CCD*) on nõrkade signaalide mõõtmisel parema tundlikkusega ja võimaldavad realiseerida aeglahutust, st MKP töötab kui ülikiire elektrooniline katik, mida saab pinge muutmisega avada või sulgeda.

13.5 Fotodiod

Fotodiodi töö põhineb pn-siirdel ja protsess toimib mõneti vastupidiselt sellele, mis toimub valgusdioidis (joon. 10.8). Kui pooljuhile langeva valguskvandi energia ületab keeluvööndi laiust, toimub suure tõenäosusega fotoni neeldumine ja üks elektron valentstsoonist siirdub juhtivustsooni (tekib elektron-auk paar). pn-siirde tugevas elektriväljas erinimelised laengukandjad eralduvad ja tekitavad täiendava voolu läbi välisahela.

Fotodiodi võib tööle lülitada kahes erinevas režiimis. *Fotogalvaanilises* režiimis on fotodiod eelpingestamata. Fotogenerereeritud laengukandjate tõttu sisemine potentsiaalibarjäär pn-siirdel alaneb ja diodi väljundklemmidel tekib

potentsiaalide vahe, st seade muutub elektromotoorjõu allikaks. Selles režiimis käitub fotodiod sisuliselt nagu päikesepatarei. *Fotojuhtivas* režiimis on diodile rakendatud vastupinge. Vastupinge korral läbib pn-siiret teatavasti ainult nõrk küllastusvool. Siirde valgustamisel lisandub sellele fotogenerereeritud laengukandjate vool, mis on proportsionaalne kiirguse intensiivsusega. Selles režiimis on fotodiodi reaktsioonikiirus, tundlikkus ja dünaamiline diapsoon 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 pimesignaali ning sellest tulenev pimemüra.

Kuigi fotodiodi kvantsaagis ületab tunduvalt FEKi oma, ei saa temaga sisemise võimenduse puudumise tõttu siiski detekteerida väga nõrku signaale ($\lesssim 10^2$ footonit/s). Samuti jääb fotodiodi dünaamiline diapsoon ($\sim 10^5$) mõnevõrra alla FEKi omale ($\sim 10^7$). *Laviinfotodiodis* rakendatakse nii tugevaid elektrivälju, et saavutatakse sekundaarsete laengukandjate teke *põrkeionisatsiooni* tulemusena. Need sekundaarsed laengukandjad kiirenevad omakorda elektriväljas ja ja tingivad põrgete käigus laengukandjate edasise paljunemise (laviini). Sellise protsessi tõttu on laviinfotodiodide piirtundlikkus hulga parem tavaliste fotodiodide omast. Kuigi laviinfotodiodi võimendustegur on suhteliselt väike (~ 100) võrreldes FEK-iga, on laviinfotodiodide võimalik juba rakendada fotonloendusrežiimis.

Kõige levinum pooljuhtmaterjal fotodiodide valmistamisel on räni, mille keelutsooni laius on 1,12 eV, seega võimaldab selline fotodiod detekteerida kiirgust, mille lainepikkus jääb alla 1,1 μm (seda demonstreerib ka tundlikkuse sõltuvus lainepikkusest joonisel 13.1). Sama kehtib ka kõigi muude ränipõhiste sisemise fotoefektiga detektorite (nt CCD) kohta. Seevastu infrapunases diapsoonis on sobilikud pooljuhtmaterjalid Ge ja $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, mis lubavad registreerida kiirgust spektraalvahemikus ligikaudu 800–1700 nm.

13.6 CCD sensor

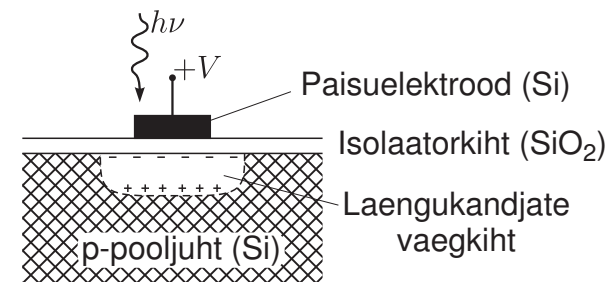
CCD e. laengusidestusseade (*Charge-Coupled Device*) kujutab endast integraallülitusena realiseeritud mikromõõdus pooljuht-sensorelementide re-

gulaarset rivi või maatriksit. Erinevalt tavalisest fotodiodist vms hetksignaali väljastavast kiirgusdetektorist omab iga CCD element elektrilist mahtuvust ja on suuteline ekspositsiooni ajal individuaalselt valgusenergiat akumuleerima elektrilaengu kujul. *Laengusidestuse* mõiste tuleneb kujutise mahalugemise printsiibist: sobivate pingepulsside rakendamisega õnnestub akumulierenud laenguid väga väikeste kadude ja moonutustega ümber tõsta ühelt elemendilt teisele ja sel viisil kogu kujutis piksel-haaval registreerida.³³

CCD valgustundlikuks rakuks on põhimõtteliselt fotodiodi ja kondensaatori kombinatsioon, mis on implementeeritud nn MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) tehnoloogial baasil. Sellise fotoraku üks lihtsamaid konstruktsioone on kujutatud joonisel 13.6. p-tüüpi räni (Si) alusele on kasvatatud õhuke (<100 nm paksune) SiO₂ isolaatorikiht ja selle peale läbipaistev polüraani elektrood (paisuelektrood). Kui rakendada paisuelektroodile positiivne potentsiaal, tõrjutakse dielektrikukihi lähedal viibivad enamuslaengukandjad (augud) eemale ja moodustub laengukandjate vaegkiht. Kui nüüd selles piirkonnas neeldub foton, 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 pinge) on akumulierenud laengu suurus proportsionaalne neeldunud kiirgusdoosiga. Elektron-aukpaarid tekivad vaegkihis ka termiliselt. Tavatemperatuuridel tingib see märkimisväärse pimesignaali (ja vastavalt suure mürataseme). Detektori jahutamiseks on võimalik pimesignaali viia tühiseks.

CCD elementidesse kogunenud laengute väljalugemine toimub ükshaaval. Kõik ühes veerus paiknevad elemendid on laenguliselt sidestatud, st on võimalik üsna väikeste kadudega tõsta akumulierenud elektrilaeng ühelt elemendilt teisele. Sellise ülekande teostamiseks on iga MOS elemendiga ühendatud mitu elektroodi. Laenguülekanne teostatakse mitme-etapiliselt, elektroode vaheldumisi sobivalt pingestades, nii et laengupakett (mis on igal

³³CCD tehnoloogia arenes välja vajadusest asendada klassikalises videokaameras kasutatav elektronikiirguse skaneerimisel põhinev kujutise registreerimise seade (vidikon) ainuüksi tahkisefüüsikal baseeruva kompaktsena, vähem energiat tarbiva ja väiksematel pingetel opereeriva maatriksdetektoriga. Teiseks CCD arengustiimuliks oli digitaalmälude arendamine, aga selles vallas ei osutunud CCD konkurentsivõimeliseks.



Joonis 13.6: MOS kondensaator.

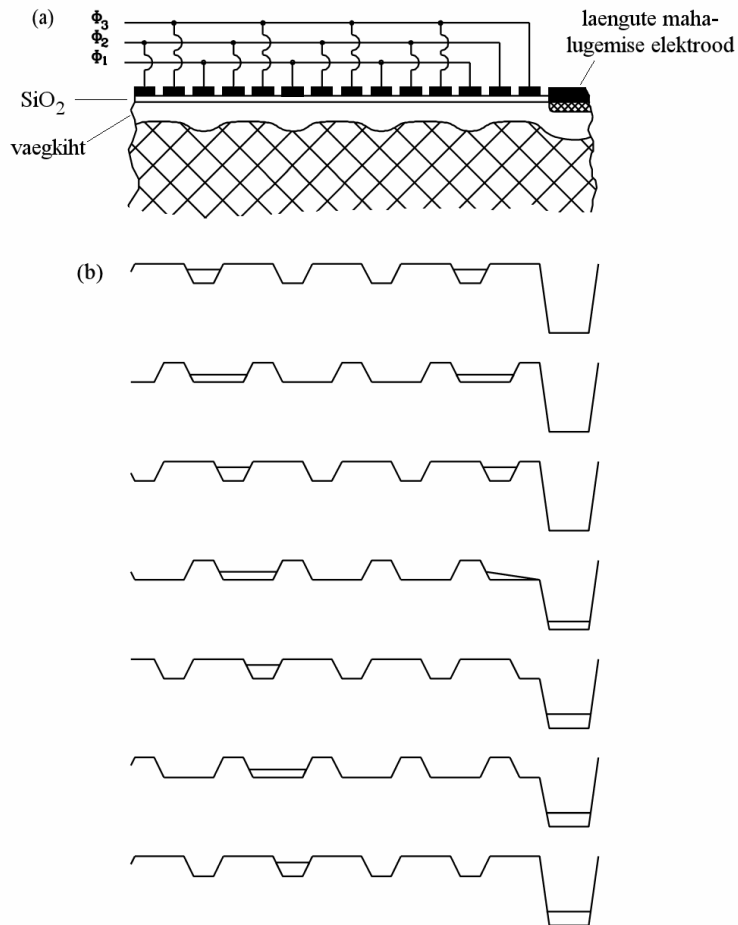
hetkel lokaliseeritud potentsiaaliaugus) valgub järk-järgult ühest MOS elemendist teise. Seda protsessi illustreerib joonis 13.7.

Terve CCD kujutise väljalugemine toimub nihkeregistri põhimõttel: alguses nihutatakse kõik read ühe võrra allapoole. Viimases reas olevad laengud asetatakse horisontaalsesse nihkeregistrisse (joon. 13.8), kust toimub laengute järjestikune väljalugemine, võimendamine ja digiteerimine. Protsessi korratakse kuni kõik read on maha loetud.

Erinevalt tavatarbijatele suunatud CCD-dest on teadusrakendusteks kasutatavaks CCD-des elementide arv võrdlemisi väike (kuni mõni tuhat reas), seetõttu pildielemendid on suhteliselt suured (kuni mõnikümmend mikromeetrit), sest sellega saavutatakse suurem dunaamiline diapsoon ja signaal-müra suhe. Räni fotodiod küllastub umbes 1000 elektroniga iga ruutmikroni kohta, seega näiteks $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ piksli suurusega õnnestub ühe ekspositsiooniga koguda $\sim 10^5$ neeldunud footoni signaal.

EESTIKEELNE KIRJANDUS

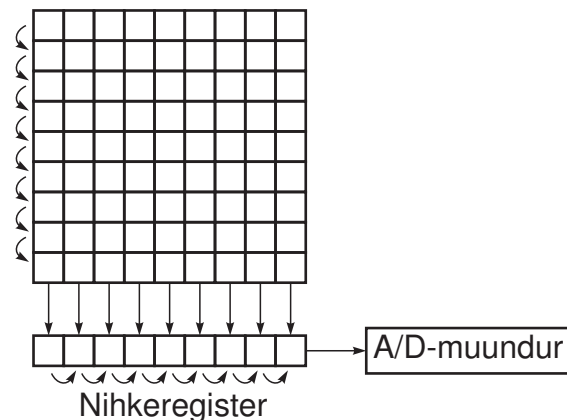
- [1] I. Saveljev, *Füüsika üldkursus*, 3. köide, Tallinn, 1979.
- [2] I. Jaek, *Optilise kiirguse teke aines*, Tartu, 1990.
- [3] I. Rammo, *Spektraalseadmed*, TÜ Kirjastus, 2002.



Joonis 13.7: Laenguülekanne realiseerimine CCD elementide vahel. Joonis (a) kujutab kolme faasilist elektroodide süsteemi, joonis (b) aga kirjeldab laengupakettide liikumist muutlikus potentsiaaliväljas, mis saavutatakse nende elektroodide järk-järgulisel sobival pingestamisel.

INGLISEKEELNE KIRJANDUS

[4] J. Garcia Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley, 2004.



Joonis 13.8: CCD kujutise väljalugemine nihkeregistri põhimõttel.

[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.

INTERNETI VIIDAD

[9] J. Kikas, Materjalimaailm, <http://www.physic.ut.ee/materjalimaailm/Kirjed/Luminofoorid.htm>

[10] I. Leito, *Spektroskoopilised analüüsimeetodid*, <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/Spec/>.

[11] J. Krustok, *Pooljuhtmaterjalide optiline spektroskoopia*, <http://staff.ttu.ee/~krustok/teaching.htm>.

[12] S. Flyckt, C. Marmonier, *Photomultiplier tubes: principles and applications*, <http://www.photonis.com/Photomultiplier/AppBook.htm>

- [13] Hamamatsu Photonics, *Photomultiplier tubes: basics and applications*, http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/ETD/pmt_handbook_complete.pdf
- [14] Firma *LOT-Oriel* kodulehekülg, http://www.lot-oriel.com/site/pages_uk_en/products/light_sources/light_sources.php.
- [15] NIST Atomic Spectra Database, http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.
- [16] E. Nõmmiste, M. Kirm, *Uuringud sünkrotronkiirgusega*, http://www.fyysika.ee/doc/akad_92_sykro.pdf.

LISAD

A Maxwelli võrrandid

A.1 Maxwelli võrrandid integraalsel kujul

1. Gaussi seadus elektrivälja jaoks:

$$\oint_{\Sigma} \mathbf{E}_n dS = \frac{Q}{\epsilon_0}. \quad (\text{A.1})$$

Integraal väljendab vektori \mathbf{E} voogu läbi kinnise pinna Σ , mis hõlmab laengut Q . $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m on SI ühikute süsteemi kasutamisest tulenev konstant (vaakumi dielektriline läbitavus). Võrrand väidab, et elektrivälja allikaiks on elektrilaengud ning laengust Q lähtuvate jõujoonte arv on võrdeline selle laengu suurusega (integraal annab pinda Σ läbivate jõujoonte arvu). Laengud, mis asuvad väljapool pinda Σ , integraali panust ei anna, sest sel juhul iga jõujoon läbib pinda kaks korda.

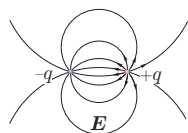
2. Faraday induksiooniseadus:

$$\oint_{\Gamma} \mathbf{E}_t dl = -\frac{d}{dt} \int_{\Sigma} B_n dS. \quad (\text{A.2})$$

Siin vasakul pool võrdusmärgi olev integraal väljendab vektori \mathbf{E} tsirkulatsiooni piki kontuuri Γ , ja Σ on suvaline pind, mis toetub sellele kontuurile.

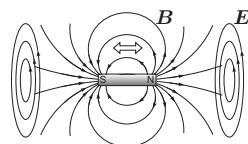
Gauss (E)

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$



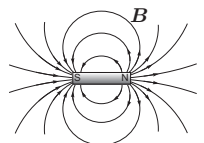
Faraday

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$



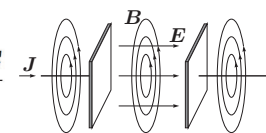
Gauss (B)

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$



Ampere

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$



Joonis A.1: Maxwelli võrrandid.

Seega parempoolne integraal annab magnetvoo läbi kontuuri Γ . Võrrand ütleb niisiis, et magnetvoo muutumine läbi kontuuri tingib elektromotoorjõu tekkimise selles kontuuris. Kui näiteks induktiivpooli otste vahele ühendada voltmeeter ja liigutada pooli läheduses püsिमagnetit, siis voltmeeter näitab potentsiaalide vahe olemasolu. Seega peale elektrilaengute võib elektrivälja tekitada ka magnetvälja muutumine. Miinusmärk võrrandi A.2 paremal poolel rõhutab asjaolu, et igasugune magnetvoo muutumisega indutseeritud vool tingib sellise täiendava välja, mis püüab magnetvoo muutumist kompenseerida (Lenzi reegel).

3. Gaussi seadus magnetvälja jaoks:

$$\oint_{\Sigma} B_n dS = 0.$$

See võrrand väidab, et magnetilise induksiooni jõujooned on kinnised (magnetlaenguid looduses ei eksisteeri).

4. Ampere'i seadus:

$$\oint_{\Gamma} B_t dl = \mu_0 I + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Sigma} E_n dS.$$

Siin I on kontuuriga Γ hõlmatud voolu tugevus ja $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m (vaakumi magnetiline läbitavus). See võrrand ütleb, et magnetvälja allikaiks on voolud ja muutuv elektriväli. Koolikursusest on hästi teada, et sirgvoolu läheduses tekib magnetväli, mille jõujooned on koaksiaalsed voolu suhtes, seega on ilmne, et \mathbf{B} tsirkulatsioon piki kontuuri, mis hõlmab seda voolu, on nullist erinev. Lülitame nüüd sellesse ahelasse kondensaatori. Kondensaatori katete vahel on voolutugevus null (laengud kogunevad kondensaatori katetele). Ometi näitab katse magnetvälja olemasolu katete vahel. Magnetvälja tekkimist võib seostada elektrivälja muutumisega, mida väljendabki viimane liige eelnevas võrrandis.

A.2 Maxwelli võrrandid diferentsiaalsel kujul

Saadud Maxwelli võrrandid on integraalsel kujul. Rakenduseks mugavamad on diferentsiaalvõrrandid. Teisendame näitena esimese võrrandi diferent-

siaalsele kujule. Selleks rakendame võrrandit A.1 väikesele risttahukakujulisele ruumipiirkonnale mõõtmetega $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z$ ruumipunkti (x, y, z) ümbruses. Olgu summaarne elektrilaeng selles risttahukas ΔQ . Arvutades \mathbf{E} voo läbi risttahuka tahkude, saame esimeses lähenduses

$$\begin{aligned} & [E_x(x + \Delta x) - E_x(x)]dydz \\ & + [E_y(y + \Delta y) - E_y(y)]dxdz \\ & + [E_z(z + \Delta z) - E_z(z)]dxdy \\ & = \frac{\Delta Q}{\varepsilon_0}. \end{aligned}$$

Jagades läbi ruumalaga $V = \Delta x \Delta y \Delta z$, saame piiril $\Delta x, \Delta y, \Delta z \rightarrow 0$

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\rho}{\varepsilon_0},$$

kus $\rho = Q/V$ on laengu ruumtihedus. Osutub, et vasakul olev tuletiste kombinatsioon esineb füüsika võrrandites sageli. Selle ja teiste analoogsete operatsioonide kompaksemaks üleskirjutamiseks ja teisendamiseks on kasutusele võetud vektoroperaator *nabla*:

$$\nabla = \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z},$$

kus \hat{x} , \hat{y} ja \hat{z} tähistavad vastavate koordinaattelgede ühikvektoreid. Käsitledes operaatorit ∇ formaalselt kui vektorit (mis allub vektoralgebra reeglitele), on temaga võimalik teostada kolme tüüpi diferentsiaaloperatsioone. Rakendamisel skalaarsele väljale $a(x, y, z)$ saadakse *gradient*:

$$\nabla a = \frac{\partial a}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial a}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial a}{\partial z} \hat{z}.$$

Vektorväljale $\mathbf{A}(x, y, z)$ on teda võimalik aga rakendada kahel erineval viisil: skalaar- või vektorkorrutise mõttes. Tulemust nimetatakse vastavalt *divergentsiks* ja *rootoriks*:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z},$$

$$\nabla \times \mathbf{A} = \left(\frac{\partial A_y}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial y} \right) \hat{x} + \left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \hat{y} + \left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x} \right) \hat{z}.$$

$\nabla \cdot \mathbf{A}$ kirjeldab välja \mathbf{A} jõujoonte allikate paigutust, $\nabla \times \mathbf{A}$ iseloomustab aga välja \mathbf{A} keeriselisust.

Niisiis Maxwelli esimene võrrand näeb diferentsiaalsel kujul välja järgmine:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}.$$

Ülejäänud Maxwelli võrrandid võib teisendada diferentsiaalsele kujul analoogiliselt:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0,$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t},$$

kus \mathbf{J} on voolutihedus.

Maxwelli võrrandite lahendiks on funktsioonid $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ ja $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, mis annavad elektromagnetvälja ajalise ja ruumilise käitumise.

Vabas ruumis ($\rho = 0$, $\mathbf{J} = 0$) omandavad Maxwelli võrrandid kuju

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0,$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}.$$

(A.3)

Vaba elektromagnetväli on niisiis allikavaba ($\nabla \cdot \dots = 0$) kuid pööriline ($\nabla \times \dots \neq 0$) väli.

A.3 Näide Maxwelli võrrandite rakendamisest: tasalaine

Paari lihtsa teisendusega võib vaba ruumi Maxwelli võrrandeist saada lainevõrrandid

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad \Delta \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0,$$

kus Δ on nn. Laplace'i operaator,

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

ja c on valguse kiirus vaakumis, $c = \sqrt{1/(\epsilon_0\mu_0)}$. Otsese kontrollimisega võib veenduda, et lainevõrrandite üheks erilahendiks on tasalaine kujul

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t), \quad (\text{A.4})$$

kus $\omega = ck$ (\mathbf{k} võib valida suvalise). Uurime, kuidas on sellises laines omavahel seotud vektorid \mathbf{E} , \mathbf{B} ja \mathbf{k} . Lisaks lainevõrrandile peab igasugune laine rahuldama ka algseid Maxwelli võrrandeid. Asetame proovilahendi A.4 Maxwelli võrranditesse A.3. Esimesest ja teisest võrrandist saame $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0$ ja $\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0 = 0$, seega \mathbf{E} ja \mathbf{B} võnguvad risti laine levimise suunaga (ristlaine-tus). Kolmandast Maxwelli võrrandist saame $\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = \omega \mathbf{B}_0$. Niisiis \mathbf{E} ja \mathbf{B} on ka omavahel risti, võnguvad samas faasis ning $B = E/c$.

B Kaotilise kiirguse kirjeldamine

Klassikalise ettekujutuse kohaselt moodustub kiirgava objekti (nt. hõõguva või lumineseeruva keha) poolt emiteeritav elektromagnetlaine suure hulga kiirgavate aatomite individuaalsete lainejadade liitumise tulemusena. Elektrivektor, jälgituna konkreetses ruumpunktis, avaldub niisiis summana

$$\mathbf{E}(t) = \sum_i \mathbf{E}_i(t), \quad (\text{B.1})$$

kus $\mathbf{E}_i(t)$ on i -nda aatomi panus väljatugevusse. Tavaliste kiirgusallikate korral on aatomite kiirgusaktid üksteisest täiesti sõltumatud. Individuaalsed lainejadad $\mathbf{E}_i(t)$ on juhuslikult muutuvate algfaasidega (võnkefaas võib hüppeliselt muutuda näiteks peale põrget teise aatomiga), samuti kahaneb laine amplituud aja jooksul energia kaotamise tõttu. Selle tulemusena ka summaarset lainet $\mathbf{E}(t)$ ei saa vaadelda kui lõputut siinuslainet. Karakterset ajavahemikku Δt_c , mille vältel lainet $\mathbf{E}(t)$ võib pidada siinuseliseks, nimetatakse kiirguse *koherentsiajaks*. Karakterset pikkust Δx_c , mille ulatuses valguslainet võib pidada siinuseliseks, nimetatakse vastavalt *koherentsipikkuseks*.

Tavaliste valgusallikate korral $\tau_c \sim 10^{-8}$ s ja $l_c \sim 1$ m. Pikemate ajavahemike ulatuses tuleb elektrivectori muutumist valguslaines lugeda kaotiliseks.

Olgu meil antud lõpmatu lainejada $E(t)$ (vaatleme lihtsuse mõttes lineaarselt polariseeritud kiirgust). Tekib küsimus, kuidas on selle laine energia jaotunud erineva sagedusega (lainepikkusega) 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 absoluutselt integreeruvat funktsiooni $E(t)$ saab esitada harmooniliste võnkumiste ($\cos \omega t$, $\sin \omega t$) superpositsioonina:

$$E(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty A(\omega) \cos \omega t d\omega + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty B(\omega) \sin \omega t d\omega, \quad (\text{B.2})$$

kus kordajad $A(\omega)$ ja $B(\omega)$ on leitavad valemitega

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^\infty E(t) \cos \omega t dt, \quad B(\omega) = \int_{-\infty}^\infty E(t) \sin \omega t dt. \quad (\text{B.3})$$

Valemi B.2 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 B.2 ja B.3 enamasti eksponentkujul. Defineerime

$$E(\omega) = A(\omega) + iB(\omega) = \int_{-\infty}^\infty E(t)(\cos \omega t + i \sin \omega t) dt = \int_{-\infty}^\infty E(t)e^{i\omega t} dt,$$

kus i on imaginaarühik ja me oleme kasutanud Euleri valemit.³⁴ 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 2.4), siis me võime tõlgendada suurust $C(\omega)^2 d\omega = |E(\omega)|^2 d\omega$

³⁴ $\exp i\phi = \cos \phi + i \sin \phi$.

kui energiat, mida kannavad spektraalkomponendid, mille sagedused asuvad vahemikus $\omega \dots \omega + d\omega$.

Kaootilise kiirguse korral ei ole absoluutse integreeruvuse tingimus rahuldatud: integraali

$$E(\omega) = \int_{-T/2}^{T/2} E(t)e^{i\omega t} dt, \quad (\text{B.4})$$

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

$$E(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{T}} \int_{-T/2}^{T/2} E(t)e^{i\omega t} dt. \quad (\text{B.5})$$

Harmooniliste komponentide algfaasid jäävad aga määramatuks. Tõepoolest, kui näiteks avaldises B.4 pikendada integreerimisvahemikku kaks korda, siis saadava $E(\omega)$ faas ei pruugi omada enam mingit seost esialgse $E(\omega)$ faasiga (sest $E(t)$ on kaootiliselt fluktuueeruv funktsioon).

Statsionaarse kaootilise kiirguse **võimsusspekter** (võimsuse spektraaltihedus) on seega antud avaldisega

$$\Phi_e(\omega) \propto |E(\omega)|^2 = \left| \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{T}} \int_{-T/2}^{T/2} E(t)e^{i\omega t} dt \right|^2.$$

$\Phi_e(\omega)d\omega$ on niisiis võimsus, mida kannavad kiirguses sisalduvad monokromaatsed komponendid, mille sagedused jäävad vahemikku $\omega \dots \omega + d\omega$.

Rakendame nüüd avaldist B.5 valemiga B.1 antud väljale. Kui summas B.1 on kõik individuaalsed lainejadad $E_i(t)$ üksteisest sõltumatud, siis $|E(\omega)|^2$ avaldub kui keskvärtus:

$$|E(\omega)|^2 = \frac{1}{N} \sum_i |E_i(\omega)|^2, \quad E_i(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E_i(t)e^{i\omega t} dt.$$

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 järgneval jaotises mitmesuguste spektrijoone laienemismehhanismide analüüsimiseks, modelleerides üksiku aatomi lainejada.

C Termoluminestsents

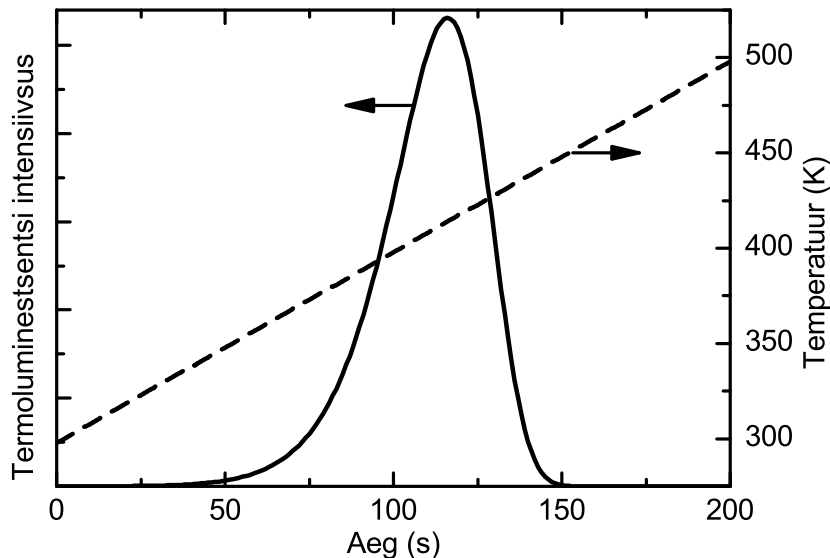
Tuletame siinkohal kõige lihtsama termoluminestsentsmaterjali temperatuuririkõvera. Leidugu selles materjalis ühte kindlat tüüpi defektid, mis tekitavad vabade elektronide jaoks lõksud sügavusega E . Oletagem, et alguses — temperatuuril $T_0 \ll E/k$ — kiiritatakse materjali teatud doosiga, nii et lõksudesse kogunenud elektronide arv saab olema n_0 . Seejärel hakatakse temperatuuri monotonselt tõstma. Elektronide lõksudest vabanemise tõenäosus termilise agitatsiooni toimel on proportsionaalne teguriga $\exp(-E/kT)$, kus k on Boltzmanni konstant. Lihtsaimas mudelis eeldatakse, et lõksust vabanenud elektronid enam uuesti lõksudesse ei satu vaid haaratakse peaaegu hetkeliselt luminescentsentri poolt, millele järgneb footoni emissioon. Sellistel eeldustel lõksustunud elektronide arv kahaneb kiirusega

$$\frac{dn}{dt} = -sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

kus sageduse dimensiooniga võrdetegurit s võib tõlgendada kui elektroni poolt sooritavate 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 5.2, püsival temperatuuril annaks see n väärtuse (ja kiirguse intensiivsuse) eksponentsiaalse kahanemise ajas, karakterse ajateguriga $\tau = s^{-1} \exp(E/kT)$. Kui aga T on aja funktsioon, siis eelnevat 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 elektroni vabanemisega lõksust kaasneb peaaegu hetkeliselt footoni teke, siis footonite emissiooni tempo on praktiliselt sama



Joonis C.1: Valemi C.1 põhjal arvutatud esimest järku termoluminesentsi temperatuurikõver, kus $E = 1 \text{ eV}$ ja $s = 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

mis n -i muutumise tempo, seega kiirguse intensiivsus

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n_0 s \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} - s \int_0^t \exp \left[-\frac{E}{kT(t)} \right] dt \right\}. \quad (\text{C.1})$$

Joonisel C.1 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 sellise sügavusega defekti termoluminesentsipiik temperatuuril $\sim 410 \text{ K}$.

D Spektrijooone profiili arvutamine

D.1 Loomulik laius

Joonisel 8.5 kujutatud lainejadas ostsilleerib elektrivälja järgmiselt:

$$E(t) = \begin{cases} 0 & \text{kui } t < 0 \\ E_0 e^{-\gamma t/2} \cos \omega_0 t & \text{kui } t \geq 0 \end{cases},$$

kus $\gamma \equiv 1/\tau$ ja on loetud, et ostsillaator pandi võnkuma 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 ω_0 ümbruses, teine liige aga kitsas vahemikus $-\omega_0$ ümbruses. ω_0 ümbruses on teise liikme panus tühine ja selle võib ära jätta. Energeetiline spekter on määratud amplituudi mooduli ruuduga:

$$|E(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

See on Lorentzi profiil.

D.2 Põrkelaienemine

Vaatleme kestusega τ harmoonilist lainejada (τ on ajavahemik molekuli kahe järjestikuse põrke vahel). Kuna on selge, et spekter ei saa sõltuda lainejada

ajalisest nihkest (algaasist), 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 ω_0 ümbruses, teine liige aga $-\omega_0$ ümbruses. Kuna meid huvitavad vaid positiivsed sagedused, siis teise liikme panus on tühine ja selle võib ära jätta. Energeetiline spekter on

$$|E(\omega)|^2 = E_0^2 \frac{\sin^2(\omega-\omega_0)\tau/2}{(\omega-\omega_0)^2}. \quad (\text{D.1})$$

τ on juhuslik suurus. Tema jaotuse leidmiseks paneme tähele, et molekuli poolt sooritatavate põrgete arv ajaühikus allub Poissoni statistikale. On teada, et Poissoni statistika puhul tõenäosus, 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 keskmine põrgetevaheline ajavahemik. Avaldist D.1 tuleb keskmistada üle kõikide τ väärtuste. 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.

D.3 Doppleri laienemine

Olgu v_x molekuli kiiruskomponent vaatesuuna sihile. Vaatleja registreerib kiirguse sageduseks $\omega = \omega_0(1 + v_x/c)$. Gaasimolekulide kiirused alluvad Maxwelli jaotusele. Selle kohaselt tõenäosus, 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 $A = m/kT$. Tõenäosus, et kiiratava footoni sagedus asub vahemikus $\omega \dots \omega + d\omega$, peab olema võrdne tõenäosusega, 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

$$f(\omega)d\omega = \frac{c}{\omega_0} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \exp \left[-Ac^2 \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2} \right] d\omega,$$

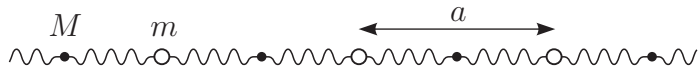
millest $f(\omega)$ jaoks järeldub Doppleri profiil:

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}},$$

kus

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

E Kaheaatomilise ühikrakuga lineaarse ahela võnkumised



Joonis E.1: Kaheaatomilise ühikrakuga lineaarse ahela fragment. a on võrekonstant.

Vaatleme pikivõnkumisi lineaarses kaheaatomilise ühikrakuga ahelas (kõik öeldu on üle kantav ka ristvõnkumiste juhule, mille kaudu on edaspidi mugaavam võnkumisi graafiliselt kujutada), mis on kujutatud joonisel E.1. 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 liikumisvõrrandid:

$$m\ddot{x}_j = K(y_j - x_j) - K(x_j - y_{j-1}) = K(y_{j-1} + y_j - 2x_j),$$

$$M\ddot{y}_j = K(x_{j+1} - y_j) - K(y_j - x_j) = K(x_j + x_{j+1} - 2y_j).$$

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 kompleksed suurused, mille argument väljendab võnkumise algfaasi (aatomid samas ühikrakus ei pruugi võnkuda samas faasis). Peale asendamist liikumisvõrrandisse saame

$$(2K - m\omega^2)A - K(1 + e^{-ika})B = 0, \quad (\text{E.1})$$

$$-K(1 + e^{ika})A + (2K - M\omega^2)B = 0. \quad (\text{E.2})$$

See on homogeenste lineaarvõrrandite süsteem amplituudide A , B suhtes. Mittetriviaalsed 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 ruutvõrrand ω^2 suhtes, mille lahendeiks on

$$\omega^2 = \frac{K}{mM} \left(m + M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos ka} \right)$$

ehk

$$\omega^2 = K \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm K \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2(ka/2)}. \quad (\text{E.3})$$

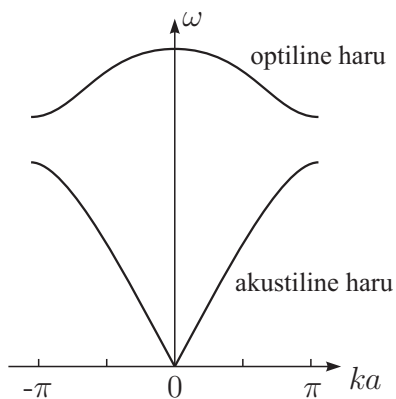
Niisiis saavad sellises ahelas levida mitmesuguse sagedusega võnkumised, kusjuures need võnkumised moodustavad kaks võnkeharu (ruutvõrrandil on kaks lahendit). ω sõltuvust k -st nimetatakse dispersiooniseoseks. $M = 1.5m$ korral on dispersioonikõverate kuju selline nagu kujutatud joonisel E.2. Alumist kõverat nimetame akustiliseks võnkeharuks, ülemist optiliseks võnkeharuks (nende mõistete päritolu selgub järgnevas). Võnkumiste iseloomust

saame aimu kui arvutame suhte A/B sõltuvana lainearvust k . Selleks asendame ω avaldise E.3 ühte võrrandest E.1 või E.2. Arvutuste tulemus on kujutatud joonisel E.3. 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 E.3 saame piiril $k \rightarrow 0$ lineaarse seose:

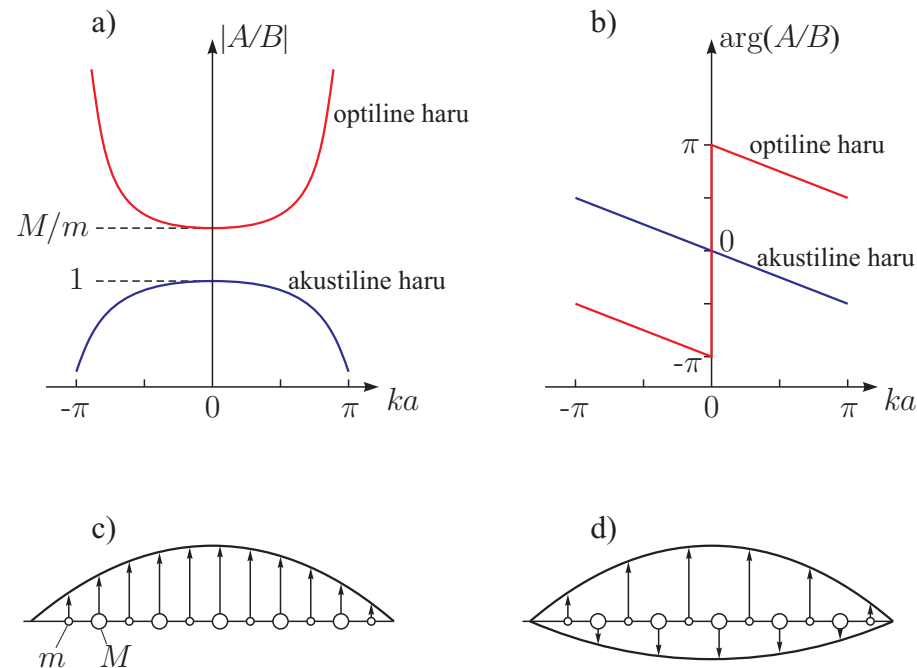
$$\omega = ck, \quad c = \sqrt{\frac{Ka^2}{2(m+M)}}$$

c on heli kiirus aines. Hindame c väärtust. 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 ioonidega, siis selline võnkumine väljendab polarisatsioonilainet. Pikalainelisel piiril selline polarisatsioonilaine interakteerub tugevasti optilise kiirgusega, millest on tingitud ka nimetus “optiline võnke-mood”.



Joonis E.2: Lineaarse kaheaatomilise ahela võnkumiste dispersioonikõver.



Joonis E.3: Võnkumised kaheaatomilise ühikrakuga lineaarses ahelas. (a) Võnkeamplituudide suhe; (b) faasinihe; (c) akustilised võnkumised piiril $k \rightarrow 0$; (d) optilised võnkumised piiril $k \rightarrow 0$.

F 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 keskmine energia moodis. Elektromagnetvälja moodideks me nimetame kõikvõimalikke seisevlaine kujul avalduvaid lainevõrrandi lahendeid, mis rahuldavad ääretingimusi õõnsuse pindadel. Kvantteooria seisukohalt vastab iga mood kvantostsillaatorile ja selle energia võib omandada väärtusi

$E_n = n\hbar\omega$, kus $n = 0, 1, 2, \dots$ ³⁵ Termilise tasakaalu puhul tõenäosus 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 keskmine energia on siis

$$\langle E_\omega \rangle = \sum_n P_n E_n = \hbar\omega \frac{\sum_n n e^{-n\hbar\omega/kT}}{\sum_n e^{-n\hbar\omega/kT}}.$$

Nimetajas olev summa on geomeetriline rida:

$$\sum_n e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}.$$

Lugejas oleva rea summa leiame 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 õõnsuse, näiteks kuubi küljepikkusega L . Loeme, et õõnsuse seinad on heast elektrijuhist, nii et õõnsuse pindadel on elektrivälja tangentsiaalkomponent null (tulemus muidugi ei sõltu õõnsuse kuju ega seinte materjali valikust). Lainevõrrandi 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

$$\begin{aligned} E_x(\mathbf{r}, t) &= E_x(t) \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \\ E_y(\mathbf{r}, t) &= E_y(t) \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z), \\ E_z(\mathbf{r}, t) &= E_z(t) \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z), \end{aligned} \quad (\text{F.1})$$

³⁵Klassikaline teooria, kus ostsillaatori energiaks võetakse kT , viib nn. "ultravioleti katastroofini": $u(\omega) \rightarrow \infty$, kui $\omega \rightarrow \infty$.

ja lainevektor võib omandada diskreetseid väärtusi

$$k_x = n_x \pi / L, \quad k_y = n_y \pi / L, \quad k_z = n_z \pi / L, \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$$

Lainevõrrandi lubatav lahend peab ühtlasi rahuldama ka Maxwelli võrrandeid. Asendades lahendi F.1 Maxwelli esimesse võrrandisse $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ (laengutihedus õõnsuses 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} väärtusele vastab kaks ostsillaatorit. \mathbf{k} -ruumis moodustavad lubatavad \mathbf{k} väärtused lihtkuubilise võre sammuga π/L , seega ühe \mathbf{k} väärtuse kohta tuleb ruumala π^3/L^3 . $\rho(\omega)$ definitsiooni kohaselt $L^3 \rho(\omega) d\omega$ on nende ostsillaatorite arv õõnsuses, 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

$$f(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

G Einsteini koefitsientide teooria

Jaotuses 3.5.1 defineeriti kolm elementaarprotsessi (neeldumine, vabakiirgus ja sundkiirgus), mille käigus aatom võib vahetada elektromagnetväljaga

energiat. Spontaanse e. vabakiirguse loomust kirjeldati juba jaotises 3.5.2. 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 A_{21} on antud aatomi ja valitud energiatasemete paari jaoks konstant.

Seevastu neeldumisakti tõenäosus ei ole konstant, vaid sõltub kiirgusvälja intensiivsusest resonantsisagedusel ω_0 . Selle määratlemiseks on rida võimalusi, mis viib väikestele tehnilistele erinevustele edasistes valemites. Kõige sagedamini iseloomustatakse kiirgusvälja intensiivsust energia spektraalse tiheduse kaudu (tähis u). Einsteini käsitluses tuleb eeldada, et $u(\omega)$ on võrdlemisi aeglaselt muutuv funktsioon resonantsisageduse ω_0 ümbruses (see on tõsi näiteks soojuskiirguse puhul aga ei pruugi kehtida laserkiirguse korral). Seega siis neeldumisest tingitud üleminekute arv ajaühikus on $B_{12}N_1u(\omega_0)$, kus B_{12} on järjekordne võrdetegur. Analoogiliselt, stimuleeritud kiirgusaktide arv (mis samuti on proportsionaalne välja intensiivsusega) avaldub $B_{21}N_2u(\omega_0)$.

Loetletud kiirgusprotsessidest tingitud nivoode asustamise kineetikat võime summaarselt väljendada niisiis järgmise võrrandiga:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = N_2A_{21} + N_2B_{21}u(\omega_0) - N_1B_{12}u(\omega_0).$$

Võrdetegureid A_{21} , B_{12} ja B_{21} nimetatakse *Einsteini koefitsientideks*. Osutub, et nende suuruste vahel eksisteerivad universaalsed seosed, mis on võimalik kindlaks teha ainuüksi termodünaamilistest kaalutlustest, aatomi ehituse detailidesse laskumata. Selleks vaatleme elektromagnetväljaga termodünaamilises tasakaalus olevat aatomite ansamblit temperatuuril T . Tasakaalulises olekus on olukord statsionaarne ($dN_1/dt = dN_2/dt = 0$), nii et

$$N_2A_{21} + N_2B_{21}u(\omega_0) - N_1B_{12}u(\omega_0) = 0,$$

millest saame avaldada

$$u(\omega_0) = \frac{A_{21}}{\frac{N_1}{N_2}B_{12} - B_{21}}. \quad (\text{G.1})$$

Tasakaaluline asustatuste suhe N_1/N_2 on määratud Boltzmanni jaotusega:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right). \quad (\text{G.2})$$

Valem G.1 võtab nüüd kuju

$$u(\omega_0) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{B_{12}}{B_{21}}e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}. \quad (\text{G.3})$$

Teiselt poolt, kuna vaadeldav aatomite ansambel temperatuuril T on termilises tasakaalus ümbritseva kiirgusväljaga, siis nende aatomite kiirgamine ja neelamine sagedusel ω_0 ei tohi häirida selle kiirgusvälja tasakaalulist spektraaljaotust, mis on arvatav Plancki kiirgusseadusega:

$$u(\omega_0) = \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}. \quad (\text{G.4})$$

Valemid G.3 ja G.4 saavad suvalise T puhul ühtida vaid siis, kui kehtivad järgmised seosed:

$$B_{12} = B_{21}, \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega_0^3}{\pi^2c^3}.$$

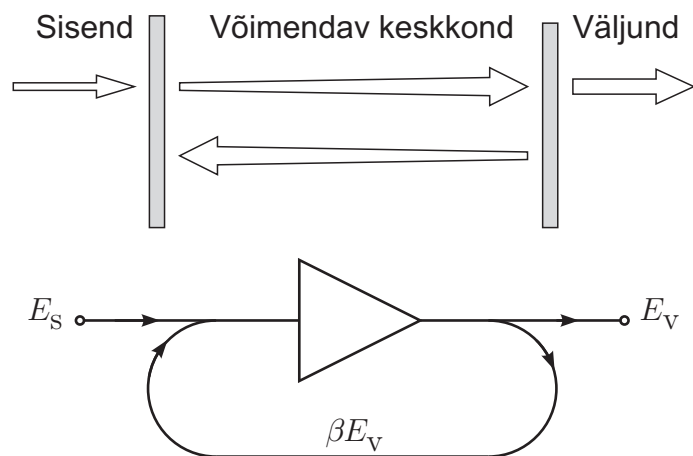
Paneme tähele, et ilma stimuleeritud kiirgusakti võimalikkust postuleerimata ei oleks võimalik kooskõla Plancki kiirgusseadusega saavutada.

Niisiis neeldumine ja sundkiirgus on võrdtõenäosused (nende ristlõiked on võrdsed). Samuti on näha, et stimuleeritud kiirgus on kõrgematel sagedustel väiksema osatähtsusega võrreldes vabakiirgusega. Viimane asjaolu seletab seda, miks nähtavas ja eriti UV piirkonnas on laseri realiseerimine keerulisem kui infrapunases ja mikrolaine diapsoonis.

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 väikestel sagedustel on tasakaalulise kiirguse spekter antud Rayleigh-Jeansi seadusega $u(\omega) = kT\omega^2/\pi^2c^3$. Sellise lähenemise korral järeldub ülaltoodud analüüsist täiendavalt ka Plancki kiirgusseaduse valem. Seega on tegemist füüsikaliselt väga sisuka kuigi matemaatiliselt ülilihtsa teooriaga.

H Laser kui optiline generaator

Analüüsime laseri kui optilise generaatori töötamist. Laser koosneb kahest tasaparalleelsest poolläbilaskvast peeglist (Fabri-Perot' resonator) ja nende vahele paigutatud valgust võimendavast keskkonnast (joonis H.1). Peeglid tekitavad *tagasiside*, st suunavad osa võimendatud signaalist tagasi võimendi sisendisse. Meie ülesanne on leida, kuidas optiline väljundsignaal sõltub sisendsignaalist ja millistel tingimustel läheb süsteem genereerima (st annab valgust välja ilma et sisendsignaali üldse tarvis oleks).



Joonis H.1: Laser kui tagasisidega optiline võimendi.

Võimendavat keskkonda iseloomustab murdumisnäitaja n ning võimenduskoefitsient γ . Peeglite omadusi võib kirjeldada peegeldusteguriga r ja läbilaskvusteguriga t (elektrivälja amplituudi jaoks). r on üldiselt kompleksarv, sest peegeldusel võib esineda faasinihe. Sisendsignaali on esimesele peeglist ristis suunatav monokromaatne kiirus lainepikkusega λ (elektrivälja amplituud E_s) ja väljundsignaaliks teise peegli kaudu väljuv kiirus (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

$$\delta = 4\pi nL/\lambda - i\gamma L/2.$$

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 võimenduskoefitsient

$$K \equiv \frac{E_v}{E_s} = \frac{t_1 t_2 e^{i\delta}}{1 - r_1 r_2 e^{i2\delta}}. \quad (\text{H.1})$$

Et tagasisidega võimendi hakkaks tööle generaatorina (st sisendsignaali $E_s \rightarrow 0$ samal ajal kui väljundsignaal $E_v \neq 0$), peab võimendustegur $K \rightarrow \infty$. See realiseerub valemi H.1 puhul siis, kui nimetaja saab nulliks ehk kui

$$r_1 r_2 e^{i2\delta} = 1. \quad (\text{H.2})$$

Võrrutades 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 $R = |r|^2$ on peegli energeetiline peegelduskoefitsient. Viimane võrdus ütleb lihtsalt, et valguse ühe edasi-tagasi käigu puhul peab võimendus ($e^{2\gamma L}$) kompenseerima peegelduskadod ($R_1 R_2$).

Teise tingimuse saame, kui võrrutame avaldises H.2 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 faasinihet peegeldusel. Võttes selguse mõttes $\arg r_1 = \arg r_2 = 0$, saame viimase tingimuse esitada kujul

$$m \frac{\lambda}{2} = nL.$$

Järelikult peeglite vahele peab mahtuma täisarv poollaine pikkusi, st peab moodustuma seisevlaine.

I Difraktsioonvõre dispersioon ja lahutusvõime

Kujutleme, et difraktsioonvõrele langeb ühtlane valgusvihk nurga α all pinnanormaali suhtes (lepime kokku kasutada märkide reeglit, mille kohaselt nurk, mida loetakse normaali suhtes kellaosuti liikumise suunas, on positiivne, kellaosutite vastassuunas aga negatiivne). Difrageerunud kiirguse intensiivsuse suunasõltuvuse jaoks saadakse siis valem (tuletust vaata nt. õpikust [6]):

$$I(\beta) \propto \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 \left(\frac{\sin Nv}{\sin v} \right)^2, \quad (1.1)$$

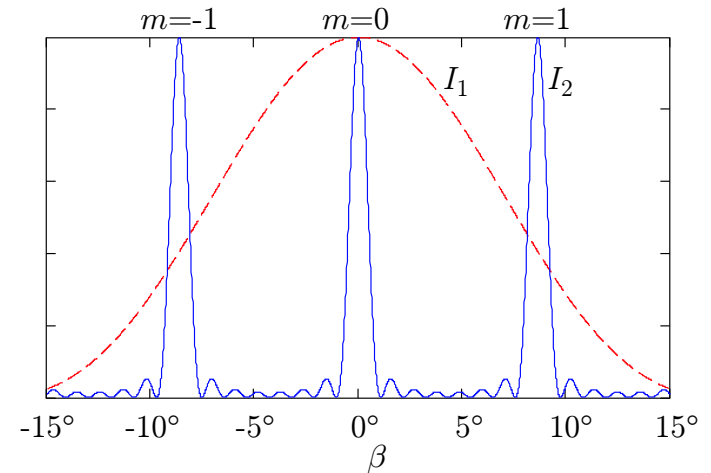
kus

$$u = \frac{\pi b}{\lambda} (\sin \alpha + \sin \beta),$$

$$v = \frac{\pi d}{\lambda} (\sin \alpha + \sin \beta). \quad (1.2)$$

Siin N on nende triipude arv, mis on hõlmatud võrele langeva valgusvihi ulatusega. Avaldises 1.1 tegur $I_1 = (\sin u/u)^2$ annab üksiku peegeldava triibu difraktsioonpildi, tegur $I_2 = (\sin Nv/v)^2$ kirjeldab aga N koherentse punktalika interferentsi. Suurus $b(\sin \alpha + \sin \beta)$ annab üksiku triibu servadelt peegeldunud kiirte käiguvähe, $d(\sin \alpha + \sin \beta)$ annab kahe naabertriibu pealt peegeldunud kiirte käiguvähe.

Funktsioonide $I_1(\beta)$ ja $I_2(\beta)$ käik on kujutatud joonisel 1.1. Ilmneb, et $I(\beta)$ saadakse kiiresti ostsilleeriva funktsiooni $I_2(\beta)$ läbimoduleerimisel $I_1(\beta)$ -ga. Seega viimane määrab difraktsioonimaksimumide suhtelised intensiivsused.



Joonis 1.1: Valemi 1.1 komponentide graafik ($b = 0.5d$, $N = 8$, $\lambda = 0.15d$, $\alpha = 0^\circ$).

Sellega tegeleme edaspidi. Järgnevalt uurime aga funktsiooni $I_2(\beta)$, mis määrab võre dispersiooni ja lahutusvõime.

Joonisel 1.1 pideva joonega kujutatud kõvera piigid (difraktsiooni **peamaksimumid**) asuvad kohal, kus $v = m\pi$ ehk

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda, \quad (1.3)$$

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 1.3 ilmneb, et difraktsiooni peamaksimumi suund β sõltub valguse lainepikkusest λ . Leiame difraktsioonvõre **nurkdispersiooni** D_β , so. peamaksimumi suuna muutumise kiiruse lainepikkuse muutudes. Selleks diferentseerime võrrandit 1.3 β järgi ja loeme $\alpha = \text{Const}$:

$$d \cos \beta \frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = m,$$

millest

$$D_\beta = \frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = \frac{m}{d \cos \beta}.$$

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. Lainepikkused λ ja $\lambda + \delta\lambda$ ($\delta\lambda \ll \lambda$) loeme eristatavaks parajasti veel siis, kui lainepikkusele λ vastav peamaksimum langeb kokku lainepikkusele $\lambda + \delta\lambda$ 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 definitsioonivalemit I.2, saame

$$\delta v = \frac{\pi d}{\lambda} \cos \beta \delta \beta.$$

Seega peamaksimumi nurklaius

$$\delta \beta = \frac{\lambda}{Nd \cos \beta}.$$

Nõuame, et lainepikkuse 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, leiame

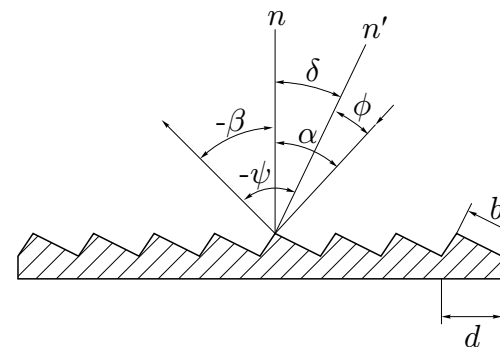
$$\delta \lambda = \frac{\lambda}{mN}.$$

Hea spektraalse lahutuse saamiseks on tarvilik, et N oleks suur, st. võre oleks maksimaalselt valgusega täidetud.

Profileeritud võre (joon. I.2) jaoks jääb kehtima üldvalem I.1, 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 δ -st ning viimase valikuga saab määrata, mitmendasse peamaksimumi difrageerub põhiosa kiirgusest.



Joonis I.2: Profileeritud difraktsioonvõre.