

Analýza dat a spektrálního rozlišení spektrometrů s řádkovými senzory

Ing. Pavel Oupický
Oddělení optické diagnostiky, Turnov
Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i., Praha

Spektrometry - specifikace a klasifikace

Spektrometry jsou specifikovány a klasifikovány podle rozsahu, rozlišovací schopnosti, citlivosti (prostupnosti), dynamiky, rozměrů, konstrukce a softwaru. Výrobci dodávají jednak celou řadu více méně univerzálních spektrometrů a mimo to je většinou možné pro většinu speciálních aplikací navrhnout a použít speciálně sestavený a přizpůsobený přístroj.

Konstrukce

Klasická konstrukce spektrometrů se skládala většinou z pevných štěrbin a rotujícího disperzního elementu. Nové konstrukce jsou dnes konstruovány především z pevných disperzních elementů a obecně z maticových senzorů (řádkový senzor je zvláštním a nejjednodušším případem senzoru maticového).

Pokud jde o optické schéma, stále převažuje používání klasického Czerny-Turnerova schématu, vhodného jak pro klasické typy tak pro typy s maticovými senzory.

Nejjednodušší systémy typu s maticovými senzory jsou složeny ze štěrbin, konkávní mřížky, řádkového senzoru, elektroniky a softwaru.

Složitější systémy jsou většinou konstruovány jako dvojdisperzní systémy s maticovým senzorem.

Většina novějších spektrometrů s maticovými senzory je dnes již konstrukčně přizpůsobena pro připojení na optické vlákno.

Rozsah

Spektrometry jsou běžně konstruovány v rozsazích od VUV přes UV, VIS, NIR až pro IR cca do 50mikrometrů. Pokud jde o typy s řádkovými senzory, ty jsou zatím a převážně konstruované pro rozsahy od 200nm do cca 2.5mikronů. Pro tyto rozsahy jsou již k dispozici maticové i řádkové senzory a pracuje se i na vývoji nových prvků s větším rozsahem.

Jako příklady uvádím spektrometry, které jsou používány v Oddělení optické diagnostiky UFP AV ČR v Turnově. Jsou to přístroje USB2000 s rozsahem 250 až 800nm (UV-VIS), AvaSpec2048 s rozsahem 200 až 1100nm (UV-VIS-NIR), HR4000 s rozsahem 320 až 750nm (VIS), NIR512 s rozsahem 900 až 1700nm (NIR) a na doplnění starší klasický spektrometr Specord M80 s rozsahem 2.5mikronu až (teoreticky) 50mikrometrů.

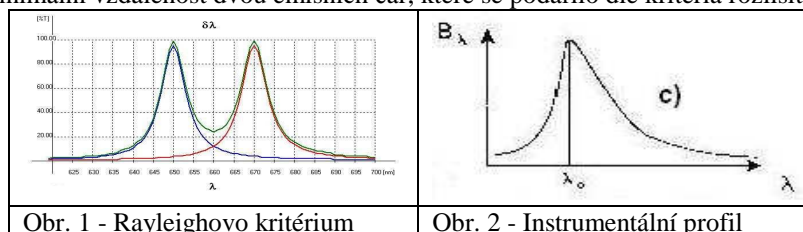
Rozlišovací schopnost - teorie

Jedním z nejpodstatnějších klasifikačních kritérií pro spektrometry je jejich schopnost rozlišit detaily v měřených spektrech a potažmo správná interpretace šířky spektrálních čar, filtrů a pod..

Rozlišitelnost dvou čar nebo píků v obecném spektru je posuzováno podle Rayleighova kritéria, kdy se posuzuje, zda mezi zobrazenými maximy je zřetelné alespoň 50% minimum, viz obr. 1. Rozlišovací schopnost stanovená tímto kritériem je pak uvedena jako bezrozměrné číslo

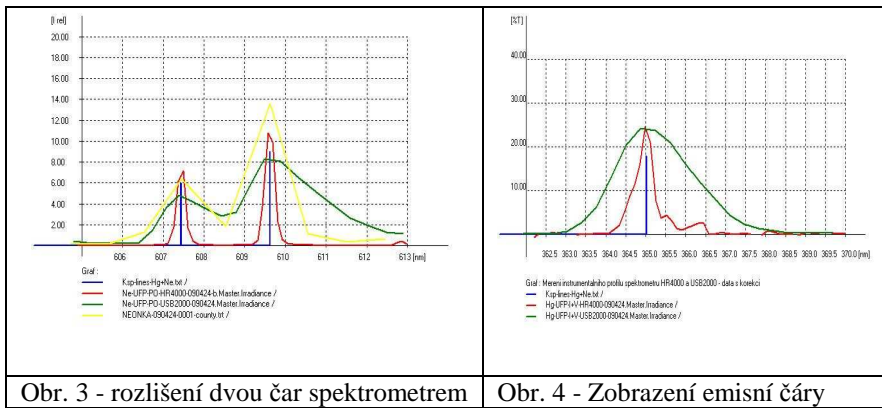
$$R = \lambda_0 / \delta\lambda_0 \quad (1)$$

kde $\delta\lambda_0$ je minimální vzdálenost dvou emisních čar, které se podařilo dle kritéria rozlišit.



Dalším používaným a možná jednodušším kritériem je zobrazení osamělé čistě emisní čáry spektrem (obr.2 vpravo) Výsledné zobrazení se nazývá instrumentálním profilem přístroje (pro vlnovou délku λ_0) a jeho příslušná pološířka (**FWHM**) instrumentální pološířkou.

Vzhledem k tomu, že takové emisní čáry jsou naturálně a fyzikálně velmi úzké, je jejich zobrazení i velmi přesným klasifikačním kritériem rozlišovací schopnosti spektrometrů.



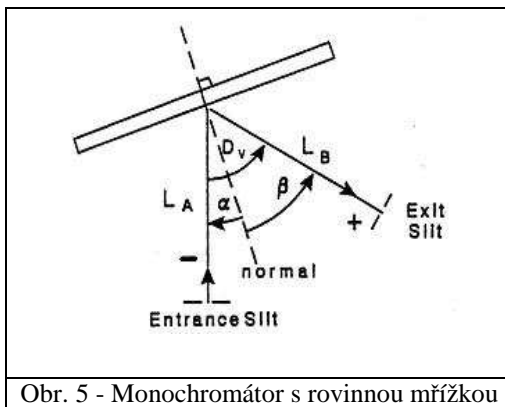
Obr. 3 - rozlišení dvou čar spektrem

Obr. 4 - Zobrazení emisní čáry

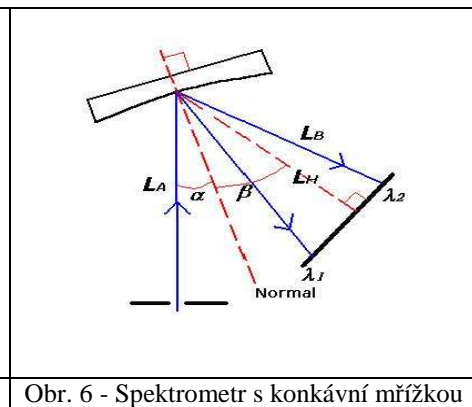
Na obr. 3 je příklad použití Raileighova kritéria, na obr.4 vpravo je zobrazení emisní čáry rtuťových par dvěma spektrometry. Šířka zobrazení (téměř a za určitých dále uvedených podmínek) přímo odpovídá instrumentálnímu profilu spektrometrů pro danou vlnovou délku. I zde lze rozlišovací schopnost vyjádřit bezrozměrným číslem

$$F(\sim R) = \lambda_0 / \delta\lambda_0 \quad (2)$$

Rozlišovací schopnost spektrometrů je určena velikostí štěrbin, použitým detektorem (počtem a velikostí pixelů), hustotou vrypů na ohybové mřížce (případně disperzí a vrcholovým úhlem hranolu), použitou optikou a její kvalitou a celkovou konstrukcí přístroje.



Obr. 5 - Monochromátor s rovinnou mřížkou



Obr. 6 - Spektrometr s konkávní mřížkou

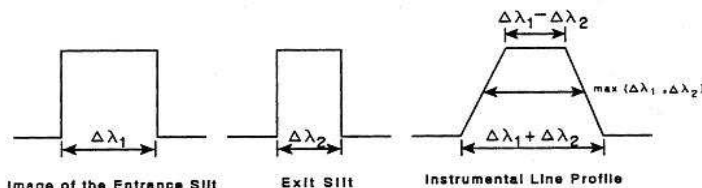
Na obr. 5 je příklad klasického monochromátoru s rotující rovinnou mřížkou a pevnými štěrbinami, na obr. 6 je příklad nejjednoduššího spektrometru s konkávní mřížkou a řádkovým nebo maticovým senzorem. Šířka a výška výstupní štěrbinu je zde rovna velikosti pixelu na detektoru. Pološířka (FWHM) instrumentálního profilu (IP) spektrometrů dle obr. 5 a 6 je zjednodušeně dána následujícími vzorci:

IP (FWHM) = (lineárním rozlišení) x (šířka dominantní štěrbinu)

$$IP(\lambda) = w \cos \beta(\lambda) / k n L(\lambda) \quad (3)$$

kde **IP** je instrumentální pološířka [mikrony], **w** je šířka dominantní štěrbinu [mikrony], **L** je délka výstupní větve [mm], toto vše v závislosti na vlnové délce λ , **k** je spektrální řád a **n** je počet vrypů na mřížce na 1mm.

Dominantní štěrbinou je buď výstupní štěrbinu a nebo obraz vstupní štěrbinu na detektoru, je-li rozsahově větší, viz následující obrázek:



Obr.7 Výstupní profil zobrazení je dán konvolucí zobrazení vstupní štěrbinu na detektoru a tvaru výstupní štěrbinu a má vždy charakteristický trapézový profil.

Rozlišovací schopnost - praxe

U spektrometrů s řádkovými senzory máme většinou již od výrobce pevně dáno jejich konstrukční uspořádání a volitelné jsou pouze tyto elementy: šířka (a výška) vstupní štěrbinu, počet pixelů na detektoru (šířka

pixelu = šířka výstupní štěrbinu), počet vrypů na mřížce, počáteční vlnová délka a tím i rozsah vlnových délek, které dopadnou na detektor.

Postup určení IP je následující: Zvolený a proto známý rozsah vlnových délek daný mřížkou a počáteční vlnovou délkou vydělíme počtem pixelů na detektoru a tím dostaneme lineární rozlišení např. v nm/pixel.

Dále si zvolíme velikost vstupní štěrbinu. Úzká štěrba nám zajistí větší rozlišovací schopnost, avšak za cenu snížené citlivosti přístroje. Volba její šířky a výšky je proto vždy kompromisní.

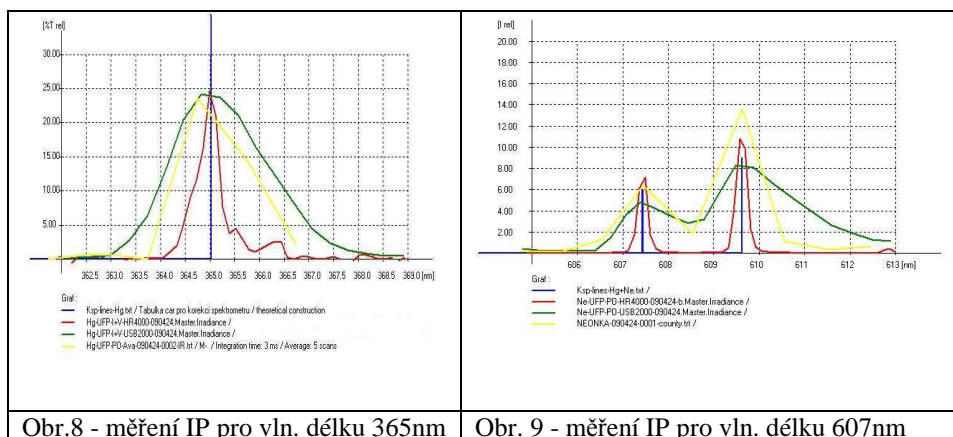
Posvítíme-li do spektrometru monochromatickým zdrojem světla, jeho obraz se rozestře na detektoru na určitém počtu pixelů. Počet takto osvětlených pixelů nám po vynásobení lineárním rozlišením určí instrumentální profil našeho přístroje a poloviční počet (hodnotu udává výrobce v tabulkách) zvětšený o jeden pixel pak pološířku tohoto profilu.

Jako příklad si uvedeme výpočet rozlišovací schopnosti určené pološířkou instrumentálního profilu pro spektrometr USB 2000 :

1. rozsah je 250-850nm, zobrazovaný rozsah je 850-250 = 600nm
2. detektor má cca 2000 využitelných pixelů
3. => lineární rozlišení (disperze) : 600nm / 2000pixelů = 0.3 nm/pixel
4. štěrba 10mikronů => rozestření pološířky čáry na 3.2 pixelů (z tabulky) +1 = 4.2
5. IP => optické rozlišení (optical resolution - FWHM): 0.3nm/pixel x 4.2 = cca 1.26nm

Obdobně bychom určili i pološířku instrumentálního profilu pro spektrometry HR4000 (0.37nm) a AvaSpec2048 (1.4nm) .

Nyní se pokusíme prakticky ověřit rozlišovací schopnost těchto spektrometrů.



Obr. 8 - měření IP pro vln. délku 365nm

Obr. 9 - měření IP pro vln. délku 607nm

Rozlišovací schopnost ověříme změřením profilu emisní čáry rtuťových par (obr.8 vlevo) z nízkotlaké rtuťové výbojky a podle Rayleighova kritéria (obr.9 vpravo) při rozlišování dvou emisních čar neonových par z neonové doutnavky. Při měření je nutné dodržet následující podmínky: použít nízkotlaké výbojky nebo doutnavky, měřit ihned po jejich nastarování a zajistit, aby spektrometry nebyly přesvětleny.

Z obr. 8 dostaneme tyto pološířky instrumentálního profilu :

- pro vln. délku 365nm: HR4000/0.5nm, USB2000/1.8nm, AvaSpec2048/nelze stanovit

Z obr.9 dostaneme podle Rayleighova kritéria rozlišovací schopnost $\delta\lambda$:

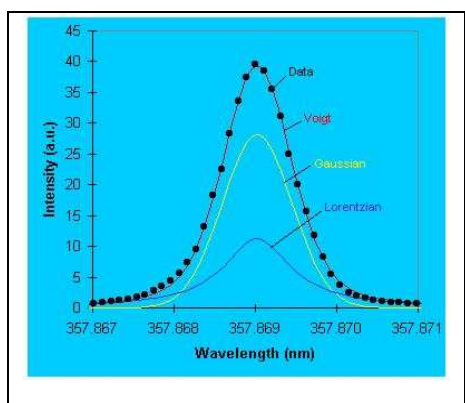
- pro vln. délku 607nm: HR4000/<2nm, USB2000/2nm, AvaSpec2048/>2nm

Je zřejmé, že určování rozlišovací schopnosti podle Rayleighova kritéria je komplikovanější a nepraktické. Naopak určování instrumentálního profilu měřením emisních čar je jednodušší a takto změřené rozlišovací schopnosti jsou v dobré shodě s tím, co pro svoje výrobky uvádějí výrobci. Malé rozdíly jsou způsobeny nepřesnostmi v měření a nedokonalé zajištěnými podmínkami pro měření. Pro zcela přesná měření by bylo nutné zajistit nadstandardní laboratorní podmínky. Pro orientační měření jsou však běžné laboratorní podmínky postačující.

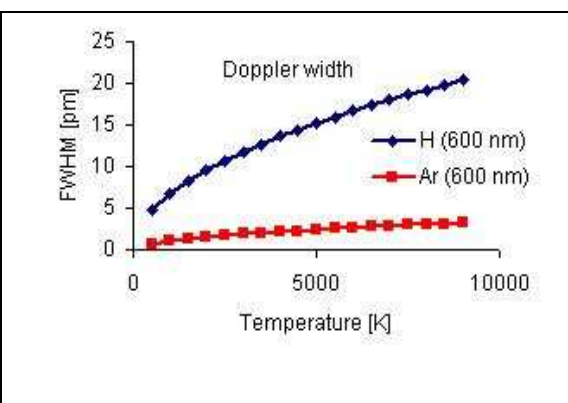
Emisní čáry

Emisní čáry, tak jak je stvořila matka Příroda (odtud přírodní čáry s přírodní pološířkou), mají profil nazývaný po známém fyzikovi Lorentzův profil. Ten je určen pouze neurčitostí jednotlivých energetických stavů excitovaných a ihned vyzářujících atomů, částečně těž dobou, za kterou se změna excitace-vyzáření uskuteční. Vlivem tlaku a teploty na pohyb atomů v plynu pak dochází k dalším efektům (dopplerovský efekt změny vln. délek), které Lorentzův profil rozšiřují ve smyslu Gaussova pravděpodobnostního rozdělení.

Kombinací Gaussova a původního Lorencova profilu pak dostáváme výsledný fyzikální profil nazvaný podle svého objevitele Voigtův.



Obr. 10 - fyzikální profil emisní čáry



Obr. 11 - vliv dopplerovského efektu

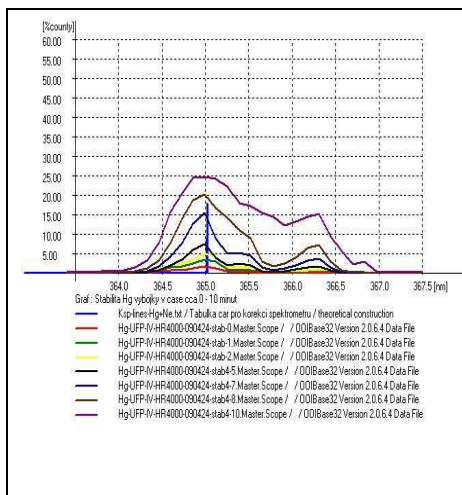
Odchyly intenzity (ve vlnočtech) jsou dány následujícím vzorcem.

$$I_E(\nu) = I_L \frac{mc^2}{2kT\nu_0^2\pi} \exp\left[-\frac{mc^2}{2kT} \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu_0^2}\right] \quad (3)$$

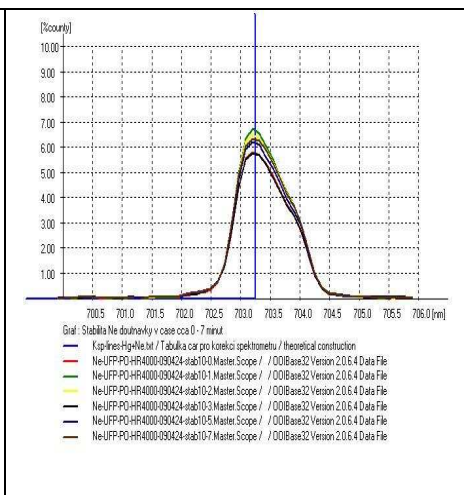
Podle teorie a přesných fyzikálních měření jsou pro běžné teploty, jaké se ve výbojkách v ionizovaných plynech vyskytují, fyzikální pološířky emisních čar řádově v pikometrech, tj. pro běžné spektrometry se jedná o čárové zdroje.

Spektrometry - kalibrace

Před měřením rozlišovací schopnosti je užitečné spektrometry zkalibrovat. K tomu je vhodné použít shodných podmínek, jaké byly doporučeny pro měření rozlišovací schopnosti. Přitom je dobré znát stabilitu kalibračních zdrojů emisních čar a efekty, k nimž během kalibrace dochází.



Obr.12 - stabilita Hg výbojky 0 - 10min



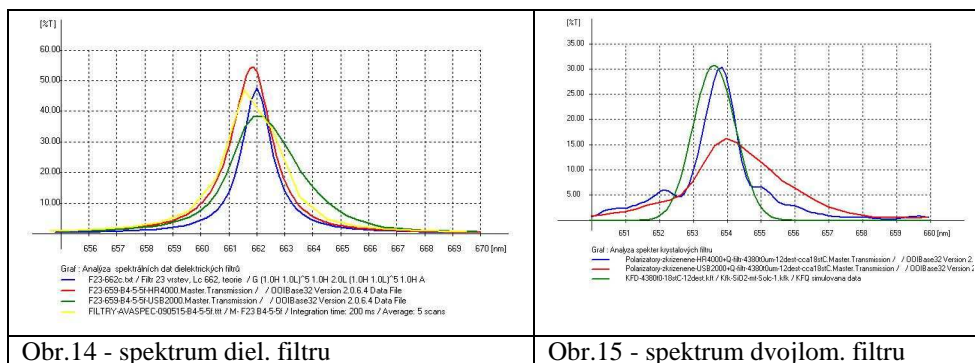
Obr. 13 - stabilita Ne doutnavky 0 - 7min

Z obr.12 a 13 je zřejmé, že stabilita doutnavky je díky nižšímu vyzařovanému výkonu při zobrazení spektrometrem i ve skutečnosti mnohem lepší než tatáž stabilita u výbojky rtuťové.

Není však nutné se i při použití Hg výbojky obávat kalibrovat delší dobu, protože emisní maxima se posouvají jen minimálně a rozšíření profilu měřené čáry padá na vrub přesvětlení spektrometru, ke kterému po přechodu výbojky na plný výkon většinou dochází. Pak dojde i ke zdánlivému rozšíření čar, k němuž, jak vidno z výše uvedeného popisu emisních čar, za běžných provozních teplot u výbojek a doutnavek nemůže dojít.

Spektrometry - analýza dat

Známe-li rozlišovací schopnost našich spektrometrů, můžeme přistoupit k analýze naměřených dat. Konkrétně se zaměříme na měření pološířky dielektrických filtrů a krystalových dvojlomných filtrů Šolcova typu.



Na obr. 14 je příklad části spektra dielektrického filtru napařeného z 23 dielektrických vrstev a změřeného třemi spektrometry s různou rozlišovací schopností, na obr.15 je příklad spektra dvojlomného předsádkového filtru složeného z 12 destiček o tloušťce 4.308mm . V obrázcích jsou též doplněny i teoreticky vypočtené spektrální charakteristiky filtrů. Z obr.14 lze odečíst pološířky měřeného filtru F23 (23 vrstev) s maximem 662nm a typovým označením B4-5-5f :

- teorie F23/1.6, HR4000/2.2, USB2000/2.6, AvaSpec/2.5nm.

Vzhledem k rozlišovací schopnosti použitých spektrometrů lze soudit, že pološířka skutečného filtru je spektrometrem HR4000 změřena přesně a je proti teoretické pološířce skutečně o cca 0.6nm širší, což bude způsobeno nepřesnostmi v tloušťkách napařených vrstev a dalšími objektivními vlivy (absorpce ve vrstvách, nedokonalou dooxydací atd.). Dále je zřejmé, že pološířka naměřená spektrometry USB2000 a AvaSpec2048je již větší než skutečná a je to již způsobeno menší rozlišovací schopností těchto přístrojů.

Z obr. 15 je zřejmé, že spektrometrem HR4000 měřená pološířka dvojlomného filtru (cca 1.3nm) téměř odpovídá teoreticky vypočtené hodnotě (1.5nm - menší měřená hodnota je způsobena ne zcela přesným nastavením destiček dvojlomného filtru) a spektrometr správně vykresluje charakteristiku filtru. Naproti tomu spektrometr USB2000 (naměřeno 2.6nm) již požadavkům na přesná měření těchto úzkopásmových filtru nevyhovuje.

Tento článek, zde ve zkrácené podobě, je součástí řešení projektu Cíleného výzkumu a vývoje AV ČR s číselným označením 1 SQ 1008 20502 a vznikl za jeho podpory. Vzorce a výsledky měření zde publikované jsou akceptovatelné i na větší spektrometry s velkým rozlišením používané na hvězdárnách k vědeckým aplikacím a výzkumům.

Použitá literatura:

- [1] Firemní webové stránky a katalogy firmy AVANTES
- [2] Firemní webové stránky a katalogy firmy OceanOptics
- [3] Firemní webové stránky firmy HORIBA Jobin Yvon
- [4] Webové stránky www.thespectroscopynet.com
- [5] Webové stránky en.wikipedia.org
- [6] J.M. Lerner and A. Thevenon: The Optics of Spectroscopy
- [7] Pavel Oupický: Spektrometry - základy konstrukčního řešení