



TARTU RIHKLIK ÜLIKOOL

SPEKTROSKOOPIA  
PRAKTIKUMI TÖÖJUHENDID

L. Tuvikene

TARTU 1969

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL  
Eksperimentaalfüüsika kateeder

SPEKTROSKOPIA PRAKTIKUMI TÖÖJUHENDID

L. Tuvikene

Tartu 1969

И. Тувилене

**РУКОВОДСТВО К ПРАКТИКУМУ**

**ПО СПЕКТРОСКОПИИ**

На эстонском языке

Тартуский государственный университет  
СССР, г. Тарту, ул. Ленноэми, 18

Vastutav toimetaja P. Tagel

Korrektor A. Norberg

=====  
TRU rotaprint 1969. Paljundamisele antud 18. III 1969.  
Trükipoognaid 5,0. Tingtrükipoognaid 4,55. Arvestuspoog-  
naid 4,0. Trükiarv 500. Paber 30 x 42. 1/4.  
MB 09629. Tell. nr. 217.

Hind 20 kop.

## E e s s õ n a .

Käesolev väljaanne on mõeldud õppevahendiks Füüsika-Keemiateaduskonna füüsikaosakonna üliõpilastele peamiselt kolme spektroskoopiaalse töö tegemisel.

Tööjuhendid ei ole kõigis osades ammendavad ja nõuavad eelteadmisi aatomifüüsikast, optikast ning mõningate spektroskoopiaalaste materjalide uurimist erialasest kirjandusest, mille loetelu on antud väljaande lõpus. Viited kirjandusele on tekstis.

Autor.

## I. SISSEJUHATUS SPEKTROSKOOPIASSE.

Spektroskoopilised meetodid aine (proovi) kvalitatiivse ja kvantitatiivse koosseisu määramiseks põhinevad valguse spektraalse jaotuse uurimisel, mida kiirgab, neelab või hajutab uuritav aine (proov). Vastavalt sellele on otsustarbekohane jaotada spektraalseid analüüsimeetodeid emissioon-, absorptsioon- ja kombinatsioonhajumise spektraalanalüüsiks.

Spektraalanalüüsil kasutatav spektroskoopiline uurimisagregaat koosneb kolmest põhisüsteemist:

1) ergastusseadmest (kaar, sädemik, leek jt.) uuritava aine ergastamiseks;

2) spektraalaparaadist (spektroskoop, spektrogramm), mis ergastatud aine poolt kiiratud kiirguse disperseerib spektriiks;

3) spektri registreerimissüsteemist (silm, fotoplaat, fotoelement, FEX jt. ).

Selleks aga, et teha kindlaks spektri kaudu uuritavat ainet (tema struktuur, s.o. elektronkesta ja tuuma omadused, kontsentratsioon proovis jm.), on vaja teooriat, mis seaks spektrit (täpsemalt - spektraalset intensiivsuse jaotust) aine-struktuuri ja muuga. Vastavate teooriatega võib tutvuda raamatus [1] .

### § 1. Spektrite ergastamine. Spektrijoonte intensiivsused.

Aine jaoks gaasilises faasis on vaadeldavad järgmist tüüpi spektrid: a) joonspektrid, mis tekivad elektronseose üleminekute tulemusena aatomites ja ioonides; b) ribaspektrid, mis on iseloomulikud molekulidele ja tekivad molekulide elektron-, võnkumis- ja pöörlemisenergiate muutumise tulemusena; c) pidevad spektrid, mis tekivad selle tulemu-

senä, et vabad elektronid - tekkinud ergastusseadme poolt kuumutatud gaasis ja liikudes kiirendatult kas ioonidest mööda või positiivsete ionide haardesse, - kiirgavad valgusenergiat. Vabade elektronide kiirgusenergia ei ole kvantiseeritud, s.t. võib omada kõiki võimalikke väärtusi vastandina atomaarsele süsteemile, mille energia on kvantiseeritud ja mis seetõttu kiirgab joonspektrit. Kuid pidevat spektrit kiirgavad ka hõõguvad tahked kehad (näiteks elektroodide otsad kaar- ja sädeallikates). Niisiis joonspektri (või ribaspektri) võimaliku segaja foonina tuleb arvestada pideva spektri olemasolu.

Spektrijoonte ergastamine toimub järgmiselt. Kui gaasi temperatuur on küllalt kõrge selleks, et gaasis oleks palju selliseid osakesi, mille energia on võrreldav aatomi ionisatsiooni energiaga või molekuli keemilise seose energiaga, siis osakeste pörkumisel teostub üsna tihti ionisatsioon ja dissotsiatsioon. Sellist osaliselt ioniseeritud gaasi nimetatakse plasmaks. Elektrivoolu läbimisel gaasist tõuseb temperatuur. Kõrge temperatuur ongi vajalik plasma helenduse ergastamiseks sellistes allikates nagu kaar ja säde. Temperatuuri tõusuga gaasi ionisatsioonaste kasvab ja peale ühekordselt ioniseeritud aatomite tekivad ka kahe- ja kolmekordselt ioniseeritud aatomid. Ionisatsioonistatse  $\frac{M_0}{N_0}$  sõltuvus temperatuurist on esitatav järgmiselt:

$$\frac{M_0}{N_0} = \frac{A}{N_e} \cdot (kT)^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (1)$$

kus  $M_0$ ,  $N_0$  ja  $N_e$  on vastavalt ionide, aatomite ja elektronide kontsentratsioon,  $A$  on konstant,  $E_i$  - ionisatsiooni energia,  $k$  - Boltzmanni konstant,  $T$  - gaasi temperatuur.

Kuumutatud gaasis kulgevad osakeste üksteisega pörkumise tulemusena mitmesugused protsessid, mis on seotud energiavahetusega osakeste vahel. Mitteergasta-

tud aatom, põrkudes küllalt kiire elektroniga, võib siirduda ergastatud seisundisse, seejuures elektron kaotab kiineetilist energiat. Ümberpöörduvalt, ergastatud aatom võib põrkuda ka elektroniga ja selle tulemusena siirduda põhiseisundisse, andes oma ergastuse energia elektronile. Aatomit saab ergastada ka kiirguskvantidega (elektromagnetilise väljaga) ja ergastatud aatom võib üle minna põhiseisundisse valguskvantide kiirgamise tulemusena.

Kui realiseerida mõnesugune konstantne ergastamistingimus, siis aatomite arv antud energiaeetilisel nivool on määratud sellega, et igas ajavahemikus nende protsesside arv, mis on soodsad sellele nivoole aatomite ergastamisega, on võrdne nende protsesside arvuga, mis viivad aatomid sellelt nivoolt ära. Ergastusallika ruumiühikus olevate (energiaseisundist  $E_k$  energiaseisundisse  $E_r$  üleminevate) aatomite poolt kiiratud energia ajaühikus, s.o. spektri-joone intensiivsus  $I_{kr}$  avaldub:

$$I_{kr} = N_k A_{kr} h\nu_{kr}, \quad (2)$$

kus  $A_{kr}$  - spontaanse ülemineku tõenäosus (seisundist  $k$  seisundisse  $r$ ),  $N_k$  -  $k$ -ndas ergastatud seisundis olevate aatomite arv ruumiühiku kohta,  $h\nu_{kr}$  - ühe aatomi poolt kiiratud kvandi energia (sagedusega  $\nu_{kr}$ ). Valemis (2) ei ole arvestatud seda võimalust, et plasma seesmistest aatomite poolt kiiratud valgust (spektrit) võidakse neelata plasma välise kihi poolt.

Spektrijoonte intensiivsuse valemi (2) edaspidisel teisendamisel arvestame, et plasmas leiab aset termodünaamiline tasakaal. Arvestades viimast, saame Boltzmanni statistilise jaotuse järgi avaldada ergastatud aatomite jaotuse seaduse, s.o.

$$N_k = N_0 \frac{g_k}{g_0} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (3)$$

Valemis (3)  $N_0$  ja  $N_k$  on vastavalt põhiseisundis ja ergastatud seisundis  $k$  olevate aatomite kontsentratsioonid,  $E_k$  - aatomi  $k$ -nda nivoo ergastuse energia,  $g_0$  ja  $g_k$  - põhi- seisundi ja ergastatud seisundi statistilised kaalud. (Analoogilistes tingimustes ionide kontsentratsiooni arvutamise valemi (1) järgi). Asendame  $N_k$  valemist (3) valemisse (2) ning saame spektrijoonte intensiivsuse valemi kujul

$$I_{kk} = \underbrace{N_0}_{CN} A_{kk} \frac{g_k}{g_0} h \nu_{kk} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (4)$$

Kui temperatuur ei ole nii kõrge, et aatomeid ioniseerida või ergastada, siis ergastamata aatomite arv  $N_0$  ei vähene (s.t.  $N_0 = \text{const}$ ). Sel tingimusel on valemist (4) näha, et kui  $E_k$  on võrreldav  $kT$ -ga, siis spektrijoonte intensiivsused sõltuvad oluliselt temperatuurist. Kui  $E_k \gg kT$ , siis vastavate spektrijoonte intensiivsused lähenevad nullile; kui aga  $E_k \ll kT$ , siis eksponentsiaallige valemis (4) läheneb ühele ja spektrijoonte intensiivsused muutuvad sõltumatuks temperatuurist. Tuleb kohe märkida, et viimasel juhul tehtud järeldus ei ole õige, sest sel juhul  $N_0 \neq \text{const}$  ja  $N_0$  hakkab vähenema temperatuuri tõusuga. Temperatuuri tõustes kasvab ka ionide arv. Viimane põhjustab seda, et kõrgetel temperatuuridel neutraalsete aatomite spektrijoonte intensiivsused hakkavad kahanema, ionidega seotud joonte intensiivsused aga kasvavad.

Nagu eespool selgus, on valemi (4) tuletamisel arvestatud, et plasmas valitseb termodünaamiline tasakaal. Kuid reaalses plasmas ei ole täielik termodünaamiline tasakaal võimalik, sest leiavad aset energia kao protsessid: kiirgus, soojusjuhtivus, kiirete osakeste plasmast väljumine jm. Teisest küljest täieneb plasma energia elektrivoolu läbimisega kaarest, sädemest või keemiliste reaktsioonide arvel leegis. Plasmas statsionaarse seisundi loomiseks tuleb realiseerida energetilise tasakaal, s.o. kaod kompen-

seerida plasmasse juurdetulnud energiaga. Võib näidata (vt. [2]), et suurtel rõhkudel plasmal (kui põrgete arv on suur) isegi atmosfäärirõhul töötava kaare ja sädeme plasmal valitseb peaaegu energia tasakaal. Madala rõhuga gaaslahendusel (näit. Geisleri lahendusel) on kõrvalekaldu mine tasakaaluseisundist tunduvalt.

Valemit (4) võib vaadelda seosena spektrijoone intensiivsuse ja vastavate aatomite kontsentratsiooni  $C$  vahel, s.o.

$$I \sim aC, \quad (5)$$

kus

$$C \sim N_0, \quad a = A_{K\kappa} \frac{g_K}{g_0} h \nu_{K\kappa} e^{-\frac{E_K}{kT}}.$$

See lineaarne seos (5) spektrijoone intensiivsuse ja prooviaine kontsentratsiooni  $C$  vahel osutub õigeks ainult väikeste kontsentratsioonide korral. Praktika näitab, et ligasuguste kontsentratsioonide korral, kaasa arvatud ka suured kontsentratsioonid, kehtib seose (5) asemel järgmine üldisem seos

$$I = aC^b, \quad (6)$$

kus parameetrite  $a$  ja  $b$  väärtused antud allika ning valitud spektrijoone jaoks jäävad konstantseteks küllalt laias kontsentratsioonide vahemikus. Parameeter  $b$ , mille väärtused on ühest väiksemad ( $b < 1$ ), arvestab plasma mõnede kiirgusspektrijoonte omaneeldumist (reabsorptsiooni) elektroodidevahelises plasmal. Omaneeldumine on eriti märgatav suure  $C$  korral. Plasma koguneeldumine on võrdeline

$$KNd,$$

kus  $K$  - neeldumiskordaja,  $N$  - neelavate aatomite kontsentratsioon,  $d$  - plasma paksus. Selle omaneeldumise tõttu mõnede kiirgusspektrijoonte tsentris esineb intensiivsuse kaahanemine (lohk). Niisuguse moonutatud profiiliga kiirgusspektrijooned on tähistatud spektrijoonte tabelites sümboliga  $R$ .

Kvantitatiivse analüüsi läbiviimiseks seose (6) abil määratakse valitud režiimiga allika korral kordajad a ja b eksperimentaalselt, kasutades kindlaid etaloonproove.

## § 2. Valgusallikatest.

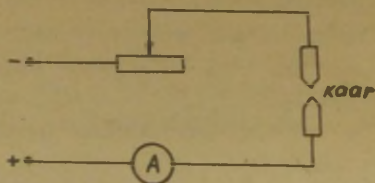
Spektroskoopias (eriti spektraalanalüüsis) kasutatavad valgusallikad peavad võimaldama tahke (vedela) prooviaine viimist gaasilisse faasi ja selles ergastama. Seejuures on soovitatav, et ergastatud gaasi (auru) poolt kiiratud joon-spekter (või ribaspekter) oleks võimalikult intensiivne, samal ajal kui pidev spekter omaks minimaalset intensiivsust. Peale selle peaks allika kiirgus (spekter) olema võimalikult stabiilne registreerimisaja vältel.

Igasugune plasma temperatuuri muutus põhjustab spektrijoonte intensiivsuse muutusi. Intensiivsuse sõltuvus temperatuurist on erinev aatomite ja ioonide spektrijoontel. Seepärast temperatuuri muutumine ei põhjusta mitte ainult nende intensiivsuste absoluutsete vaid ka suhteliste väär-tuste muutumist. Seepärast võib iooni ja aatomi spektrijoonte intensiivsuste suhet kasutada valgusallika stabiilsuse hindamisel.

1. Leek. Spektraalanalüüsis kasutati esimese valgusallikana gaasipõletati leeki. Tänapäeval valitavad põlevad segud võimaldavad saada väga erineva temperatuuriga leeki (kuni 5000° C) (vt. [2] lk.33). Selle tõttu saab sageli valida ergastamistingimused nii, et vastav leek lisandispektrit ergastab, põhiainet aga mitte. Leekspektris on joonte arv sageli väike (väiksem kui kaar- ja sädespektris), mistõttu tema uurimine on lihtsam. Segajatena esinevad sageli molekulaarspektrid.

2. Kaar. Spektraalanalüüsis kasutatakse laialdaselt alalisvoolu kaart, mille toiteskeem on antud joonisel 1.

Kaare plasma on mittehomoogeenne. Katoodi lähedal asub õhuke katoodi kiht, mis põhjustab potentsiaali tunduva



Joonis 1.

languse. Aine (aatomite, ioonide) ergastamise tingimused selles kihis erinevad ülejäänud plasmas valitsevatest tingimustest.

Kaare elektrodide potentsiaalide vahe  $U$  kaare põlemise ajal sõltub elektrodide materjalist, kaart läbiva voolu tugevusest, kaare vahemiku suuruselt, atmosfääri koosseisust ja rõhust, milles põleb kaar. Tavaliselt  $U$  võrdub 60 - 120 V ja voolutugevus on mõnest amprist kuni mõnekümne ampri ni.

Kaare põlemiseks on vaja alal hoida termoelektronide emissioon kuumalt katoodi pinnalt. Selleks on aga vaja, et katoodi temperatuur oleks küllalt kõrge. Viimane omakorda nõuab vastava elektrilise režiimi valikut.

Elektrodide kõrge temperatuur põhjustab nende intensiivse aurustumise ja kaare vahemik täidetakse elektrodide aine aurudega. Mida madalam on nende aatomite ionisatsioonipotentsiaal, mis asuvad kaare plasmas, seda kergemini tekib kaarlahendus, s.t. seda väiksemad on voolu tugevus ja pinga kaarlahenduse hoidmiseks. Näiteks 6-mm läbimõõduga raud-elektrodide vahel põleb hästi kaar voolutugevusel 2 - 3 A, kaare põlemiseks sama läbimõõduga süsielektrodide vahel on vaja voolu 8 - 10 A.

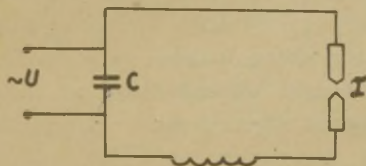
Ühesuguse läbimõõduga kaareelektroodidest on kõrgem

temperatuur anoodil (kuni  $4000^{\circ}\text{C}$ ). Plasma temperatuur vasesest või rauast elektrodide vahel on kuni  $5500^{\circ}\text{C}$  ja süsielektrodide vahel umbes  $7000^{\circ}\text{C}$ . Viies elektroodidesse madalate ionisatsioonipotentsiaalidega lisandid, kaare plasma temperatuur langeb.

Peale alalisvoolu kaare kasutatakse spektraalanalüüsi jaoks ka vahelduvvoolu kaart. Tavalist tüüpi (vt. joonis 1) kaar vahelduvvoolu toitel, eriti aga metallelektroodidega, ei põle stabiilselt. Stabiilsuse suurendamiseks on kombineeritud vahelduvvoolu (50 Hz) toitega kaare vahemikule lisaks läbilöögiimpulssi andev kõrgsagedusliku väikese võimsusega kõrgepingeseade. Toodetakse vastavaid kaaregeneraatoreid  $\mathcal{D}\Gamma-1$  ja  $\mathcal{D}\Gamma-2$ .

Süsielektroodidega kaarspektris esineb peale süsiniku ja lisandi joonte veel pidev spekter, laboratooriumi atmosfääris sisalduvate elementide jooni ja tsüaani CN molekularseid ribasid. Viimased asuvad spektraalvahemikus  $4200\text{ \AA} - 3500\text{ \AA}$ . Tuleb märkida, et rea elementide osa tundlike jooni langeb ka sellesse vahemikku, kus nende identifitseerimine on CN ribade olemasolu tõttu raskendatud.

3. Säde. Sädeergastusseadme elektrilise skeemi üks lihtsamatest variantidest on antud joonisel 2. Võnkekonn-



Joonis 2.

tuur koosneb mahtuvusest  $C$ , induktiivsusest  $L$  ja sädelahenduse vahemikust  $I$  (laiusega 1 - 3 mm). Sädemiku elektroo-

did on ainest, mille spektrit tahame uurida. Kondensaator C laetakse perioodiliselt pingeni U (10 - 15 kV), mis on enamikul juhtudel küllaldane läbilöögiks elektrootide vahemikus I. U suurus sõltub elektrootide materjalist, kujust, sädevahemiku laiusest, elektrootidevahelisest atmosfäärist jm.

Sädemiku elektrootide vahel tekkivat helendust võib jagada kahte staadiumi: läbilöögistaadium - selle staadiumi vältel on vaadeldav ioniseeritud atmosfääris moodustunud kanali helendus, mille spektris on näha õhu koosseisu kuuluvate ainete spektrijooned; võnkuva lahenduse staadium - selle jooksul paiskub elektrootide pinnalt välja elektrootide aine aurude purse (samm) ja on vaadeldav selle aine intensiivne kiirgusspekter. Sädelahenduse võnkumisperioodi T võib ligikaudu hinnata Thomsoni valemi järgi, s.o.

$$T = 2\pi\sqrt{LC}.$$

Praktikas enamkasutatud juhtudel on  $L \approx 10^{-4}$  ja

$$C \approx 10^{-2} \mu F \text{ ning } T \approx 10^{-6} \text{ sek.}$$

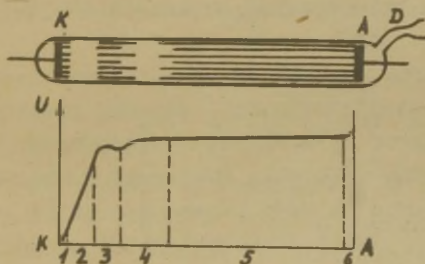
Keskmine voolutugevus  $\bar{j}$  sädelahendusel on avaldatav järgmiselt:

$$\bar{j} = \frac{2Q}{T} = \frac{U_{\text{labilöök}} \cdot C}{\pi\sqrt{LC}} = \frac{U_{\text{labilöök}}}{\pi} \sqrt{\frac{C}{L}} \quad (7)$$

Seega omainduktsiooni suurendamisega keskmine voolutugevus väheneb, koos sellega väheneb ka voolu tihedus sädekanalis, sest kanali diameeter muutub vähe voolutugevuse muutumisel. Omainduktsiooni vähendamine aga annab võimaluse sädelahenduse temperatuuri tõstmiseks voolu tiheduse suurenemise arvel. Väikestel omainduktsiooni juhtudel sädeme keskmine temperatuur ulatub 10000 - 12000° C ja sellega ergastatakse peamiselt ionide spektreid. Sädeeadme suure omainduktsiooni korral temperatuur langeb ja spekter läheneb kaarspektrile. Joonisel 2 antud skeemi säde ei tööta küllalt stabiilselt. Stabiliseeritud sädegeneraatoreid

teedetakse seeriana ИГ (ИГ -1, ИГ -2, ИГ - 3).

4. Gaaslahendustorud. Kui gaasist või aurust, mille rõhk on 0,1 - 10 mm Hg sammast, lasta läbi alalisvool, siis on vaadeldav gaaslahendus, mida nimetatakse huumlahenduseks. Huumlahenduse plasmas ei ole termodünaamilist tasakaalu komponentide vahel. Huumlahendustoru joonisel 3 saab tühjaks pumbata ja täita uuritava gaasiga toru jätku D kaudu. Helendus huumlahendustoru katoodi K ja anoodi A vahelisel alal on jaotatav tsoonideks 1, 2, 3, 4, 5, 6 vastava potentsiaali U käiguga. Nendest tähtsamad on katoodhelendus (tsoon 1)



Joonis 3.

ja positiivne samm (tsoon 5). Tsoonis 1 ergastatakse gaasi spektrijooni, millel on suur ergastuspotentsiaal ja ka katoodi aine jooni. Tsoonid 2 ja 4 on tumedad (nendest 4 on Faraday tumeruum).

Intensiivse helendusega tsooni 3 nimetatakse huumlahenduse tsooniks. Tsoon 6 on anoodpingelanguse piirkond. Katoodilähedases piirkonnas (tsoonides 1 ja 2) toimub järsk potentsiaali langus. Vastavalt sellele on selles piirkonnas kõige suurem elektrivälja tugevus, mis põhjustab tunduvalt spektrijoonte laienemist. Positiivse samba piir-

konnas on väljatugevusel suhteliselt väikesed väärtused ja selle piirkonna helendust kasutatakse monokromaatse valgusallikana spektroskoopias, samuti gaaside spektraalanalüüsiks.

Monokromaatsemate spektrijoonte saamiseks tuleb vähendada uuritava gaasi rõhku  $p$  torus. Kuid väikeste rõhkude ( $p < 1$  mm Hg) korral, kasutades torus tasapinnalisi elektroode, ei ole võimalik aatomite ergastamise väikese tõenäosuse tõttu (osakeste pörked haruldased) saada vajaliku intensiivsusega kiirgusspektrijooni. Selleks, et ka väga väikestel rõhkudel (isegi  $p \approx 10^{-4}$  mm Hg) saada suure intensiivsusega spektrijooni, tuleb kasutada õõnessilindrilise katoodiga lahendustoru. Viimane kindlustab tunduvalt suurema aatomite ergastamise tõenäosuse õõneskatoodi ruumis. Vastavaid valgusallikaid nimetatakse õõneskatoodi lahendustorudeks (vt. [11] või [12]).

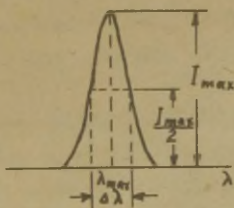
Gaaslahendustorus (joonis 3) on helenduse saamiseks kasutatavad gaasid: heelium, neon, argoon, krüpton, vesinik jt. On kasutatavad ka metallide (elavhõbeda, kaadmiumi jt.) aurud, mille rõhk võib olla tunduvalt suurem kui 10 mm Hg sammast. Toidetavad on need lahendustorud ka vahelduvvooluga (näiteks ПPK tüüpi elavhõbelambid) ja kõrgsagedusliku kõrgepingega.

### § 3. Spektrijoonte laiuusest.

Reaalne spektrijoon ei ole rangelt monokromaatne, vaid omab energiajaotust mõnesuguses lõplikus spektraalvahemikus. Viimane suurus on nullist erinev ka kõige ideaalsematel kiirgamistingimustel, s.o. kui kiirgav aatom on isoleeritud ja paigal. Nendel tingimustel kiirgab aatom spektrijoont loomuliku laiusega, mille suurus nähtava spektri keskmise osa jaoks on ligikaudu  $10^{-4}$  Å.

Kiirgavate aatomite soojusliikumine põhjustab spektri-joonte dopplerlaienemise. Kooskõlas joonisega 4 täpsustame

spektrijoone laiuse  $\Delta\lambda$ . Vastavalt teorialele (vt. [12] lk. 169) on



Joonis 4.

spektrijoone dopplerlaius avaldatav järgmiselt:

$$\Delta\lambda_D = 7,18 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{A}},$$

kus  $T$  on valgusallika temperatuur ja  $A$  aine aatomkaal. Sellest valemist on näha, et dopplerlaienemine on suurem kergetel aatomitel ja kasvab temperatuuri tõusuga. Näiteks huulahendustorus ( $T = 100^\circ \text{C} \sim 400^\circ \text{K}$ ) on gaasiaatomite kiirgusspektrijoonte dopplerlaiused järgmised:

$$\text{Ne} (\lambda = 5975 \text{ \AA} ) \text{ jaoks } \Delta\lambda_D \approx 0,019 \text{ \AA}$$

$$\text{Hg} (\lambda = 5461 \text{ \AA} ) \text{ jaoks } \Delta\lambda_D \approx 0,0056 \text{ \AA} .$$

Kaare temperatuuril ( $T \sim 5000^\circ \text{C}$ ) on need laiused umbes 7 korda suuremad.

Kui kiirgav aatom esub küllalt tugevas elektriväljas, siis tema energianivood lõhenevad teatavaks hulgaks alanivodeks (Stark'i efekt). Vastavalt sellele ka spektrijooned lõhenevad komponentideks ja nihkuvad. Niisuguseid komponente võib põhimõtteliselt vaadelda vastava lahutusvõimega

spektraalaparaadi vahendusel, kui aga ergastav väli on ajas konstant. Plasmas on aga elektrivälja tugevus ajas kiiresti muutuv ning mõõtes vastavad Starki efekti saame ajas keskmise tulemusena joonte laienemise.

Valgusallika plasmas osakestevahelise pörkumise arvestamisel (vt. [12] lk. 151) saame vastava spektrijoone laienemise, mis on võrdeline rõhuga (või osakeste tihedusega).

Peale selle tuleks arvestada readsorptsiooni - mõnede kiirgusspektrijoonte neeldumist allikas eneses (vt. [12] lk. 171), mis põhjustab ka spektrijoonte laienemist.

Sõltuvalt spektroskoopia ülesandest tuleb valida aine ergastamiseks vastav allika tüüp ja režiim, et kindlustada niisugune spektrijoone laius, mis võimaldaks põhiliste analüüsitavate joonte eraldamist. Eriti tuleb seda silmas pida isotoopide analüüsis ja tuumamomentide määramisel, mis on seotud spektrijoonte ülipeenstruktuuri (komponentide lainepikkuste erinevus on keskmiselt  $10^{-2} - 10^{-3}$  Å) mõõtmisega. See ülesanne kuulub suure lahutusvõimega spektroskoopia valdkonda ja nõuab, et spektrijoonte laius ei ületaks  $10^{-3}$  Å.

Peale valgusallikast tingitud spektrijoonte laienemise tuleb veel arvestada spektraalaparaadist endast tingitud laienemisi, nn. instrumentaalseid laienemisi. Viimased on tingitud difraktsioonist, valguse hajumisest jm.

#### § 4. Spektraalaparaatide optilistest materjalidest.

Spektraalaparaadi optiline süsteem võib olla peegelsüsteem (koosneda peegelobjektiividest, peegeldifraktsioonivõrest) või murdev süsteem (koosneda läätsedest, prismadest) või ka segasüsteem. Peegeloptika (metallpeeglitest, metallodielektrilistest peeglitest) rakendatavuse spektraalpiirkond on tunduvalt laiem murdva optika vastavast piirkonnast.

Murdev optika erinevate spektripiirkondade (vaakuumult-raviolett 10 - 2000 Å, ultraviolet 2000 - 4000 Å ,

nähtav 4000 - 7000 Å, infrapunene alates 7000 Å) jaoks tuleb valmistada erinevatest materjalidest. Prisma materjali valikut ei määra ainult tema läbilaskvus uuritavas spektraalpiirkonnas, vaid ka aine küllaldane dispersioon, s.o.  $(\frac{dn}{d\lambda})$  (kus  $n$  on materjali murdumisnäitaja ja  $\lambda$  lainepikkus).  $\frac{dn}{d\lambda}$  asemel kasutatakse materjali dispersiooni iseloomustamiseks murdumisnäitajate vahet (näiteks nähtava spektraalpiirkonna jaoks vahet  $n_F - n_C$ ). Materjali praktilise kasutamise piirkonna saamiseks tuleb kogu läbilaskvuspiirkonnast maha arvata väikese dispersiooniga piirkond.

Optiline materjal peab rahuldama homogeensuse nõudeid, et vähendada spektris hajunud valgust praktiliselt nullini.

Optilise materjali käitumist temperatuuriväljas (temperatuuriga  $t$ ) iseloomustab materjali murdumisnäitaja temperatuuri kordaja, s.o.  $\frac{dn}{dt}$  ( $\frac{1}{^\circ C}$ ).  $\frac{dn}{dt}$  on kõigi materjalide jaoks negatiivne. Flintklaasi jaoks:  $\frac{dn}{d\lambda} = -5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^\circ C}$  ja

$$\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)_D \approx 10^{-5} \text{Å}^{-1},$$

seega

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\frac{dn}{d\lambda}}{\frac{d\lambda}{dt}} \approx -0,5 \frac{\text{Å}}{^\circ C},$$

mis vastab lainepikkuse muutumisele 0,5 Å võrra ühe kraadi kohta. Olgu märgitud, et vedeliku - väävelsüsiniku - jaoks on  $\frac{d\lambda}{dt} \approx -47 \text{Å}/^\circ C$ . Need tulemused näitavad, et on vaja ka tahkete prismade ja interferomeetritega spektraalaparatuuride temperatuuri konstantsena hoida, rääkimata vedelikest valmistatud prismadest. Vastasel korral ei ole fotoplaadil saadud spekter usaldusväärne. Põhiliste optiliste materjalide omadusi esitavad andmed on antud tabelis 1.

Spektraalaparaatide koosseisu kuuluvate interfero-  
meetrite, difraktsioonivõrede, prismade, objektiivide  
optilised pinnad on kõrgekvaliteedilise väljatöötlusega, et  
tagada riista vigadest vabamat spektrit. Kuid need pinnad  
on kergesti vigastatavad. Sellepärast on praktiliste tööde  
teostamisel üliõpilastel keelatud igasuguste optiliste pin-  
dade puutumine kätega ja ka muude vahenditega pindade pu-  
hastamise eesmärgil.

Mõnesuguste jälgede esinemisel optilistel pindadel tu-  
leb sellest teatada praktikumi juhendajale.

Pärast kasutamist katta spektraalaparaat vastavate ka-  
tetega, et vähendada tolmu sattumist riistasse.

## § 5. Fotograafilisest spektrofotomeetriast.

Fotoemulsiooni tumenemine. Schwarzschildi võrrand.  
Fotoemulsiooni karakteristiklik kõver, tundlikkus, inertsus  
ja kontrastsus. Normaalne ekspositsioon. Kontrastsuse  
sõltuvus ilmutamisest, valguse lainepikkusest. Fotomater-  
jalide spektraalne tundlikkus. Fotoemulsiooni karaktrist-  
like kõverate konstrueerimine erinevate lainepikkuste jaoks  
astmelise nõrgendaja abil. Spektrijoonte intensiivsuste  
mõõtmine (vt. [2] lk. 100; [3] lk. 289; [4] lk. 105).

T a b e l 1.

Optiline materjal	Läbilaskvuspiirkond	Kasutamispkiirkond	$n_D$	$n_F - n_C$	$(\frac{dn}{dt})_D$
Kroonklaas (K)	3000 Å-2,5 μm	4000 Å-2,5 μm	1,5111	0,0084	} 10 <sup>-6</sup> -5·10 <sup>-6</sup>
Raske flint (SF2)			1,6477	0,0192	
Kristalne kvarts (SiO <sub>2</sub> )	1750 Å-3,5 μm	1850 Å-4000 Å 7000 Å-3,5 μm	1,5443	0,0078	0,5·10 <sup>-5</sup>
Liitiumfluoriid (LiF)	1080 Å- 7 μm	1080 Å-1400 Å 2,5 μm - 6,0 μm	1,3917	0,0040	2,3·10 <sup>-5</sup>
Fluoriit (CaF <sub>2</sub> )	1250 Å- 9 μm	1250 Å-2000 Å 3 μm - 7 μm	1,4338	0,0045	1,0·10 <sup>-5</sup>
Kivisool (NaCl)	2000 Å-17 μm	6 μm -15 μm	1,5443	0,0127	3,7·10 <sup>-5</sup>
Sülviin (KCl)	2200 Å-21 μm	10 μm -20 μm	1,4904	0,0113	3,6·10 <sup>-5</sup>
Kaaliumbromiid (KBr)	2200 Å-28 μm	15 μm -25 μm	-	-	-

$$\lambda_D = 5893 \text{ \AA}, \quad \lambda_C = 6563 \text{ \AA}, \quad \lambda_F = 4861 \text{ \AA}.$$

## II. SPEKTROGRAAFI KARAKTERISTIKUTE MÄÄRAMINE.

### Tööülesanne.

Spektrograafi justeerimine, spektrite fotografeerimine, lineaarse dispersiooni ja praktilise lahutusvõime määramine.

#### § 1. Teoreetilisi aluseid.

Kiirguse spektraalse koosseisu (s.o. spektri) registreerimise meetodite järgi võib spektraalaparaate klassifitseerida järgmiselt:

a) spektroskoopideks (siia kuuluvad ka stiloskoobid), mille spektrit registreeritakse visuaalselt;

b) spektrograafideks - spektri registreerimine fotoplaadile (ka filmile);

c) spektromeetriteks (ka spektrofotomeetriteks), mis võimaldavad spektris vahetult energiajaotust mõõta, kas fotoelemendiga, fotoelektronkordistajaga, termoelemendiga jt.

Iga spektraalaparaat koosneb fokuseerivast süsteemist (kollimaatori objektiiv, kaamera objektiiv), s.o. läätsede või peeglite süsteemist ja dispergeerivast süsteemist (prismad või difraktsioonivõre).

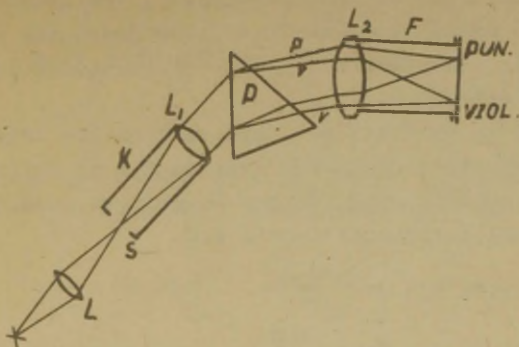
Prisma-spektrograafi põhilisteks detailideks on:

1) piluga ja objektiiviga varustatud kollimaatortorus (võimaldab paralleelse kiirtekimbu saamist);

2) prisma /ehk prismade süsteem/ (dispergeerib kimbu kiiri lainepikkuse järgi);

3) fotokaamera (fikseerib saadud spektri fotograafiliselt).

Spektrograafi töötamise põhimõtet selgitab joonis 5. Spektrograafi pilule S kollimaatortorus K projekteeritakse läätse L abil uuritava valgusallika kujutis. Pilu



Joonis 5.

asetseb kollimaatori objektiiv  $L_1$  fookuses.

Kollimaatori objektiivist  $L_1$  langeb valgus paralleelse kimbuna prismale  $P$ , mis dispergeerib kimbu koostisosadeks, tekitades iga lainepikkusega kiirtele oma paralleelse kimbu. Spektraalselt homogeensete kimpude kõrvalekaldumine esialgsest suunast oleneb nende lainepikkusest ja on suurem lühema lainepikkusega kiirte puhul. Erinevate lainepikkustega paralleelsed kiirtekimbud langevad fotokaamera  $F$  objektiivile  $L_2$  ja koonduvad selle fokaaltasandil. Iga monokromaatiline kimp annab seejuures objektiivile  $L_2$  abiteljel pilu kujutise, mis on antud kimbu (vastava lainepikkusega) kiirte värvi. Tekkivate pilukujutiste vaatluse hõlbustamiseks võib paigutada spektrograafi kaamera fokaalpinda mattklaas. Kõigi lainepikkustega (mida antud valgusallikas sisaldab) kimpude pilukujutiste kogum moodustabki valgusallika spektri.

Iga spektraalaparaati iseloomustavad järgmised optilised karakteristikud (peale aparadile omase rakendatavuse spektraalpiirkonna): 1) dispersioon; 2) lahutusvõime; 3) valgusjõud koos spektri heledusega.

## 1. Prisma-spektraalaparadi dispersioon.

Spektraalaparadi (spektrograafi, spektroskoobi jt.) dispersioon määrab kiirguse ruumilise jaotumise lainepikkuste järgi. Kasutatakse nii nurkdispersiooni kui ka liinearset dispersiooni.

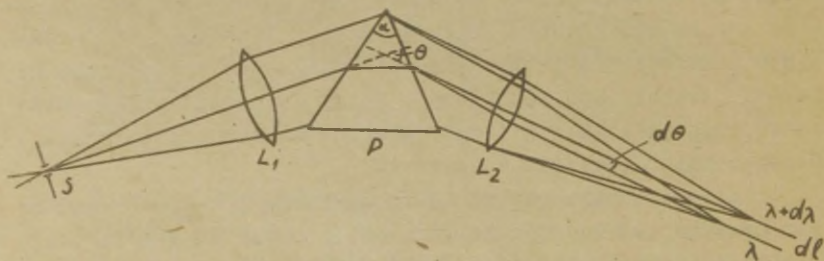
Kui  $\Theta$  on prismast väljunud valguskiire lainepikkusega  $\lambda$  kõrvalekaldumisnurk (vt. joonis 6) prismale langeva kiire suhtes, siis  $\Theta$  ja  $\lambda$  diferentsiaalide suhe määrab prisma nurkdispersiooni, s.o.

$$\psi = \frac{d\Theta}{d\lambda} \quad (8)$$

Viimane näitab kiire kõrvalekaldumisnurga muutumise kiirust antud prisma lainepikkuse muutudes antud spektripiirkonnas.

Nurk  $\Theta$  sõltub (antud langemisnurga korral) dispergeeriva süsteemi (prisma) murdumisnäitajast  $n$  ja see omakorda sõltub lainepikkusest  $\lambda$ , seega

$$\frac{d\Theta}{d\lambda} = \frac{d\Theta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (8')$$



Joonis 6.

Kasutame murdumisnäitaja  $n$  jaoks tuletatud valemit (prisma kaldemiinimumi asendi korral)

$$n = \frac{\sin \frac{\alpha + \theta_{\min}}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}, \quad (9)$$

kus  $\alpha$  on prisma murdev nurk ja  $\theta_{\min}$  - valguskiire kaldenurga minimaalväärtus. Diferentseerides valemit (9)

leiame  $\frac{dn}{d\theta_{\min}}$  ja edasi  $\frac{d\theta_{\min}}{dn}$ , mis peale mõningaid teisendusi avaldub

$$\frac{d\theta_{\min}}{dn} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \quad (10)$$

ning nüüd saame

$$\psi = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \cdot \frac{dn}{d\lambda}. \quad (11)$$

See ongi prisma nurkdispersiooni avaldis kaldemiinimumi asendi lähedal.

Nagu näha ei sõltu prisma nurkdispersioon tema joonmõõtmetest, vaid prisma murdvast nurgast, prisma materjalist ja spektraalpiirkonnast. Valemid (10) ja (11), mis on tuletatud kaldemiinimumi seisju jaoks, on praktiliselt rakendatavad küllalt laiades piirides.

Nurkdispersiooni avaldises (11) esineb suurus  $\frac{dn}{d\lambda}$ , mis iseloomustab prisma aine dispersiooni. Selle suuruse arvutamiseks kasutatakse valemit, mis annab murdumisnäitaja  $n$  sõltuvuse lainepikkusest  $\lambda$ . See sõltuvus on

määratud enamiku optiliste klaaside jaoks küllalt hästi Hartmanni valemiga

$$n = n_0 + \frac{c}{\lambda - \lambda_0}, \quad (12)$$

kus  $n_0$ ,  $c$ ,  $\lambda_0$  on empiirilised konstandid. Viimased määratakse kindlaks, kasutades teadaolevaid murdumisnäitaja väärtusi  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  vastavatel lainepikkustel  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ . Valemi (12) alusel saame kolm võrrandit, millest määramegi kolm otsitavat konstanti. Diferentseerides võrdust (12) saame aine dispersiooni jaoks avaldise

$$\frac{dn}{d\lambda} = - \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)^2}. \quad (13)$$

Suurus  $n$  ja koos temaga ka  $\theta$  kasvavad  $\lambda$  vähenemisega.  $\frac{dn}{d\lambda}$  kasvab kiiresti lühikestele lainepikkustele üleminekul. On teada, et iga aine disperseerib tugevamini seal, kus ta hakkab absorbeerima. Seega igal spektrograafil on kõige suurem dispersioon tema rakendatavuse piiril.

Sageli kasutatakse mitte ainult nurkdispersiooni, vaid ka joondispersiooni  $\frac{dl}{d\lambda}$ , kus  $dl$  on joonkaugus kaamera objektiivivi fokaaltasandis kahe lähestikuse spektrijoone vahel lainepikkustega  $\lambda$  ja  $\lambda + d\lambda$ .

Kui spektrograafi kaamera objektiivivi fookuskaugus on  $F_2$ , siis

$$\frac{dl}{d\lambda} = F_2 \frac{d\theta}{d\lambda}. \quad (14)$$

Peale selle kasutatakse Cauchy valemit

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

Klaasoptikaga spektrograafidel on tavaliselt kaamera objektiiv akromaadne (s.t.  $F_2$  on lainepikkusest sõltumatu). Kvartsspektrograafidel on aga tavaliselt  $F_2$  sõltuv lainepikkusest.

Joonkaugus spektrijoonte  $\lambda$  ja  $\lambda + d\lambda$  vahel avaldub valemist (14)

$$d\lambda = F_2 d\theta,$$

kus  $d\theta$  on nimetatud joonte vaheline nurkkaugus.

Praktikas tavaliselt kasutatakse joondispersiooni pöördväärtust  $\frac{d\lambda}{d\lambda}$ , mida väljendatakse Å/mm.

## 2. Prismaspektraalaparaadi lahutusvõime.

Iga spektraalaparaadi lahutusvõime  $R$  on määratud suhtega

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda},$$

kus  $\delta\lambda$  on lainepikkuste erinevus kahe kõige lähemal asuva spektrijoone vahel lainepikkustega  $\lambda_1$  ja  $\lambda_2$ , mida võib veel eraldada antud aparaadiga antud spektraalpiirkonnas lainepikkuse  $\lambda$  juures, kus

$$\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}.$$

Näiteks selleks, et lahutada Na dubleti jooni  $\lambda_2 = 5896 \text{ Å}$  ja  $\lambda_1 = 5890 \text{ Å}$ , peab aparadi lahutusvõime

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} \text{ olema vähemalt } 982,$$

sest

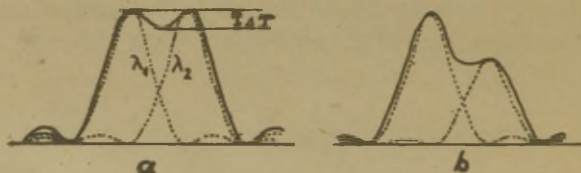
$$\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} = 5893 \text{ Å}, \quad \delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 6 \text{ Å}.$$

ja

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{5893}{6} = 982.$$

Primaspektraalaparatuuride lahutusvõime on suurusjärgus  $10^3$  kuni  $10^4$ , võrespektraalaparatuuril kuni  $10^5$ .

Iga spektrijoon kui pilu kujutis on tegelikult objektiviide, prismade ja diafragmade avade lõplikest mõõtetest tingitud difraktsioonipilt, mis koosneb heledast tsentraalsest maksimumist ja vähem heledatest kõrvalmaksimumidest (vt. joonisel 7 punktiiridega).



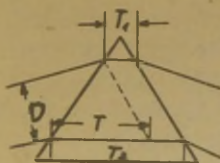
Joonis 7.

Kahte võrdse intensiivsusega spektrijoont loetakse Rayleigh' järgi lahutatavaks (eraldatavaks) sel juhul, kui joone lainepikkusega  $\lambda_1$  difraktsioonikujutise peamaksimum langeb teise joone lainepikkusega  $\lambda_2$  difraktsioonikujundi esimesele miinimumile (vt. joonis 7).

Difraktsiooniteoorias tuletatakse, et prisma (spektrograafi) lahutusvõime (lõpmata kitsa isehelenduva pilu korral) kooskõlas Rayleigh' kriteeriumiga avaldub

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = T \cdot \frac{d\lambda}{d\lambda} \quad (1.)$$

kus  $T = T_2 - T_1$  tähendab prisma läbivate äärmiste kiirte teepikkuste vahet (vt. joonis 8). Jooniselt 8 selgub, et kui prisma külg on valgustatud täies ulatuses, siis  $T$  on võrdne prisma aluse pikkusega.



Joonis 8.

Lahutusvõime ei muutu ühe prisma asendamisel mitmega, millele  $T$  pikkuste summa on võrdne lähteprisma  $T$  suurusega, kuid nurkdispersioon seejuures muutub. Muutes  $T$  suurust (antud prisma korral) kollimaatori objektiivilt langeva kiirtekimbu ristlõike läbimõõdu  $D$  (vt. joonis 8) muutmi-

se teel, muutub ka lahutusvõime, kuid nurkdispersioon jääb seejuures samaks. Sellest järeldub, et nurkdispersioon (ka joondispersioon) ja lahutusvõime on spektraalaparaadi kaheks erinevaks karakteristikuks.

Spektraalaparaadi pilu lõpliku laiuse  $S$  korral on lahutusvõime  $R$  esitatav valemiga

$$R = \frac{T \cdot \frac{dn}{d\lambda}}{1 + \frac{\phi S}{\lambda}}, \quad (15a)$$

kus  $\phi = \frac{D}{F_1}$  - kollimaatori objektiivi suhteline ava.

Rayleigh' lahutusvõime kriteerium, mis arvestab ainult spektrijoonte difraktsioonilist laienemist ja mille baasil on tuletatud ka prisma lahutusvõime valem (15), ei garanteeri alati tegelikku spektrijoonte eraldamist (ka mitte siis, kui spektrijooned on võrdse intensiivsusega).

Tegelikuks lahutamiseks on vaja, et spektrijoonte summaarse intensiivsuse jaotusel (joonisel 7a pideva joonega) oleks miinum, s.o. lohk väärtusega  $I_{\min}$  kahe maksimumi väärtustega  $I_{\max}$  vahel. Spektrijoonte praktiliseks lahutamiseks vajaliku lohu sügavus  $\Delta I = I_{\max} - I_{\min}$  sõltub registreerimisvahendist (visuaalsel registreerimisel on soovitatav  $\Delta I \sim \frac{1}{5} I_{\max}$ ) ja spektrijoonte profillist maksimumi tippväärtuse ning esimese miinimumi vahel. Kui lähedaste spektrijoonte intensiivsused on erinevad (vt. joonis 7) ja kuigi maksimumide tippväärtuste vaheline kaugus

jääb samaks joonisel 7a antuga, siis ikka praktiline lahutusvõime väheneb, sest summaarses intensiivsuse jaotuses on lohk väga madal (vt. joonis 7b) või puudub üldse.

Peale spektrijoonte difraktsioonilise laienemise peame arvestama praktilisel lahutamisel optiliste detailide (eriti prismade) mittehomogeensusest tingitud hajumist, mis vähendab praktilist lahutusvõimet.

Lõpuks peab spektraalaparaadi praktiline lahutusvõime kooskõlas olema ka registreeriva süsteemi lahutusvõimega. Parim kodumaine fotoemulsioon võimaldab lahutada jooni, mis asuvad teineteisele mitte lähemal kui  $10^{-3}$  cm. See piir on ligikaudu kehtiv ka fotoelektrilisel registreerimisel. Suurusjärgus  $10^{-3}$  cm on ka spektraalaparaadi kvalliteetse pilu minimaalne laius. Siit saame minimaalse (veel eraldatava) lainepikkuste diferentsi  $\delta\lambda_{pr}$  avaldada järgmiselt:

$$\delta\lambda_{pr} \approx 10^{-3} \frac{d\lambda}{d\ell},$$

ja vastav praktiline lahutusvõime  $R_{pr}$ , on siis

$$R_{pr} = \frac{\lambda}{\delta\lambda_{pr}} \approx 10^3 \lambda \frac{d\ell}{d\lambda}.$$

Spektrograafi praktilise lahutusvõime määramisel on otstarbekohane valida välja ja teha spektrogramme niisugustest ainetest, mille spektrid sisaldavad lähedasi spektrijooni lainepikkuste erinevusega.

### 3. Spektraalaparaadi valgusjõud ja spektri heledus.

Ainult osa kollimaatori objektiivile (läbi pilu) langevast valgusenergiast jõuab spektraalaparaati läbides vaatleja silmani (või fotoplaadini). Mittepeegelsüsteemiga spekt-

raalaparaatides tuleb arvestada valguse kadusid neeldumisel ja peegeldumisel läätsedes ja prismades. Spektri heledus (valgustus)  $E$  avaldub valemiga

$$E = \mathcal{E} E_0 \frac{\pi (D)^2}{4 (F_2)^2} \frac{S}{S + \frac{F_1}{F_2} (\Delta S_1 + \Delta S_2)}, \quad (16)$$

kus  $\mathcal{E} = 1 - \gamma$ ;  $\gamma$  = valguse kaod peegeldumisel ja neeldumisel optilises süsteemis ( $\gamma < 1$ );

$E_0$  - pilu heledus;

$D$  - kollimaatori ja kaamera objektiive ning prisma läbiva kiirtekimbu ristlõike diameeter;

$F_1$ ;  $F_2$  - kollimaatori ja kaamera objektiivide fookuskaugused;

$S$  - pilu laius;

$\Delta S_1$  - pilu kujutise laienemine difraktsiooni tõttu objektiivide ja prisma äärtel;

$\Delta S_2$  - pilu kujutise laienemine dispersiooni mõjul prisma.

Valemist (16) on näha, et spektri heledus on võrdeline kaamera objektiivi suhtelise ava  $\frac{D}{F_2}$  ruuduga, s.o. kaamera objektiivi valgusjõuga. Valemis (16) on jäetud arvestamata pilu kujutise laienemine laiuti ja kõrguti objektiivide aberratsioonide tõttu ja pilu kujutise laienemine kõrguti difraktsiooni tõttu (laienemist kõrguti dispersiooni tõttu ei ole).

Peale difraktsiooni objektiivide ja prisma äärtel (mida alljärgnevas on arvestatud) võib esineda ka sisenemispilust põhjustatud difraktsioon. Viimase arvestamine taan-

---

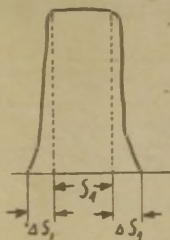
Valemi (16) tuletamiseks vaata [5] lk. 19.

dub esimeses lähenduses kollimaatori objektiivile paremale täitumisele valgusega eriti siis, kui pilu laius on "normaalse" laiuse [vt. valem (20)] suurusjärgus. Difraktsioon pilult kaotab üldse oma mõtte siis, kui pilu on vaa-  
deldav isehelenduvana.

Üksikasjalisemalt on valemit (16) rakendatud kahele erijuhul.

a) Joon-spektri puhul  $\Delta S_2 \ll \Delta S_1$ , sest sel juhul pilu kujutise laienemist dispersiooni tõttu praktiliselt ei esine. Siis saame

$$E = \xi E_0 \frac{\tilde{\eta}}{4} \left( \frac{D}{F_2} \right)^2 \frac{S}{S + \frac{F_1}{F_2} \Delta S_1} \quad (17)$$



Joonis 9.

Mitte väga kitsa pilu korral on pilu geometrilise kujutise laius  $s_1$  palju suurem kui pilu kujutise difraktsiooniline laienemine  $\Delta s_1$  s.t.

$$S_1 = \frac{F_2}{F_1} S \gg \Delta S_1.$$

Sel juhul võime teist liiget nimetas arvestamata jätta ja saame spekt-

ri heleduse jaoks valemi

$$E = \xi E_0 \frac{\tilde{\eta}}{4} \left( \frac{D}{F_2} \right)^2, \quad (18)$$

s.t. monokromaatilistest joontest koosneva spektri heledus ei sõltu pilu laiusest.

Kui pilu on väga kitsas, nii et  $S \ll \frac{F_1}{F_2} \Delta S_1$ , siis valemist (17) saame

$$E = \xi E_0 \frac{\tilde{\eta}}{4} \left( \frac{D}{F_2} \right)^2 \frac{S}{\frac{F_1}{F_2} \Delta S_1}, \quad (19)$$

s.t. intensiivsus väga kitsa pilu korral muutub võrdeliselt pilu laiusega. Pilu laiust  $S_n$ , mille juures pilu geomeetrilise kujutise laius  $S_1$ , on võrdne laienemisega difraktsiooni tõttu, s.o.  $S_1 = \frac{F_2}{F_1} S_n = \Delta S_1$ , nimetatakse "normaalseks".

Seega joonspektri heledus ei sõltu pilu laiusest nii kaua, kui pilu laius on suurem "normaalsest" ning heledus kakkab vähenema võrdeliselt pilu laiusega, kui pilu teha "normaalsest" kitsamaks.

Arvestades paralleelsete kiirte difraktsiooni aval, mille mõõde on  $D$ , saame  $\Delta S_1$  esitada (kaamera objektivi fokaaltasandil) kujul:

$$\Delta S_1 \approx F_2 \frac{\lambda}{D}$$

ehk

$$F_2 \frac{\lambda}{D} = \frac{F_2}{F_1} S_n$$

Siit saame avaldise pilu "normaalse" laiuse jaoks

$$S_n = F_1 \frac{\lambda}{D} = \frac{\lambda}{D/F_1} = \frac{\lambda}{\phi}, \quad (20)$$

kus  $\phi$  on kollimaatori suhteline ava. Näiteks kui

$\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ,  $F_1 = 50 \text{ cm}$  ja  $D = 5,0 \text{ cm}$ , siis  $S_n = 0,005 \text{ mm}$ .

β) Pideva spektri korral on pilu kujutis dispersiooni tõttu venitatud laiaks ribaks, s.t.  $\Delta S_2 \gg \Delta S$  ja  $\Delta S_2 \gg S$ . Siin  $\Delta S_2$  on pideva spektri vaadeldava lõigu joonlaius, mis avaldub

$$\Delta S_2 = F_2 \psi \Delta \lambda,$$

kus  $\Delta \lambda$  - vaadeldava spektrilõigu spektraalne laius,

$\psi = \frac{d\theta}{d\lambda}$  - aparraadi nurkdispersioon. Järelikult pideva spektri heledus valemist (16) avaldub

$$E = \varepsilon E_0 \frac{\tilde{f} \left( \frac{D}{F_2} \right)^2}{4} \frac{S}{F_1 \psi \Delta \lambda} \quad (21)$$

Seega pideva spektri heledus on võrdeline pilu laiusel, pöördvõrdeline aparadi nurkdispersiooniga ja spektri spektraallaiusega.

Niisiis joonspektrite uurimisel, kus pidev spekter (foon) on segavaks, on kasulik tarvitada pikafookuselist kollimaatorit, suure dispersiooniga prismade süsteemi ja töötada võimalikult kitsa (kuid "normaalsest" mitte kitsama) piluga.

Valemis (16)  $\varepsilon$  tähendab spektraalaparaadi kogu läbilaskvust mõnesuguse valguse lainepikkuse  $\lambda$  jaoks. Et tavaliselt on neeldumine spektraalaparaadi tööpiirkonnas väike, siis  $N$  ühesugusest murdvast pinnast (peegelduskordajaga  $R$ ) koosneva optilise süsteemi kogu läbilaskvus  $\varepsilon$  on avaldatav järgmiselt:

$$\varepsilon = (1 - R)^N.$$

Kui ühe murdva pinna jaoks  $R = 0,04$  ja spektrograafis on  $N = 10$  (näiteks neli läätse ja üks lihtprisma), siis  $\varepsilon = (0,96)^{10} = 2/3$ . See tähendab, et  $2/3$  pilule langevast energiast pääseb sellest spektraalaparaadist läbi.

Seega on murdvatel pindadel vajalik peegelduskordajate vähendamine. Selleks rakendatakse tänapäeval vastavaid õhukestest kihtidest koosnevaid selgendavaid katteid. Peale läbilaskvuse suurendamise on peegeldumise vähendamine pindadel kasulik veel selle poolest, et sel teel väheneb miinimumi nn. parasitvalguse hulk, s.o. valguse hulk, mis peegeldumiste tulemusena spektraalaparaadis rikub regulaarse spektri puhtuse.

#### 4. Spektri kujutise kvaliteet.

Spektri kujutise kvaliteet halveneb oluliselt sellega, et aparaat sisaldab prisma, s.t. elementi ilma telg-sümmeetriata. Homotsentriline kiirtekimp, mis väljub kolli-  
maatori pilu mingist punktist, muutub peale prisma läbi-  
mist astigmaatiliseks.

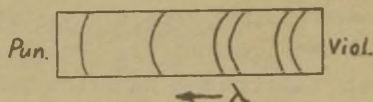
Nagu näitab teooria, saame parima kujutise siis, kui prismale langevad kiired 1) on perpendikulaarsed prisma murdva servaga, 2) kui nad on teletsentrilised, s.t. kujutavad endast paralleelseid kiirtekimpe ja 3) kui prisma on kaldemiinimumi asendis. Esimene tingimus on kõige halvemiini täidetud pilu mittetsentraalsete punktide jaoks. Kiirtekimbud, mis lähtuvad neist pilu punktidest, murduvad prismas kõige enam. Spektrijooned on seetõttu vastavalt kõverdatud (vt. joon. 10). Arves-

tades, et üks väiksema kõrvalekaldenurga  $\ominus$  min väär-  
tustest on õige kitsa spektraalpiirkonna jaoks,

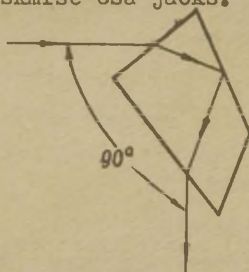
siis laiemate spektraalintervallide uurimisel tuleb rahulduda mõninga kompromissiga, asetades prisma kaldemiinimumi asendisse spektraalintervalli keskmise osa jaoks. Mõni-

kord kasutatakse prismade konstruktsioone, kus väikseim kõrvalekaldenurk on konstantne kõigi lainepikkuste jaoks. Selline on näiteks Abbe prisma (vt. joonis 11), mille jaoks see nurk on võrdne täisnurgaga. Aparaadi kaamera

ja kollimaator on siis liikumatult kinnitatud nii, et nende teljed moodustavad täisnurga. Kaamera teljele langeb selle lainepikkusega spektrijoon, mille suhtes prisma



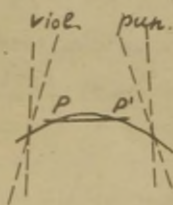
Joonis 10.



Joonis 11.

on kaldeminiimumi asendis. Prisma pööramisega võib seda asendit kohandada igale lainepikkusele. Selline konstruktsioon on eriti mugav monokromaatritele, s.t. seadistele, millega eraldatakse välja kitsaid "puhtaid" spektraalalasid.

Kollimaatori objektiiv peab andma paralleelsed kiired, s.t. lõpmatutes teravalt kujutama pilu pinna elemendi. Seepärast on küllaldane, kui see objektiiv on kromaatiliseltselt korrigeeritud ja vaba sfäärilisest aberratsioonist. Analoožilisi tingimusi peab rahuldama ka spektroskoobi foku-seeriv süsteem. Spektrograafi fotokaamera objektiivile on nõudmised tunduvalt suuremad. Võimalikult suure valgusjõu juures peab objektiiv andma terava ja küllalt tasase kujutise võimalikult laiemast spektriosast, s.t. erinevate lainepikkustega pilu kujutised peavad asuma ühes tasandis. Mõnedel flint- ja kroonklaasist kombineeritud objektiividel on erinevates spektri piirkondades kiirte koondumise geomeetrilisel kohal, s.o. "fokaalkõveral" kuju, mis on näidatud joonisel 12. Seepärast võib tasasel fotoplaadil saada väga terava kujutise vaid spektri kitsast osast.

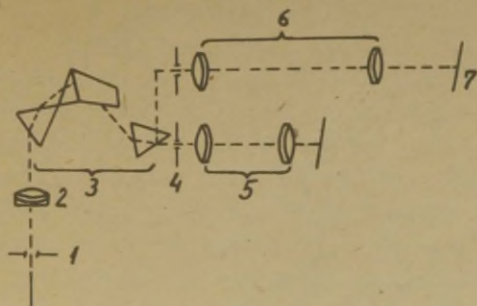


Joonis 12.

takse vastavalt.

Spektroskoopilises uurimistöös kasutatavatest spektrograafidest on enam tuntud:

a) nähtava spektraalpiirkonna jaoks (kroon, flint optikaga) prisma-spektrograaf ИСП-51 (ka ИСП-53), mille optiline skeem on antud joonisel 13.

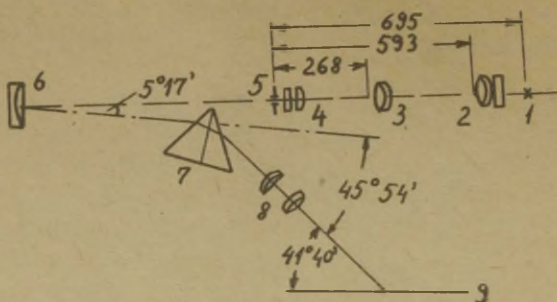


Joonis 13.

- kus 1 - pilu;  
 2 - kollimaatori objektiv fookuskaugusega  $F_1 = 304$  mm;  
 3 - kolmest prismast koosnev disperseeriv süsteem;  
 4 - diafragma;  
 5 - kaamera objektiv fookuskaugusega  $F_2 = 120$  mm,  
 suhteline ava 1 : 2,3;  
 6 - kaamera objektiv fookuskaugusega  $F_2 = 270$  mm,  
 suhtelise avaga 1 : 5,5 (võib asendada objektivi  
 5);  
 7 - spektri tasapind (fotoplaat).

УСН-51 tööpiirkond on  $3600 - 10000 \text{ \AA}$ ; spektri pikkus (objektiiviga  $F_2 = 270$  mm) on 106 mm, joondispersiooni pöördarv  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$  juures  $19 \text{ \AA/mm}$  ja  $\delta\lambda \sim 0,3 \text{ \AA}$ .

b) Ultravioletse ja nähtava spektripiirkonna (metallide jt. preparaatide spektraalanalüüsil) uurimiseks kasutatakse kvartsoptikaga spektrograafi УСН-28 (ka УСН-22, viimasel ajal УСН-30), mille optiline skeem on antud joonisel 14,



Joonis 14.

- kus 1 - valgusallikas;  
 2, 3, 4 - kolmelääteline kondensator;  
 5 - pilu;  
 6 - peegli tüüpi kollimaatori objektiiv fookuskaugusega  $F_1 = 703$  mm;  
 7 - kvartsprisma (Cornu tüüpi)  
 8 - kaamera objektiiv fookuskaugusega  $F_2 = 830$  mm,  
 $\lambda = 2573 \text{ \AA}$  jaoks, suhteline ava 1 : 30;  
 9 - spektri tasand.

ИСП-28 tööpiirkond 2000 - 6000  $\text{\AA}$ ; spektri pikkus 220 mm;  
 joondispersiooni pöördarv 9  $\text{\AA}/\text{mm}$   $\lambda = 2500 \text{ \AA}$  jaoks;  
 $\lambda = 4000 \text{ \AA}$  jaoks 39  $\text{\AA}/\text{mm}$ .

c) Peegeldifraktsioonivõrega (600 ja 1200 triipu mm kohta) spektrograafid ДФС -3, ДФС -8, ДФС -13 jt.

## § 2. Eksperimentaalne osa

### 1. Spektrograafi justeerimisest\*

Spektrograafi justeerimist (kui tehase poolt pole vastavaid andmeid antud) tuleb alustada kollimaatori fokuseerimisega lõpmatusele kas otseselt (s.o. kaugel objekti terav kujutis reguleeritakse pilu tasandisse) või kaudselt. Viimast moodust kasutatakse siis, kui kaamera (objektiiv koos kassetiga) on kergesti eemaldatav. Kaamera asendatakse lõpmatusele fokuseeritud pikksilmaga ja reguleeritakse pilu asendit kollimaatori objektiivi suhtes selliselt, et pikksilmas oleks näha terav pilu kujutis.

Kaamera seatakse töökorda peale seda, kui on ära justeeritud kollimaator. Esikõige viiakse spektri uuritav ala kaamera toru teljele. Konstantse kaldega aparaatides saavutatakse see prismade pööramisega. Teistes aparaatides peab seadma prisma kaldemiinimumile ja seejärel pöörama aparaadi kaamera õlga nii, et uuritav spektripiirkond langeks fotoplaadi keskele. Prismade kaldemiinimumide asendid lainepikkuste järgi on mõnede spektraalaparaatide jaoks (näit.

ИСП-51) tehase laboratooriumis kindlaks määratud ja ära toodud aparaadile lisatud kirjeldustes. Prismad pööratakse siis spetsiaalse seadeldise abil ja pöördenurgad loetakse vastavalt skaalalt. Peale selle kui prismad on seatud kaldemiinimumile ja uuritav spektripiirkond on seatud fotoplaadi keskele, valitakse kaugus kaamera objektiivi ja fotoplaadi vahel nii, et spektraaljooned, mis asetsevad vaadeldava spektripiirkonna keskel, oleksid kõige teravamad. See kaugus leitakse algul ligikaudu, kasutades luupi (fotoplaadi asemele paigutatakse mattklaas), seejärel täpsustatakse, fotografeerides spektrit järjestikku mitmesuguste objektiivi positsioonide juures. Mõnedes aparaatides on objektiiv ni-

---

\* Vt. [3] lk. 155.

hutatav, kuna kaamera kassett jääb paigale, teistes, vastu-  
pidi, nihutatakse kassetti. Nihked märgitakse vastava  
skaala järgi. Sel teel leitud kaamera seis osutub parimaks  
spektrogrammi keskel olevate joonte jaoks, kuid ei kindlus-  
ta veel teravat kujutist plaadi äärtel. Edasine teravusta-  
mine seisneb kauguse muutmises spektri äärtest kuni kaamera  
objektiivini, hoides alal endise parima kauguse spektri  
keskpaiga ja objektiivi vahel. Selleks pööratakse fotokaa-  
merat ümber vertikaaltelje, mis läbib fotoplaadi keskpaika.  
Niisugune pööramine on ette nähtud aparadi konstruktsioo-  
nis, kus pöördenurk fikseeritakse vastava skaala järgi.  
Edasi fotografeeritakse spektrit erinevate kaldenurkade  
juures. Saadud spektrogrammide põhjal määratakse kindlaks  
sobivaim kasseti kalle.

Kaamera täpseks ülesseadmiseks tuleb kasutada joonte-  
rohkeid spektreid, mis sisaldavad lähedasi jooni nii spektri  
äärtel kui ka keskel. Hea ülesseadmise kriteeriumiks on  
lähedaste dublettide eraldamine ja teravad (selged) jooned.  
Puudub spektri joonte kahekordistumine ja hajumine. Spekt-  
rogrammi uurimine sellelt seisukohalt peab toimuma kasuta-  
des luupi suurendusega 20 - 30 korda. Ülesvõtted peab te-  
gema kitsa piluga, laiusega ligikaudu 0,01 mm. Ekspositsi-  
ooni peab valima nii, et jooned, mille järgi toimub kaamera  
justeerimise hindamine, oleksid tihedalt hallilt tumenenud.

## 2. Pilu nullseisu määramine.

Kõikides spektraalaparatuurides, peale mõne spetsiaalse  
eesmärgiga aparadi, on pilud reguleeritavad. Pilu laiuse  
muutmine teostatakse piluga ühendatud kruvimikromeetri  
pööramisega, mis võimaldab lugeda vastavalt astmikult  
(skaalalt) pilu laiuse. Tavaliselt astmiku 0 ei vasta su-  
letud pilule. Tõelise nulli kindlaksmääramiseks võetakse  
keskmise skaala näitudest, mille juures esialgselt suletud  
pilu hakkab avanema. Viimast võib märgata kaamerasse val-  
guse ilmumise järgi. Tuleb silmas pidades, et pilu peab

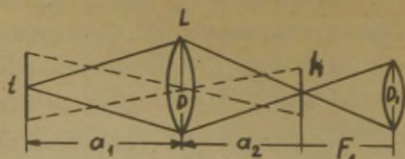
olema puhas, sest tolmukübemekesed, mille mõõtmed on võrreldavad töökorras pilu laiusega ( $\sim 0,01 - 0,005$  mm), rikuivad tunduvalt joonte kujutist. Pilu puhastamiseks kasutatakse kiiluna teritatud puust tikku, mida nihutatakse piki pilu ääri. Tuleb meeles pidada, et pilu on väga täpne mehhanism ja pilu servi võib kergesti vigastada. Seepärast peab pilu puhastama väga ettevaatlikult ja võimalikult harva. Esmajärjekorras peab hoolitsema, et pilu oleks kaitsitud tolmust eest. Selleks tuleb pilu pärast tööd katta vastava kattega. Osal spektraalaparaatidel on pilu kaetud alaliselt kas kvarts- või klaasaknakesega (või mõnest muust materjalist plaadikesega) sõltuvalt sellest, millise spektraalpiirkonna uurimiseks on spektraalaparaat mõeldud.

### 3. Spektrograafi pilu valgustamisest.

Spektrograafi läbiv valgusvoog sõltub pilu valgustamise iseloomust. Kui valgusallikas on homogeenne, küllalt suur ja asetatud niivõrd lähedale pilule, et täidab kollimaatori objektiivit täielikult valgusega kasutatakse ära kogu valgusvoog, mida valgusallikas võib spektraalaparaati saata. Selgub, et kondensori kasutamisest ei ole sel juhul mingit kasu. Sagedasti tuleb aga spektraalanalüüsil kasutada valgusallikaid, mille mõõtmed on väikesed ja mida ei saa tehnilistel põhjustel pilule väga lähedale asetada. Sel korral tuleb pilu valgustamiseks sobivat kondensorit rakendada.

Kondensori peab võimaldama paljudel juhtudel pilu ühtlast valgustamist kogu tema kõrguse ulatuses, või mõnel juhul pilu erinevate kohtade valgustamist valgusallika erinevatest punktidest. Selleks, et kasutada täielikult spektrograafi valgusjõudu ja tema lahutusvõimet, on vaja, et valgus kõigist pilu punktidest täielikult täidaks kollimaatori.

Mainitud nõude täitmiseks võib rakendada üheläättselist kondensorit, mis peab rahuldama teatud geomeetrilisi seoseid, mis on leitavad jooniselt 15.



Joonis 15.

Joonisel 15 h on spektrograafi pilu kõrgus,  $t$  - valgusallika kõrgus,  $a_1$  - kondensorläätsel  $L$  kaugus valgusallikast,  $a_2$  - kondensorläätsel  $L$  kaugus pilust,  $F_1$  - kollimaatori fookuse kaugus,  $D_1$  ja  $D$  - vastavalt kollimaatori ja kondensori läbimõõdud. Projekteerides valgusallika kujutise pilu tasapinda, peame täitma järgmised nõuded:

1. Valgustama kogu pilu. Selleks on vaja, et

$$\frac{t}{a_1} \geq \frac{h}{a_2}.$$

2. Täitma valgusega kogu kollimaatori. Selleks on tarvis, et

$$\frac{D}{a_2} \geq \frac{D_1}{F_1}.$$

Need kaks tingimust koos seosega

$$\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} = \frac{1}{F},$$

annavad võimaluse optimaalselt valida kondensori diameetri ja fookuskauguse  $F$ , samuti kauguse valgusallikast kuni piluni.

Kui valida suurendus võrdseks ühega, siis  $a_1 = a_2 = 2F$  ja  $\frac{D}{F} \geq 2 \frac{D_1}{F_1}$ , s.t. kondensori suhteline ava peab olema kaks korda suurem kollimaatori suhtelisest avast.

Tavalistel juhtudel on vajalik, et kondensori oleks korrigeeritud vaid kromaatilise aberratsiooni suhtes. Võib kasutada lihtsamaid akromaatseid objekteive või kvaliteetse akromaatse kondensori sfäärilist nõguspeeglit. Selgub,

et üheläätselise kondensori abil valgustatakse erinevad pilu osad erinevatest valgusallika punktidest. See aga tähendab, et pilu on piki kõrgust ebaühtlaselt valgustatud ja ka piki spektrijooni on mittekonstantne intensiivsuse jaotus. See asjaolu ei ole rea fotomeetriliste tööde jaoks vastuvõetav.

Pilu ühtlasemaks valgustamiseks kasutatakse spetsiaalset kolmeläätselist kondensorit (vt. [2] lk. 74). Viimane võimaldab valgustada iga pilu punkti kõigist valgusallika punktidest.

#### 4. Valgusallika ülesseadmine spektrograafi teljele.

Valgusallika õige ülesseadmine spektrograafi teljele on väga oluline tema valgusjõu ärakasutamiseks ja kvaliteetse spektri kujutise saamiseks. Valgusallika ülesseadmiseks on tarvis pilu laiaks teha ja jälgides läbi kaamera objektiivivi valgusallika kujutist, mis on projekteeritud prisma tahule, liigutada valgusallikat või spektrograafi seni, kuni valgusallikas paistab asetsevat prisma keskel. Kui valgusallika mõõtmed on suured, peab seda ülesseadmisel diafragmaerimise, jättes avatuks ainult väikese keskmise osa.

Ultraviolettspektrograafide korral on sobiv järgmine võtte. Spektrograafi valgustatakse kaamera poolt lambikesega. Valguskiirte kimp läbi laia avatud pilu peab langema ülesseatud allikale. Selle kimbu värvus oleneb lambikesest asendist. Soovitatakse valida see nii, et kimpul oleks roheline värvus.

#### 5. Hartmanni diafragma.

Hartmanni diafragma on õhuke metallplaadike teatud väljalõigetega (avadega). Avade paigutus diafragmas on selline, et tema nihutamine pilu ees võimaldab avada eri-

nevaid pilu osi (piki pilu) ja fotografeerida mitu spektrit kasseti asendit muutmata. Sellega garanteeritakse uuritava spektri täpsem paigutus võrdlusspektri suhtes.

### §3. Konkreetseid ülesandeid.

#### Ü l e s a n n e 1. Aparaaadi ülesseadmine.

Operatsioonide järjestus ülesseadmisel on järgmine:

1. Kollimaatori fokuseerimine.
2. Valgusallika täpne ülesseadmine.
3. Prismade ülesseadmine minimaalsele kaldele.
4. Kaamera ülesseadmine.
5. Pilu laiuse lõplik valik. Hartmanni diafragmaga tutvumine.
6. Ekspositsiooni lõplik valik.

Ü l e s a n n e 2. Spektrite fotografeerimine, spektrogrammi desifreerimine ja lineaarse dispersiooni määramine.

Pildistada 2-3 metalli kaarespektrit või sädespektrit. Voltakaare voolutugevus (2 - 10 amprit) reguleerida nii, et kaar põleks võimalikult rahulikult. Vool reguleeritakse takistusega, mis on lülitatud järjestikku kaarega vooluahelasse ja kaare vahemiku pikkusega 3-4 mm. Sädespektrite saamiseks kasutada sädegeneraatorit  $\text{MГЗ}$ .

Kasutades spektrijoonte atlast, identifitseerida spektrogrammi äärtel ja tsentris iga metalli jaoks mitu teravat joont ja määrata nende joonte lainepikkused. Mõõtemikroskoobi abil mõõta spektrogrammidel teadaolevate lainepikkustega baasjoonte positsioonid ja määrata Hartmanni interpolatsioonvalemi kordajad. Hartmanni valemi järgi ehitada aparaaadi dispersioonikõver (sõltuvus spektrijoonte positsioonide ja lainepikkuste vahel). Kõvera järgi (arvestades mõõtemikroskoobi mõõtmisvigu) leida kõigi teravate spektrijoonte lainepikkused spektrogrammidel. Spektraaljoonte tabeli järgi kontrollida saadud tulemused ja hinnata lainepikkuste määramise täpsus.

Määrata spektrograafi lineaarse dispersiooni väärtused  
(  $\frac{m\lambda}{A}$  ) erinevates spektriipiirkondades.

Ü l e s a n n e 3. Määrata spektrograafi praktiline lahutusvõime antud spektriipiirkonnas, kui pilu laius on normaalne, kaks korda väiksem normaalsest ja kaks korda suurem normaalsest. Võrrelda saadud lahutusvõime väärtusi valemi (15a) järgi arvutatud lahutusvõime väärtustega.

### III. KVALITATIIVNE SPEKTRAALANALÜÜS FOTOGRAAFILISEL MEETODIL. POOLKVANTITATIIVNE ANALÜÜS.

#### Tööülesanne.

Määrata antud proovis olevad elemendid spektroskoopiliselt. Hinnata väikese sisaldusega lisandite kontsentratsioone proovis.

#### § 1. Analüüsimeetod.

Kvalitatiivse analüüsi läbiviimist võib jaotada tinglikult kahte etappi: esimene, ettevalmistav etapp seisneb spektrijoonte atlasest [9, 10] joonte valikus, mille järgi teostatakse elementide kindlaksmääramine proovis; teine etapp seisneb proovi (aine) ergastamises ja spektri fotografeerimises ning eespool märgitud joonte leidmises spektris.

1. Joonte valik analüüsiks. Spektroskoopilise meetodi tundlikkuse iseloomustamisel kasutame absoluutset ja suhte-

list tundlikkust. Absoluutne tundlikkus - see on määratav minimaalne elemendi hulk grammides; suhteline tundlikkus - määratav minimaalne elemendi kontsentratsioon (%) proovis. Tundlikkus sõltub elemendist, ergastamise tehnikast, ka spektri registreerimisviisist ja proovi koostisest. Absoluutne tundlikkus on orienteerivalt  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  g. Tabelis 2 on antud elementide minimaalsed kontsentratsioonid proovis (suhteline tundlikkus), mis kindlustavad nende elementide tundlikumate joonte esinemise spektris. Sageli kvalitatiivse analüüsi teostamisel kohtumegi ülesannetega, kus ühe või teise elemendi hulk proovis on minimaalne. Seepärast analüüsi teostamisel peame kasutama elementide kõige tundlikumaid jooni (vt. [10]). Neid jooni nimetatakse ka "viimasteks joonteks", sest nad kaovad spektrist viimastena, kui vähendame elemendi kontsentratsiooni proovis. Seepärast analüüsi ettevalmistamist alustatakse nende joonte lainepikkuste väljakirjutamisega tabelist. Elemendi kindlakstegemiseks proovis mõnikord piisab juba ühe nn. "viimase joone" leidmisest spektris. Enamikul juhtudel, kui proovis leidub elemente, mille spektrite "viimaste joonte" osas võib olla kokkulangemisi (või erinevused on väga väikesed), tuleb kasutada elemendi kindlakstegemisel mitut joont. Seepärast oluliseks töö osaks osutub niisuguste joonte valik, mis on võimalikult vabad kattumisest teiste elementide joontega. Kattumisvabade joonte valik (kui on teada, millised elemendid üldse võivad esineda proovis) toimub järgmiselt.

Leitakse plaadil kaugus mm-tes, mille juures spektrijooned võivad olla veel praktiliselt eraldatavad. Antud spektraalaparaadi juures see kaugus oleneb pilu laisusest, vastavate joonte intensiivsusest, fokuseerimisest jm. Kvalitatiivse analüüsi juures tavaliselt kasutatav pilu laius on 0,005 - 0,01 mm, sel korral minimaalne kaugus võib ulatuda 0,05 - 0,1 mm. Määrates ligikaudselt spektraalaparaadi joondispersiooni antud "viimase joone" piirkonnas, viiakse see kaugus dispersioonikõvera abil (edaspidi kirjjel-

Tabel 2.

Elemendid	tundlikkus %	Elemendid	Tundlikkus %
Ag	$1 \cdot 10^{-4}$	Ge	0,001
Al	0,001	Hf	0,01
As	0,01	Hg	0,003
Au	0,001	Ho	0,01
B	0,001	In	0,001
Ba	0,001	Ir	0,003
Be	$3 \cdot 10^{-4}$	K	0,001
Bi	0,001	La	0,003
Ca	0,001	Li	$3 \cdot 10^{-4}$
Cd	0,001	Lu	0,001
Ce	0,03	Mg	$3 \cdot 10^{-4}$
Cl	1,0	Mn	0,001
Co	0,001	Mo	0,001
Cr	0,001	Na	$3 \cdot 10^{-4}$
Cs	0,003	Nb	0,003
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$	Nd	0,03
Dy	0,03	Ni	0,001
Er	0,01	Os	0,003
Eu	0,001	P	0,1
F	0,05	Pb	0,001
Fe	0,001	Pd	0,001
Ga	0,001	Pr	0,03
Gd	0,03	Pt	0,001

Tabel 2 (järg)

Elemendid	Tundlikkus %	Elemendid	Tundlikkus %
Rb	0,001	Ti	0,001
Re	0,001	Tl	0,001
Rh	0,001	Tu	0,01
Ru	0,001	U	0,1
Sb	0,01	V	0,001
Sc	$3 \cdot 10^{-4}$	W	0,01
Se	0,01	Y	0,001
Si	0,001	Yb	$3 \cdot 10^{-4}$
Sm	0,03	Zn	0,01
Sn	0,001	Zr	0,001
Sr	0,001		
Ta	0,03		
Tb	0,03		
Te	0,01		
Th	0,01		

datud viisil) üle ongströmiteks. Kasutades täielikke spektrijoonte tabeleid, tehakse kindlaks, et uuritava "viimase joone" ümber (s.o. ongströmites leitud piirkonnas) ei ole teiste elementide jooni, mida võiks leiduda proovis, või proovi põhiline jooni. Seejuures põhielemendil tuleb arvesse võtta kõik jooned kuni kõige nõrgemateni; täiendavatel lisanditel aga, kui on teada, et nende kogused proovis on väikesed, tuleb arvesse võtta ainult nende "viimased jooned" ja ülejäänutest kõige intensiivsemad. Enamikul juhtudel õnnestub iga elemendi jaoks valida üks või kaks joont, mis on kattumisvabad täiendavate elementide (mille olemasolu proovis on tõenäone) joontest.

Ülalkirjeldatud joonte valiku selgituseks toome näite-  
na Mg määramise alumiiniumisulamis, kasutades selleks spektrograafi ИСП -28 spektri ultravioletses piirkonnas.

Spektrijoonte tabeli järgi leiame magneesiumi "viimased jooned" - Mg I 2852,13; Mg II 2802,70; Mg II 2795,53\*. Aparaaadi dispersiooni pöördarv 2800 - 2850 Å piirkonnas on 13 Å/mm, järelikult vastav kattumiskiirkond võrdub ligikaudu  $\pm 0,1 \times 13 = \pm 1,3$  Å. Kirjutame välja spektrijoonte tabelist sellesse kiirkonda sattuvad jooned (tabel 3).

Vaadeldes jooni Mg II 2802,70 ja Mg 2795,53 näeme, et nendele joontele võivad peale langeda esmajärjekorras mangaani jooned (Mn 2801,06 ja 2794,82), milline element, nagu teada, võib olla alumiiniumisulamis, ning tsingi joon (Zn 2801,05). Mg I 2852,13 joonele langevad lähedale ainult Na 2852,83 ja 2853,03 jooned, Fe ja Cu jooni, mis võivad sulamis ette tulla vaid väikestes kogustes, võib jätta arvesse võtmata, kuna nad on nõrgad. Na tõenäoliselt ei tee samuti takistust, kuid et täiesti kindel olla analüüsi tegemisel, peab veenduma naatriumi puudumises suuremates kogustes, näiteks Na 3302 joone järgi. Niisiis tuleb antud näites analüüsiks valida joon Mg I 2852,13.

---

\* Rooma numbrid I ja II tähendavad, et joon kuulub vastavalt neutraalsele ja ühekordselt ioniseeritud aatomile.

Tabel 3.

Lainepikkus (Å)	Element	Intensiivsus	
		Kaar	Säde
2853,229	Mo	25	100
2853,107	Pt I	15	2
2853,031	Na I	80 R	15
2852,866	V I	60	7
2852,828	Na I	100 R	20
2852,130	Fe	150	80
2852,129	Mg I	300 R	100 R
2852,124	Ce	50	1
2851,798	Fe I	200	150
2851,748	V I	30	4
2851,650	Mg I	25	-
2851,356	Cr	20	80
2803,772	Co I	100	12
2803,620	Mn	12	-
2803,620	Fe	50	20
2803,472	Hg I	20	20
2803,467	V	30	25
2803,239	Pt I	400	5
2803,172	Fe I	15	-
2803,120	Fe	35	15
2802,953	W	12	10
2802,806	Ru	50	150
2802,800	Mn	12	-
2802,797	V	15	25
2802,706	Co	100	200
2802,693	Ce	18	5
2802,695	Mg II	150	300
2802,500	Ti I	100	15
2802,414	Mn	12	-
2802,354	Mo	15	25

Lainepikkus (Å)	Element	Intensiivsus	
		Kaar	Säde
2802,274	Ni	50	15
2802,071	Ta	300	80
2802,003	Pb	250 R	100
2801,546	Mo	20	1
2801,467	Mo	20	3
2801,064	Mn	600 R	60
2801,056	Zn I	100	20
2796,727	Os	100	15
2796,632	Rh I	100	1
2796,565	Ta	150	-
2796,339	Ta	400	80
2796,231	Co I	50	5
2796,147	W	12	3
2795,850	Fe	15	10
2795,819	Co I	15	-
2795,818	Cr	35	3
2795,544	Fe I	90	60
2795,530	Mg II	150	300
2795,525	Ce	30	8
2795,007	Fe I	50	35
2794,817	Mn	1000 R	5
2794,816	Co	100 R	15
2794,704	Fe I	50	30

Tärnikestega on märgitud "viimased jooned". R tähendab omaneeldumisega kiirgusspektri jooni.

I ja II tähendavad vastavalt neutraalset aatomit ja ühekordselt ioniseeritud aatomit.

Niisuguse joonte valiku juures võib juhtuda, et ei leia ühtegi joont, mis oleks vaba proovis leiduvate teiste elementide joonte pealelangemisest või siis pealelangev teise elemendi joon osutub tema kõige tundlikumaks jooneks. Viimasel juhul selle elemendi teiste joonte puudumine spektris ei tähenda veel elemendi puudumist proovis (toodud näites Na 3302 joon on tundlikum kui Na 2852,83 ja 2853,03 ning Na 2852,83 ja 2853,03, seepärast Na 3302 puudumine tähendab ka Na 2852,83 ja 2853,03 puudumist).

2. Joonte identifitseerimine spektris. Peale joonte valikut on vaja neid spektris identifitseerida. Kiiremini viib sihile järgmine võte. Kasutades Hartmanni diafragma (spektrograafi pilul) fotografeeritakse uuritava proovi spekter; seejärel nihutatakse diafragma järgmisele jaotisele ning spektrograafi kasetti liigutamata tehakse raud-elektroodidevahelise kaarspektri ülesvõte. Ilmutatud, kinnitatud, loputatud ning kuivatatud plaati vaadeldakse 20-kordse suurendusega luubi abil ning otsitakse üles raua spektri piirkond, milles asub otsitav joon. Orienteerumise kergendamiseks raua spektris on kasulik kanda plaadile lainepikkuste skaala. Kui aga spektrograaf ei ole varustatud niisuguse skaalaga, siis orienteerutakse uuritava proovi põhielemendi tundlike joonte järgi, identifitseerides neid atlase abil. Leides raua spektri vajaliku piirkonna, identifitseeritakse selles raua spektri atlast kasutades raua jooned, mis on lainepikkuselt otsitavale joonele kõige lähedasemad. Kasutades neid jooni kui ree reid, interpoleeritakse kaugus silma järgi ning otsitakse proovi spektris identifitseeritav joon üles. Küllalt tihedas raua spektri piirkonnas ja proovis leiduda võivate elementide lähedaste joonte puudumisel võib selline identifitseerimise võte osutada real juhtudel küllaldaseks.

Enamikul juhtudel aga on vaja täpsustada leitud joone lainepikkus, kasutades mõõtemikroskoopi või komparaatorit. Selleks asetatakse plaat mikroskoobi lauakesele nii, et spektrite vahejoon langeks niitude lõikumiskohale. Juhti-

des kordamisi niitristi kohale kaks valitud raua joont ja identifitseeritava joone, loetakse vastavad näidud skaalalt. Edasi, identifitseeritava joone lainepikkus arvutatakse lineaarse interpolatsiooni valemi järgi

$$\lambda_x = \lambda_2 + \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{d_1 - d_2} (d_x - d_2), \quad (22)$$

kus  $\lambda_1$  ja  $\lambda_2$  on raua joonte lainepikkused;  $d_1$ ,  $d_2$  - neile vastavad positsiooni lugemid komparaatoril ning  $d_x$  - lugem mõõdetava joone jaoks. Identifitseerimisel mõõdetud joone lainepikkus peab mõõtetäpsuse piirides ühtima otsitava lainepikkusega. Mõõtmiste täpsust võib kindlaks teha järgmiselt: 3-4 korda asetatakse niitrist joone tsentrile ja vastavate lugemite erinevusest määratakse riista ebatäpsus  $\varepsilon$  mm-tes. Kasutades joondispersiooni pöördarvu

$$\Delta = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{d_1 - d_2}, \quad (23)$$

määrame mõõtmistäpsuse  $\delta$  ongströmites

$$\delta = \varepsilon \cdot \Delta \quad (24)$$

Arvestades spektrogrammil uuritavate spektrijoonte laiusi  $\text{\AA}$ -tes, viiakse läbi kattumispiirkonna täpsustamine ning selle järgi (vajaduse korral) veendutakse segavate elementide puudumises proovis.

Prisma spektrograafides esineb dispersiooni tunduv kasvamine lainepikkuse vähenedes. Seepärast ei saa prisma spektrogrammi identifitseerimisel lineaarset interpolatsioonivalemit (22) kuigi laiemale spektripiirkonnale rakendada. Praktiliselt küllalt täpselt on lineaarse interpolatsiooni teostamine võimalik siis, kui võrdlusspektri joonte vaheline kaugus on kuni  $15 \text{\AA}$ . Kui nõutav täpsus ei

ole suur, siis võib laiemates spektraalpiirkondades interpoleerida graafiliselt dispersioonikõvera järgi.

Suurt täpsust saadakse interpoleerimisel (ka siis kui võrdlusspektris on joontevaheline kaugus tunduvalt suurem kui 15 Å) mittelineaarsete interpolatsioonivalemitega. Viimastena on kasutusel teiseastmeline interpolatsioonivalem

$$\lambda = \lambda_0 + c_1 d + c_2 d^2, \quad (25)$$

kus  $\lambda$  on identifitseeritava spektrijoone lainepikkus,  $d$  - selle spektrijoone positsiooni lugem (näit. mõõtemikroskoobi skaala järgi);  $\lambda_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  on konstandid, mille arvulised väärtused määratakse kolme tuntud lainepikkustega spektrijoonte asukohtade mõõtmise kaudu.

Paljudel juhtudel on sobivaks interpolatsioonivalemiks Hartmanni valemiga (12) analoogiline valem

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{d - d_0} \quad (26)$$

kus  $\lambda_0$ ,  $c$ ,  $d_0$  on kolm konstanti, mis määratakse kolme tuntud baasjoone lainepikkustega  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  ning vastavate positsioonidega  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  järgi valemitest

$$d_0 = \frac{(\lambda_2 - \lambda_3)(d_2 - d_1)d_3 - (\lambda_1 - \lambda_2)(d_3 - d_2)d_1}{(\lambda_2 - \lambda_3)(d_2 - d_1) - (\lambda_1 - \lambda_2)(d_3 - d_2)},$$

$$c = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)(d_1 - d_0)(d_2 - d_0)}{d_2 - d_1},$$

$$\lambda_0 = \lambda_1 - \frac{c}{d_1 - d_0}.$$

Kolmanda mittelineaarse interpolatsioonivalemina võib (kui  $d \neq 0$ ) kasutada järgmist:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c_1}{d^2} + \frac{c_2}{d^4} \quad (27)$$

Antud spektraalaparaadi jaoks ja antud baasjoonte korral püstitatud interpolatsioonivalemi täpsust kontrollitakse järgmiselt. Arvutatakse saadud interpolatsioonivalemi järgi baasjoonte vahel asuvate tuntud spektrijoonete lainepikkused ja võrreldakse neid tegelike lainepikkustega (kataloogist). Saadud vahed (koos märkidega) määravad interpolatsioonivalemi täpsuse, kuid võimaldavad leida ka paranduskõvera antud interpolatsioonivalemi juurde.

3. Täiendavad juhised. Analüüsi skeemi võib lihtsustada, kui on kasutada määratavate elementide puhtad preparaadid. Sel juhul tehakse ülesvõtted Hartmanni diafragma abil järgmiselt: proovi spektrist, määratava elemendi spektrist ja raua spektrist. Seejärel, võrreldes proovi spektrit ja analüüsitava elemendi preparaadi spektrit, vaadeldakse, kas proovi spekter sisaldab otsitava elemendi kõige intensiivsemaid spektrijooni. Mingisuguse kahtluse korral viiakse läbi joonte identifitseerimine raua spektri abil.

Analüüsil esinevad tihti juhud, kus määratavad elemendid ei ole enne teada ja on vaja leida kõik proovis leiduvad elemendid. Sel juhul tehakse ülesvõtted Hartmanni diafragma abil proovi põhiline puhta preparaadi spektrist, proovi spektrist ja raua spektrist. Seejärel, võrreldes kahte esimest spektrit, tehakse kindlaks jooned, mille poolest proovi spekter erineb põhiline (mis esineb proovis) spektrist. Määrates raua spektri ja mõõtemikroskoobi abil mõningate nende joonte lainepikkused, leitakse tabelist, mis sugustele elementidele need jooned kuuluvad. Leides tabelite järgi nende elementide ülejäänud "viimased jooned", märgitakse need spektrogrammile. Sel teel desifreeritakse

kõik jooned, mille poolest proovi spekter erineb põhiline spektrist ja seejärel määratakse, arvestades võimalikke kattumisi, kogu elementide kompleks, mida proov sisaldab.

## § 2. Vahendid analüüsi jaoks.

Aine (proovi) aurustamiseks ja auru ergastamiseks (selleks, et see kiirgaks) kasutatakse enam alalisvoolu kaart. Kaare katoodina lülitatakse uuritav proov, anoodiks on elektrolüütilisest vasest varb. Järjestikku kaarega lülitatakse reostaat ja ampermeeter. Kaare vahemiku pikkus seatakse ~3 mm. Ülesvõtte eel peavad uuritav proov ja abielektrood olema hoolikalt puhastatud. Elektroodide kinnitamiseks on spetsiaalsed statiivid, mille konstruktsioon varieerub sõltuvalt proovi vormist ja suuruselt. Elektroodide kinnitamiseks on vaja kasutada šabloone, mis tagavad kaare (valgusallika) paigutamise spektraalparaadi kollimaatori teljele. Kaar süüdatakse sõega, puudutades üheaegselt mõlemaid elektroode.

Peale kaare kasutatakse aine ergastamiseks ka sädegeneraatorit (näiteks ИГ -3).

Spektraalparaadina tuleb kasutada selles spektraalpiirkonnas, kus asuvad analüüsitavate elementide tundlikud jooned, kõige efektiivsemat (niil läbilaskvuse, valgusjõu, dispersiooni kui ka lahutusvõime poolest). Tabelis 4 on antud elementide jaotumine nende tundlike joonte järgi spektraalpiirkondades. Siit selgub, et spektraalanalüüsiks on otstarbekohane kasutada ultraviolettpiirkonna spektrograafi, näiteks ИСП -28. Spektrograafi ülesseadmine ja allika ülesseadmine kollimaatori teljele toimub tavalisel meetodil (vt. lk. 37). Töö jaoks võetakse võimalikult kitsam pilu, laiusega 0,005 - 0,01 mm. Spektrogrammide vaatlemiseks kasutatakse nn. "preparaerimise luupi", joonte positsioonide mõõtmiseks mõõtemikroskoopi (näit. МИР-12). Mikroskoobiga on võimalik mõõta joonte vahelisi kaugusi täpsusega kuni 0,01 mm. Mõõtmisel peab

Tabel 4.

Ultravioletne piirkond			Nähtav piirkond °	Infrapunane piirkond °
2000 - 2500 Å	2500 - 3500 Å	3500 - 4000 Å	4000 - 7000 Å	7000 - 9000 Å
As, Au, B,	Ag, Au, Bi,	Al, Ca, Fe,	Ba, Ce, Cr,	Cs, K, Rb
Be, C, Cd,	Co, Cu, (Ga),	La, Mo, Sc,	(Cs), Ga, In,	
Se, Te, Zn,	Ge, Hf, Hg,	(Tl), (Y), Yb,	(K), Li, Mn,	
	(In), Ir, Mg,	Zr	Na, Nb, Pb,	
	Mn, Mo, Ni,		Pr, (Rb), Sr,	
	Os, P, (Pb),		Ti, Tl, U,	
	Pd, Pt, Re,		V, W, Y	
	Rh, Ru, Sb,			
	(Sc), Si, Sn			
	Ta, Th, Ti,			
	V, W, (Zr)			

osutama erilist tähelepanu fokuseerimise täpsusele plaadi vaatlemisel. Algul fokuseeritakse okulaari nihutamise ja nihtrist, seejärel tuubuse nihutamise ja joonte kujutis. Fokuseerimiskriteeriumiks on parallaxi puudumine silma nihutamisel.

Mõõtemikroskoobi asemel võib kasutada spektraalanalüüsi läbiviimisel spektroprojektorit ПС -18 (ühekordne), mis võimaldab uuritavaid spektrogramme koos võrdlusspektoriga (Fe spektriga) projekteerida horisontaalsele alusele kahekümnekordse suurendusega. Samale alusele asetatakse ka kõigi elementide spektrijooni (koos lainepikkustega) sisaldavad spektrogrammid (vt. spektrijoonide atlas [10]) koos sama võrdlusspektoriga (Fe spektriga). Mõlemad võrdlusspektrid viiakse kattumisele ja seejärel identifitseeritakse uuritavaal spektrogrammil leiduvad elemendid.

Kahekordne spektroprojektor ДСП -1 võimaldab samaaegselt kahelt plaadilt spektrogramme projekteerida ja omavahel võrrelda.

### § 3. Konkreetseid ülesandeid.

**Ü l e s a n n e 1.** Teostava kvalitatilvne analüüs etteantud elementide sisalduse peale.

Tööd alustatakse joonte valikuga otsitavate elementide analüüsiks kooskõlas eespool kirjeldatuga. Pärast joonte valikut seatakse spektraalaparaat töökorda: valgusallikas asetatakse optilisele teljele ning justeeritakse spektrograaf. Järgmiseks etapiks on proovi spektri ja raua spektri fotografeerimiseks sobiva ekspositsiooniaja valik. Selleks tehakse võtte igast spektrist mitme ekspositsioonijaga, proovi spektri fotografeerimiseks valitakse ekspositsioon, mille juures hakkab paistma peale joon-spekteri ka pideva spektri foon, raua spektri jaoks võetakse niisugune ekspositsioon, et välja tuleksid vaid spektri põhijooned. Peale seda ettevalmistavat tööd asutakse

lõpliku plaadi saamisele, millele võetakse proovi spekter ja raua spekter. Kui ei ole garantiid abielektroodi puhuses, siis koos proovi spektriga ja raua spektriga fotografeeritakse ka kahe abielektroodi vahel põleva kaare või sädeme spekter.

Ülesvõtete järjestus on: elektroodide spekter, proovi spekter ja raua spekter.

Iga spektri ülesvõtte järel tuleb Hartmanni diafragmat nihutada ühe jaotise võrra. Elektroodide spektri ülesvõtte tehakse sama ekspositsiooniga kui proovi spektri ülesvõtte. Analüüsi kontrolliks korratakse terve seeria teist korda, spektrograafi kasseti edasi nihutades. Seejärel kantakse peale lainepikkuste skaala. Ülesvõttega plaat ilmutatakse, fikseeritakse, pestakse ja kuivatatakse. Identifitseeritakse saadud spektrogrammis vajalikud raua jooned ja analüüsitava elemendi otsitavad jooned; seejärel kooskõlas eespool öelduga mõõdetakse mõõtemikroskoobi abil leitud joonte lainepikkused. Edasi, mõõtes joonte laiusi ja arvestades spektrograafi dispersiooni suurust spektri antud piirkonnas, täpsustatakse pealelangemise küsimus ja vajaduse korral kontrollitakse segavate elementide puudumist.

Analüüsi õigsuse kontrolliks tuleb analoogilisel viisil üles otsida ja samastada analüüsitava elemendi teine ja kolmas "viimane joon". Soovitav on ka vähemtundlikud jooned identifitseerida. Seejärel korratakse analüüs teise ülesvõtete seeriaga. Analüüs loetakse õigeks vaid siis, kui tulemused mitme joone ja mõlema ülesvõtete seeria jaoks ühtivad. Joonte lõplikul samastamisel on vaja veenduda, et nad puuduvad abielektroodi spektris.

---

\* Elektroodide vahetamisel on tarvis hoolsalt jälgida, et kaare asend spektraalaparaadi teljel jääks täpselt samaks. Spektrite järjestikku pildistamisel ei tohi välja võtta ega paigalt nihutada spektrograafi kasseti.

Ü l e s a n n e 2. Fotografeerida antud elementide kaar- ja sädespektrid. Võrrelda tulemusi. Määrata mõlemates spektrites aatomitele ja ioonidele kuuluvad spektrijooned.

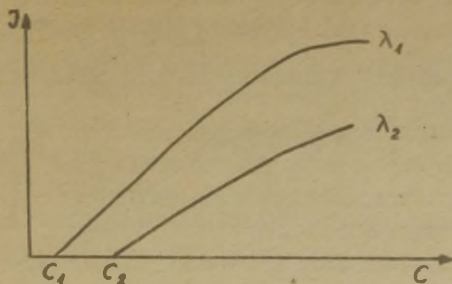
### § 5. Poolkvantitatiivsest analüüsist.

Poolkvantitatiivne analüüs on kvantitatiivsest analüüsist väiksema täpsusega.

Kvantitatiivse analüüsi täpsus sõltub spektrijoonte valikust. Analüüsiks sobivaid jooni nimetatakse analüütilisteks joonteks. Üks nendest joontest peab kuuluma analüüsitavale elemendile, teine põhialemele ja nad peavad asuma teineteise lähedal, kuid mitte kattuma. Need jooned moodustavad analüütilise joonte paari. Neid paare võib leiduda mitu.

Ergastamise tingimuste muutumine (takistus, mahtuvus, elektroodidevaheline kaugus jm.) võib põhjustada analüütilises paaris suhtelise intensiivsuse muutusi. Kvantitatiivse analüüsi täpsuse tõstmiseks on vaja valida niisuguste joonte paare, milles nimetatud muutused on kõige väiksemad. Selliseid analüütiliste joonte paare nimetatakse homoloogilisteks.

Analüütiliste joonte valik sõltub ka lisandite kontsentratsiooni piirkonnast. Eespool on antud valemiga (6) seos elemendi spektrijoone intensiivsuse ja elemendi kontsentratsiooni  $C$  vahel. Kordaja  $b \leq 1$  jääb muutumatuks laias kontsentratsioonivahemikus. Lähem analüüs näitab, et ühe ja sama elemendi erinevad spektrijooned (erinevate  $a$  ja  $b$  väärtustega) omavad erinevaid intensiivsuse käigu kõveraid  $\gamma_{\lambda_1}(c)$ ,  $\gamma_{\lambda_2}(c)$  (vt. joonis 16). Eksperimendist selgub, et need kõverad lõikavad  $C$  telge erinevates punktides  $C_1$  ja  $C_2$ . See tulemus ütlebki, et erinevad spektrijooned on erineva kontsentratsioonilise tundlikkusega.



Joonis 16.

Kuna  $C_1 < C_2$ , siis spektrijoon lainepikkusega  $\lambda_1$ , on tundlikum (ilmub spektrisse väiksema  $C$  korral) kui spektrijoon lainepikkusega  $\lambda_2$ .

Väikeste kontsentratsioonide piirkonnas tuleb elemendi määramiseks valida analüütilisteks joonteks viimased jooned. Kuigi nad osutuvad mõnikord omaneeldumisega joonteks, ei sega see palju, sest väikese kontsentratsiooni piirkonnas on omaneeldumine väike. Spektrijoonte atlasest [10] on leitavad peale kõige tundlikumate joonte, mis olid seotud elemendi minimaalse kontsentratsiooniga (vt. tabel 2), veel natuke väiksema tundlikkusega jooned, mille ilmumine spektrisse koos kõige tundlikumate joontega võimaldab hinnata elemendi kontsentratsiooni proovis, mis on siis natuke suurem minimaalsest.

Kui on olemas määratavat elementi sisaldavad etaloonproovid (kindlate kontsentratsioonidega), siis võib kvantitatiivset analüüsi teha üldjoontes järgmiselt. Fotografeerime ühele ja samale fotoplaadile prooviaine spektri ja etaloonide spektrid. Spektrogrammil võrdleme proovi spektris elemendi homoloogiliste joonte tumenemist etaloonide spektrites samade homoloogiliste joonte tumenemistega. Joonte tumenemiste interpolatsioon võimaldab siis määrata elemendi kontsentratsiooni proovis.

#### IV. SPEKTRIJOONTE ÜLIPEENSTRUKTUURI MÄÄRAMINE.

##### Tööülesanne.

Interferentspektraalaparaadi karakteristikute määramine. Spektrijoonte ülipeenstruktuuri määramine.

##### § 1. Suure lahutusvõimega spektroskoopiast.

Aatomituuma mehhaaniliste ja magnetiliste momentide ning isotoopide arvestamine põhjustab aatomi spektrijoonte ülipeenstruktuuri. Spektraalsete komponentide lainepikkuste erinevus ülipeenstruktuuris võib ulatuda  $10^{-2}$  Å kuni  $10^{-4}$  Å. Kuid niisuguste väga lähedaste spektraalsete komponentide määramist esineb ka molekulide, tahke keha ja astrofüüsikaliste objektide uurimisel.

Komponentide, mille lainepikkuste erinevus on kuni  $10^{-4}$  Å, praktiliseks eraldamiseks on tarvis spektraalaparaate lahutusvõimega  $\frac{\lambda}{\delta\lambda} \sim 5 \cdot 10^7$ . Sellist lahutusvõimet ei ole võimalik realiseerida ei prisma ega tasapinnalise, nõgusa difraktsioonivõrega. Olgu märgitud, et prisma spektraalaparaatidega võib eraldada  $\delta\lambda$  kuni 0,1 Å

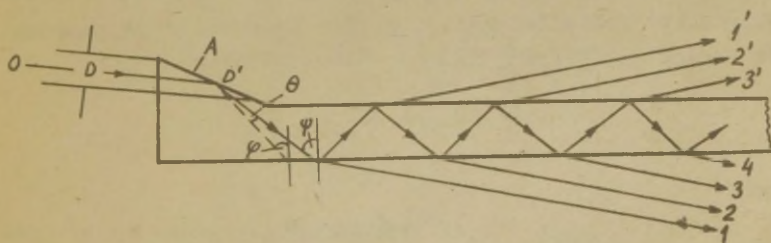
( $\frac{\lambda}{\delta\lambda} \sim 6 \cdot 10^4$ ), võrespektraalaparaatidega  $\delta\lambda$  kuni 0,05 Å (nähtava spektraalpiirkonna jaoks). Lainepikkuste väikese erinevusega ( $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  Å) komponentide eraldamiseks peab rakendama spetsiaalseid plaanparalleelseid plaate - interferomeetreid, mille tööprintsip põhineb valguse interferentsil. Nendest tähtsamad on Fabry-Perot' etaloon, Lummer-Gehroke plaat ja Michelsoni astmevõre. Nendes kasutatud optiline materjal peab olema äärmiselt homogeenne ja plaatide pindade paralleelsus peab olema garanteeritud.

ritud vähemalt täpsuseni  $\sim 0,01 \lambda$  (kus  $\lambda$  on kasutava valguse lainepikkus). Nimetatud vahendid moodustavadki suure lahutusvõimega spektraalaparaatide põhiosad.

Kuid suure lahutusvõimega spektroskoopia ülesannete lahendamisel on vaja kasutada uuritavate ainete aatomite ergastamiseks valgusallikaid, mille spektrijoonte monokromaatsus on väga kõrge (joonte laius maksimaalselt  $10^{-2} - 10^{-4} \text{ \AA}$ ). See tähendab, et valgusallikate konstruktsioonist ja režiimist tingitud (vt. eespool märgitud lk. 14) laienemised peavad olema põhiliselt alla surutud. Olulist osa etendavad siin mitmesugused lahendustorud jahutusega, õõneskatoodlahendustoru, aatomikimpvalgusallikas (vt. [12]).

## § 2. Lummer- Gehrcke plaadi karakteristikud.

1. Lummer- Gehrcke plaat kujutab täpselt tasaparalleelset plaati, millesse uuritava valguse sissejuhtimiseks on juurde liidetud prisma A (vt. joonis 17).



Joonis 17.

Lõpmata kaugest (joonise 17 tasandis asuvast) punktallikast langevad monokromaatilised tasapinnalised lained (s.o. paralleelsed kiired) amplituudiga  $a$  läbi ristkülikukujulise sisenemisava kõrgusega  $D$  suunas  $OO'$  plaadi prismale. Suund  $OO'$  on valitud nii, et plaadi sees valgusekiired moodustaksid normaalliga nurga  $\psi$ , mis oleks natuke väiksem täielikust sisepeegeldusnurgast. Selles langemisnurgas  $\psi$  on arvestatud valguse kõrvalekaldumist difraktsiooni tõttu sisenemisaval kõrgusega  $D$ . Kui difraktsiooni ei esineks, siis langeks valgus plaadi pinnale (plaadi sees) nurga  $\varphi$  all ( $\varphi$  on konstant antud allika asendi korral, seega difraktsiooniline kõrvalekalle  $\Theta$  avaldub

$$\Theta = \psi - \varphi. \quad (28)$$

Kordsete peegelduste tulemusena plaadis saame siis väljaspool plaati paralleelsete kiirte süsteemid (vt. joonis 17) 1, 2, 3, 4, .... ja 1', 2', 3', ..., mis moodustavad plaadi pinnaga väikseid nurki. Nendele kiirtele vastavad võnkumised on koherentsed, sest naaberkiirte käiguvahe on konstant.

Nende koherentsete võnkumiste 1, 2, 3, 4, ... liitumisel saame interferentsipildi (mis on vaadeldav koondava objektiiv fokaaltasandis), milles intensiivsuse jaotusel on kuju (vt. [12] lk. 62, lk. 70-73):

$$I \sim |a|^2 \cdot I(\gamma, \rho), \quad (29)$$

kus

$$|a|^2 \sim \frac{\sin^2\left(\frac{\sqrt{n} D \sin \Theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{\sqrt{n} D \sin \Theta}{\lambda}\right)^2}, \quad (30)$$

kus  $n$  on plaadi murdumisnäitaja.

Valemiga (30) on antud sisenemisava läbilaskvus (s.o. joonise 17 tasandis intensiivsuse jaotus punktalli-

ka difraktsioonipildis ristkülikukujulise, kõrgusega  $D$  sisenemisava korral). Jaotusel  $|a|^2$  on tsentraalne peamaksimum ja väga nõrgad kõrvalmaksimumid (vt. joonis 18). Seega sisenemisava läbilaskvus on praktiliselt nurga vahemikus  $\Delta\theta$ , mis on määratud tsentraalse maksimumi lausega. Tsentraalse maksimumi kõrval asuv esimene miinimum on leitav jaotuse (30) nullkohana, s.o.

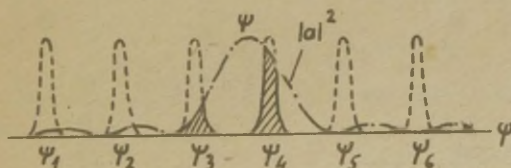
$$\frac{\tilde{I}_n D \sin \theta}{\lambda} \approx \frac{\tilde{I}_n D \theta}{\lambda} = \tilde{I},$$

siit

$$\theta = \frac{1}{2} \Delta\theta = \frac{\lambda}{nD},$$

ja kogu peamaksimumi laius

$$\Delta\theta = \frac{2\lambda}{nD} \quad (31)$$



Joonis 18.

Teine tegur valemis (29) avaldub

$$I(\gamma, p) \sim \frac{[1 - (\mathcal{C}R)^p]^2 + 4(\mathcal{C}R)^p \sin^2\left(\frac{p\gamma}{\lambda}\right)}{(1 - \mathcal{C}R)^2 + 4\mathcal{C}R \sin^2\left(\frac{p\gamma}{\lambda}\right)} \quad (32)$$

$I(\gamma, p)$  esitab plaadi läbilaskvust (plaadist väljuva valguse intensiivsust) interfereeruvate kiirte arvu  $p$

ja kiirte käigu vahe  $\delta(\psi)$  funktsioonina.  $R$  tähendab plaadi energiaalset peegelduskordajat ja  $\zeta$  on valguse läbilaskvuskordaja plaadis kahe teineteisele järgneva peegeldumise vahel ( $\zeta \leq 1$ ). Käiguvahe  $\delta(\psi)$  kahe interfereeruva naaberkiire vahel avaldub

$$\delta = 2 n t \cos \psi, \quad (33)$$

kus  $t$  on plaadi paksus.

Funktsioonil  $I(\delta, \rho)$  on teravad interferentsi peamaksimumid (eriti siis, kui  $\zeta R \leq 1$ ) kohtades (joonis 18) (s.o. suundades  $\psi = \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \dots$ ), kus

$$\delta = 2 n t \cos \psi = k \lambda, \quad (34)$$

( $k$  on täisarv, s.o. interferentsijärk).

Arvutame siit nurkkauguse  $\Delta\psi$  kahe teineteisele järgneva interferentsimaksimumi ( $\Delta k = 1$ ) vahel, s.o.

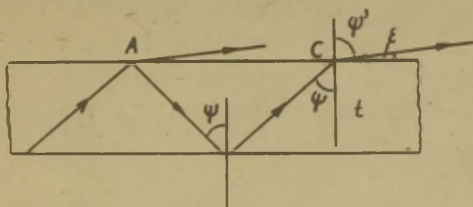
$$\Delta\psi = \frac{\lambda}{2 n t \sin \psi} \quad (35)$$

Lummeri plaadi, mille  $t \approx 1$  cm,  $D \approx 1$  cm ja  $\psi = 41^\circ$  ( $n_0 \approx 1,51$ ), on suhe

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta\psi} = \frac{4t \sin \psi}{D} \approx 2,6.$$

See tulemus näitab, et sisenemisava difraktsiooni tsentraalse maksimumi piirkonda (punktallika korral) langeb vähemalt kaks interferentsimaksimumi (vt. joonis 18). need on tegelikult nähtavad interferentsimaksimumid, sest on ju valemi (29) järgi kohtades, kus  $|a|^2$  on null, kogu intensiivsus  $J$  ka null.

Kui spektrijoone ülipeenstruktuuri mõõtmiseks on kasutada nii vähe maksimume, siis ei saa usaldusväärseid tulemusi. Nähtavate interferentsimaksimumide arvu tõstmiseks tuleb kasutada mitte punktallikat. Iga valgusallika punktile suunas  $\varphi$  vastab oma  $|a|^2$  käik (oma peamaksimumi asukohaga). Laia allika erinevatele  $\varphi$ -dele ( $\varphi_1$ , kuni  $\varphi_N$ ) vastavalt saame summaarse jaotuse  $\int_{\varphi_1}^{\varphi_N} |a|^2 d\varphi$ , mis on laias alas nullist erinev ja koos sellega muutuvad ka palju interferentsimaksimume vaateväljas nähtavateks.



Joonis 19.

2. Käiguvahe valemis (33) arvestame murdumisseadust

$$\sin \psi' = n \cdot \sin \psi,$$

Kus  $\psi'$  on nurk plaadist väljuvate kiirte ja plaadi normaali vahel. Siis (34) asemel saame

$$2t \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'} = k\lambda, \quad (36)$$

Selle seose vahendusel, vaadeldes  $\psi' = \psi'(k)$  ning diferentsides  $k$  järgi ( $\Delta k = 1$ ), leiame kauguse naaberinterferentsimaksimumide vahel, s.o. plaadi dispersiooni nurkkiirkonna:

$$\Delta \psi' = - \frac{\lambda \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}}{2t \sin 2\psi'}. \quad (37)$$

Vaadeldes valemis (36)  $\psi'$  lainepikkuse  $\lambda$  funktsioonina ning diferentseerides  $\lambda$  järgi saame avaldada

$$\frac{d\psi'}{d\lambda} = -\frac{2}{\sin 2\psi'} \left\{ \frac{n^2 - \sin^2 \psi'}{\lambda} - n \frac{dn}{d\lambda} \right\} \quad (38)$$

See on Lummeri plaadi nurkdispersioon. Kui arvestada joonist 19, siis  $\psi' = \frac{\pi}{2} - \varepsilon$  ja  $\sin 2\psi' = \sin(\pi - 2\varepsilon) = 2\varepsilon$ , sest  $\varepsilon$  on Lummeri plaadi juhul üsna väike. Arvestame veel, et  $\sin^2 \psi' \approx 1$  saame järgmise uue kuju plaadi nurkdispersiooni avaldisele (38)

$$\frac{d\varepsilon}{d\lambda} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{n^2 - 1}{\lambda} - n \frac{dn}{d\lambda} \right\}. \quad (39)$$

Lummeri plaadi nurkdispersiooni valemit (38) rakendame kahe teineteisele järgneva maksimumi vahelise nurkkanguse  $\Delta\psi'$  ja vastava  $\Delta\lambda$  sidumiseks, s.o.

$$\Delta\psi' = -\frac{2}{\sin^2 \psi'} \left\{ \frac{n^2 - \sin^2 \psi'}{\lambda} - n \frac{dn}{d\lambda} \right\} \Delta\lambda. \quad (40)$$

Võrrutame selle avaldise varem leitud  $\Delta\psi'$  avaldisega (37), siis saame avaldada  $\Delta\lambda$  järgmiselt:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2 \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}}{2t \left\{ (n^2 - \sin^2 \psi') - \lambda n \frac{dn}{d\lambda} \right\}} \quad (41)$$

Valem (41) esitab Lummeri plaadi dispersioonipiirkonna spektraalse suuruse, mida nimetatakse ka plaadi konstandiks ja tähistatakse  $C_\lambda = \Delta\lambda$ .

Valemit (41) võib veel lihtsustada, arvestades, et  $\sin^2 \psi' \approx 1$ , siis

$$C_\lambda = \frac{\lambda^2 \sqrt{n^2 - 1}}{2t \left\{ (n^2 - 1) - \lambda n \frac{dn}{d\lambda} \right\}}.$$

(42)

Nagu näeme,  $C_\lambda$  on pöördvõrdeline plaadi paksusega  $t$ .

$C_\lambda$  on oluliseks plaadi karakteristikuks ka spektrijoone ülipeenstruktuuri arvutamisel.

3. Lummeri plaadi lahutusvõime arvutamiseks kooskõlas Rayleigh' kriteeriumiga tuleb arvutada nurkkaugus  $\delta\psi'$  intensiivsuse jaotuse (32) peamaksimumide ja nende naaberminimide vahel ning leida sellele  $\delta\psi'$  -le vastav  $\delta\lambda$ . Funktsiooni (32) analüüs (kus  $\tau_R \sim 1$ ) näitab, et üleminekul interferentsi peamaksimumilt käiguvahega  $\delta\lambda = k\lambda$  naaberminimidele, muutub käiguvahe  $\delta\lambda$  võrra, mis avaldub  $\delta\lambda = \frac{\lambda}{p}$  ( $p$  tähendas interfereeruvate kiirte arvu). Diferentseerides avaldist (36) muutuja  $\psi'$  järgi, saame

$$\delta\lambda = \frac{\partial \lambda}{\partial \psi'} \delta\psi' = - \frac{t \sin 2\psi'}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}} \delta\psi' = \frac{\lambda}{p}.$$

Siit

$$\delta\psi' = - \frac{\lambda \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}}{pt \sin 2\psi'}.$$

(43)

Valemit (38) rakendame veel eraldatavate komponentide vahelise nurkkauguse  $\delta\psi'$  avaldamiseks

$$\delta\psi' = - \frac{2t}{\sin 2\psi'} \left\{ \frac{n^2 - \sin^2 \psi'}{\lambda} - n \frac{dn}{d\lambda} \right\} \delta\lambda,$$

Võrrutades selle avaldise valemiga (43) saame

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2 \sqrt{n^2 - \sin^2 \psi'}}{2pt [(n^2 - \sin^2 \psi') - \lambda n \frac{dn}{d\lambda}]} \quad (44)$$

Enk teisiti

$$\delta\lambda = \frac{c\lambda}{\nu} \quad (45)$$

Interfereerivate kiirte arvu  $p$  saab avaldada (vt. joonis 19) plaadi pikkuse  $L$  abil järgmiselt:

$$p = \frac{L}{\lambda c} = \frac{L}{2t \operatorname{tg} \psi} \quad (46)$$

Kuna  $\psi' \rightarrow \frac{\pi}{2}$ , siis on tegu peaaegu täieliku sisepeegeldusega ja võib lugeda  $n \sin \psi \approx 1$ , siis

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\sin \psi}{\cos \psi} = \frac{1}{\sqrt{n^2 - 1}}$$

ja interfereerivate kiirte arv

$$p = \frac{L \sqrt{n^2 - 1}}{2t} \quad (47)$$

Valemist (44) saame avaldada veel eraldavate lainepikkuste minimaalse vahe

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2}{L [(n^2 - 1) - \lambda n \frac{dn}{d\lambda}]} \quad (48)$$

Siit avaldub plaadi lahutusvõime järgmiselt:

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{L [(n^2 - 1) - \lambda n \frac{dn}{d\lambda}]}{\lambda} \quad (49)$$

Nagu näha, Lummer-Gehrcke plaadi lahutusvõime on võrdeline plaadi pikkusega ega sõltu plaadi paksusest.

§ 3. Lummeri-Gehrcke plaadi ülesseadmisest ülipeenstruktuuri mõõtmiseks.

Lummeri plaadiga võib mõistlikult mõõta spektraalseid komponente lainepikkuste erinevusega  $\Delta\lambda$ , mis on vahemikus

$\Delta\lambda = \Delta l \approx \frac{1}{2} G\lambda$ . Sel juhul on vaateväljas kõrvuti erinevate lainepikkustega, kuid sama järguga **interferentsimaksimumid**. Selle juhu realiseerimine täiesti tundmatu  $\Delta l$  korral ei ole ühe interferomeetriga võimalik, vaid nõuab vähemalt kahe erineva  $C\lambda$  väärtusega interferomeetri kasutamist ja nendega saadud interferentsipiltide oskuslikku võrdlemist.

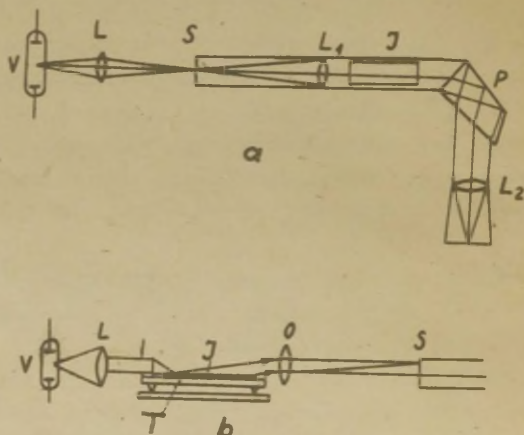
Nagu märgitud, saab Lummeri plaati kasutada väga kitsaste, s.o.  $C\lambda$  suurusjärguga (0,1 - 0,5 Å) määratud spektraalpiirkondade uurimiseks.

Valgusallika spekter sisaldab alati ka suuremate lainepikkuste erinevustega spektrijooni. Kui rakendaksime spektraalaparaadis ainult Lummeri plaati, siis ka suurte lainepikkuste erinevustega spektrijoonte **interferentsimaksimumid** satuksid uuritavate joonte **interferentsimaksimumidega** segamini. Et seda ei juhtuks, tuleb interferentsispektraalaparaadis rakendada peale Lummeri plaadi veel prismat (või difraktsioonivõret). Seejuures prisma dispersiooni suund peab olema risti Lummeri plaadi dispersiooni suunaga. Prisma monokromaator (või spektrograaf) teostab kiirguse spektri lahutamise (dispergeerimise) ruumis jämedalt (esimeses lähenduses).

Joonisel 20. (a, b) on antud kaks **interferentsispektraalaparatuuride** ülesseadmise skeemi, kus

- V - valgusallikas;
- L - kondensoor;
- S - spektrograafi pilu;

- $L_1$  - kollimaatori objektiiiv;
- $J$  - interferomeeter;
- $P$  - prisma;
- $L_2$  - kaamera objektiiiv;
- $O$  - objektiiiv;
- $T$  - interferomeetri alus.



Joonis 20.

Lumneri plaat (koos interferentsipildiga) on tundlik temperatuuri muutuste suhtes. Tavaliste mõõtmetega ja tavalisest materjalist Lumneri plaadi ( $L \sim 20$  cm,  $n = 1,5$ ) jaoks peab temperatuur olema konstantne  $\sim 0,05^\circ$  C täpsusega, kui ei soovita, et interferentsimaksimum nihkuks rohkem kui  $\delta\psi'$  võrra, mis oli määratud valemiga (43).

§ 4. Interferentsipildist ülipeenstruktuuri komponendi lainepikkuste erinevuse määramine.

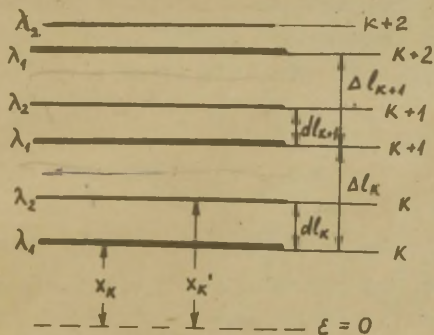
1. Frisch (vt. [5] lk. 88) esitab järgmise arvutusmeetodi.

Olgu interferentsispektroskoobi vaateväljajäna kahe spektraalkomponendi lainepikkustega  $\lambda_1$ , ja  $\lambda_2$  ( $\lambda_1 - \lambda_2 = d\lambda$ ) interferentsimaksimumide süsteemid (vt. joonis 21). Suurus  $d\lambda_k$  tähendab kaugust spektraalkomponentide lainepikkustega  $\lambda_1$  ja  $\lambda_2$  ühe ja sama järuga  $k$  maksimumide vahel;  $\Delta\lambda_k$  - lineaarne kaugus lainepikkusele  $\lambda_1$  kuuluvate maksimumide vahel järkudega  $k$  ja  $k + 1$ .  $X_k$  ja  $X'_k$  on  $k$  järku maksimumide lineaarsed kaugused punktiiriga märgitud joonest  $\varepsilon = 0 (\psi' = \frac{\pi}{2})$ . Siis [5] järgi komponentide lainepikkuste erinevus  $d\lambda$  avaldub

$$d\lambda = c_\lambda \frac{d\lambda_k}{\Delta\lambda_k} \frac{d\lambda_k + 2X_k}{\Delta\lambda_k + 2X_k},$$

(50)

kus  $C_\lambda$  on valemiga (42) antud plaadi konstant.



Joonis 21.

$X_k$  arvutatakse üldiselt avaldise

$$\Delta l_{k+i} (x_{k+i} + \frac{1}{2} \Delta l_{k+i}) = \text{konstant} \quad (51)$$

järgi. Siin esinev konstant on sõltumatu interferentsijärgust  $k + i$ . Valemis (51) olev  $X_{k+i}$  on esitatav järgmiselt:

$$x_{k+i} = x_k + \Delta l_k + \Delta l_{k+1} + \dots + \Delta l_{k+i-1}.$$

Asendades selle valemisse (51), saame viimase kujul

$$\Delta l_{k+i} (x_k + \Delta l_k + \Delta l_{k+1} + \dots + \Delta l_{k+i-1} + \frac{1}{2} \Delta l_{k+i}) = \text{konstant} \quad (51a)$$

Mõõtes interferentsipildis kaugused  $\Delta l_k$ ,  $\Delta l_{k+1}$ , saame rida võrrandeid tüüpi (51a) (varieerides  $i = 1, 2, \dots$ )  $X_k$  arvutamiseks. Edasi arvutame valemi (50) järgi  $d\lambda$  ning hindame mõõtmisvigade suurust.

Erijuhul, kui mõõdame suurtele  $\varepsilon$  väärtustele vastavaid maksimume (maksimumid asuvad kaugel joonest  $\varepsilon = 0$ ), siis  $X_k \gg \Delta l_k$ , ja  $\Delta l_k$  ja valem (50) lihtsustub järgmiseks:

$$d\lambda = c\lambda \frac{d\lambda}{\Delta l_k}. \quad (52)$$

2. Berens (vt. [11] lk. 250) annab lihtsa ja täpse arvutusmeetodi interferentsipildi arvutamiseks, kui interferentsimaksimumid ei asu kaugel joonest  $\varepsilon = 0$ .

Küllalt suure täpsusega võib celdada, et maksimumid Lummeri plaadi interferentsipildis on jaotatud paraboolse dispersiooni seaduse järgi, s.o. maksimumide kaugused

mingist nulljoonest sõltuvad paraboolselt interferents-  
järgust. Olgu  $a_k$  ja  $b_k$  kahe maksimumi interferentsi-  
järguga  $k$  ja  $k+dk$  ( $dk$  on järgu murdosa) kaugused  
mingist nulljoonest, siis võime kirjutada

$$a_k^2 = Ak + B,$$

$$b_k^2 = A(k+dk) + B$$

kus  $A$  ja  $B$  on mõnesugused konstandid.

Samade komponentide jaoks järgmises interferentsi-  
järgus  $k+1$  saame

$$a_{k+1}^2 = A(k+1) + B,$$

$$b_{k+1}^2 = A(k+1+dk) + B.$$

Siit leiame

$$a_{k+1}^2 - a_k^2 = b_{k+1}^2 - b_k^2 = A,$$

$$b_k^2 - a_k^2 = b_{k+1}^2 - a_{k+1}^2 = Adk.$$

Seega saame

$$\left. \begin{aligned} a_{k+1} + a_k &= \frac{A}{a_{k+1} - a_k} \\ b_{k+1} + b_k &= \frac{A}{b_{k+1} - b_k} \\ b_k + a_k &= \frac{A}{b_k - a_k} \cdot dk \\ b_{k+1} + a_{k+1} &= \frac{A}{b_{k+1} - a_{k+1}} \cdot dk \end{aligned} \right\} (53)$$

Edasi kasutame samasust

$$d_k = \frac{d_k(a_{k+1} + a_k) + d_k(b_{k+1} + b_k)}{(b_k + a_k) + (b_{k+1} + a_{k+1})} \quad (54)$$

Asendades võrdusse (54) võrdustest (53), saame

$$d_k = \frac{\frac{1}{a_{k+1} - a_k} + \frac{1}{b_{k+1} - b_k}}{\frac{1}{b_k - a_k} + \frac{1}{b_{k+1} - a_{k+1}}} \quad (55)$$

See avaldis esitab kahe spektraalkomponendi vahelist kaugust  $d_k$  interferentsijärkude skaalas. Nüüd on leitav see kaugus ka lainepikkuste skaalas järgmiselt:

$$d\lambda = c_\lambda d_k \quad (56)$$

Täpsuse tõstmiseks  $d_k$  arvutamisel möödame kaugused  $a_k$  ja  $b_k$  vähemalt 8 järjestikuses interferentsijärgus. Edasi moodustame vastavalt valemile (55) vahed ning pöördvahed, viimased esitame tabelitena. Arvutada kõige tõenäosem  $d\lambda$ .

Berens näitas, et Lummeri plaadi dispersiooni kõrvalkaldumine paraboolsest on tähtsusetu.

Interferentsipildist  $d\lambda$  arvutamiseks võib kasutada ka raamatus [13] lk. 852 toodud arvutusskeemi.

§ 5. Konkreetseid ülesandeid.

- Ülesanne 1. Justeerida interferents-spektraalaparaaat.
- Ülesanne 2. Määrata antud Lummeri plaadi konstant ja lineaarse dispersiooni  $\frac{d\epsilon}{d\lambda}$  sõltuvus järgust mõõtmisandmete põhjal. Kui suur on minimaalne interferentsijärk? Arvutada interfereerivate kiirte arv p.
- Ülesanne 3. Hinnata Lummeri plaadi lahutusvõimet konkreetse spektrijoone ülipeenstruktuuri uurimise teel ja võrrelda seda lahutusvõimet (või  $\delta\lambda$ ) valemite (49) või (48) järgi arvatatud suurustega.
- Ülesanne 4. Uurida interferentsipildi nähtavust (ka kontrastsust) sõltuvalt valgusallika režiimist.
- Ülesanne 5. Määrata antud aine spektrijoonte ülipeenstruktuur.

L i s a

Kasutatava Lummeri plaadi parameetrid:

plaadi paksus  $t = 4,70$  mm;

plaadi pikkus  $L = 110$  mm;

materjali optilised konstandid:

$$n_D = 1,51630;$$

$$n_D - n_C = |n_C - n_D| = 0,00254;$$

$$n_F - n_D = |n_D - n_F| = 0,00596.$$

Fraunhoferi joonte C, D, F lainepikkused:

$$\lambda_C = 6562,8 \text{ \AA} \text{ (vesinik),}$$

$$\lambda_{D_1} = 5895,9 \text{ \AA} \text{ (naatrium),}$$

$$\lambda_{D_2} = 5889,9 \text{ \AA} \text{ (naatrium),}$$

$$\lambda_F = 4861,3 \text{ \AA} \text{ (vesinik).}$$

Eespool kirjeldatud spektroskoopiaalaste tööde tege-  
misel kasutatavatel seadmetel (valgusallikad jt.) on kahju-  
lik mõju inimese organismile. Sellepärast on igal prak-  
tikandil vaja arvestada järgmisi nõudeid:

1. Hõrgepingeseadmete (sädegeneraatori  $\mu\Gamma-3$  väljundi  
pinge kuni 15 kV on eluohtlik) kasutamisel ei tohi pin-  
ge all olevat riista puutuda (näiteks reguleerida). Välis-  
kest koos elektroodide kattekestaga olgu korralikult  
maandatud. Praktikumis kasutatava  $\mu\Gamma-3$  konstruktsioonis  
on mitmeid blokeerivaid elemente.

2. Valgusallikad (säde, kaar, elavhõbe-kvartslamp  
jt.) kiirgavad intensiivset ultravioletset kiirgust, mis  
suurtes annustes võib tekitada põletushaavu. Seetõttu  
tuleb kaitsta eriti silmi vastavate kaitseprillidega.  
Nõo ja käte naha kaitseks võib kasutada suuremaid kiir-  
gust hajutavaid ekraane, mis takistavad valguse otsesest  
langemist kehale. Silmi tuleb aga kaitsta ka hajutatud  
ultravioletse kiirguse eest.

3. Säde ja kaare töötamisel õhus moodustuvad gaa-  
sid (osoon, lämmastikhapend) ja aerosoolid, mis mõjuvad  
organismile kahjulikult. Veel toksilisema toimega on  
metallide - elavhõbeda, talliumi, berülliumi, tsiingi,  
seadina jt. - aurud.

Minetatud aparaatide kasutamisel tuleb ruumis tööle  
rakendada üldine ventilatsioon ja ka seadise kohtventi-  
latsioon.

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, 1962.
2. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. Изд. "Наука", 1965.
3. Шишловский А.А. Прикладная физическая оптика. Госфизматгиздат, 1961.
4. Чулановский В.М. Введение в молекулярный спектральный анализ. Гостехтеориздат, 1950.
5. Фриш С.Э. Техника спектроскопии. Л., 1936.
6. Спектральный физический практикум под ред. проф. Г.В. Спивак. Гостехтеориздат, 1945.
7. Гаррисон Дж., Лорд Р., Луфбуров Дж. Практическая спектроскопия. ИЛ, 1950.
8. Соьер Р. Экспериментальная спектроскопия. ИЛ, 1953.
9. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. Таблицы спектральных линии. Гостехтеориздат, 1952.
10. Калинин С.К., Явнель А.А., Алексеева А.И. и Нэймарк А.Э. Атлас спектральных линий. Гостехтеориздат, 1952.
11. Толанский С. Спектроскопия высокой разрешающей силы. ИЛ, 1955.
12. Королев Ф.А. Спектроскопия высокой разрешающей силы. Юстехиздат, 1953.
13. Физический практикум. Под ред. проф. Ивероновой. М., 1962.

14. 4. Методы спектрального анализа. Под ред. проф. В.Л. Левшина. М., Изд. МГУ, 1962.
15. 15. Нагибина И. М., Прокофьев В.К., Спектральные приборы и техника спектроскопии. Изд. 2-е. Л., Машиностроение, 1967.

## S i s u k o r d .

### Eessõna

I.	Sissejuhatus spektroskoopiasse . . . . .	4
	§ 1. Spektrite ergastamine. Spektrijoonte intensiivsused . . . . .	4
	§ 2. Valgusallikatest . . . . .	9
	§ 3. Spektrijoonte laiusest . . . . .	14
	§ 4. Spektraalaparaatide optilistest mater- jalidest . . . . .	16
	§ 5. Fotograafilisest spektrofotomeetriast . . . . .	18
II.	Spektrograafi karakteristikute määramine . . . . .	20
	§ 1. Teoreetilisi aluseid . . . . .	20
	§ 2. Eksperimentaalne osa . . . . .	37
	§ 3. Konkreetseid ülesandeid . . . . .	42
III.	Kvalitatiivne spektraalanalüüs fotograafilisel meetodil. Poolkvantitatiivne analüüs . . . . .	43
	§ 1. Analüüsimeetod . . . . .	43
	§ 2. Vahendid analüüsi jaoks . . . . .	54
	§ 3. Konkreetseid ülesandeid . . . . .	56
	§ 4. Poolkvantitatiivsest analüüsist . . . . .	58
IV.	Spektrijoonte ülipeenstruktuuri määramine . . . . .	60
	§ 1. Suure lahutusvõimega spektroskoopiast . . . . .	60
	§ 2. Lummer-Gehrcke plaadi karakteristikud . . . . .	61
	§ 3. Lummer-Gehrcke plaadi ülesseadmisest ülipeenstruktuuri mõõtmiseks . . . . .	69
	§ 4. Interferentsipildist ülipeenstruktuuri komponentide lainepikkuste erinevuse mää- ramine . . . . .	71
	§ 5. Konkreetseid ülesandeid . . . . .	75
	L i s a . . . . .	76
	Ohutustehnika nõudeid . . . . .	77
	K i r j a n d u s . . . . .	78