

Optika ja spektroskoopia

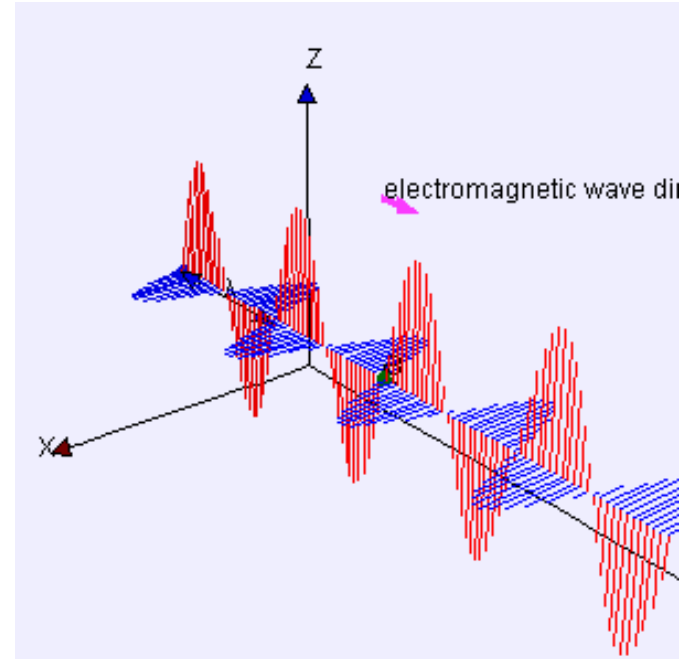
- Elektromagnetiline kiirgus
 - olemus, parameetrid
 - polarisatsioon
- Kiirguse vastasmõju ainega
 - hajumine
 - neeldumine
 - fluorestsents (fosforestsents)
- Valgusallikad: hõõglamp, valgusdiod, laser
- Spektrite mõõtmine
- Mikroskoopia:
 - õhuke lääts, fookused, suurendus
 - läätsede süsteem
 - mikroskoop, lõpmatuskorrigeeritud skeem ja selle suurendus
 - fluorestsentspektroskoopia, mikrospektroskoopia
 - optiline lõksustamine (optilised näpitsad)

Elektromagnetilised lained

- Nähtav valgus: lainepikkus
 $\lambda = 380..700 \text{ nm}$
- Kui kiirus on c ($= 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$), siis
võnkesagedus:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

- laine elektrivälja- ja magnetvälja-
komponent on omavahel risti ja kannavad
üksteist edasi nende mõlemaga ristuvast
suunas.



Kuna sagedus hertsides on suur (10^{15}), siis kasutatakse sageli
nn. lainearve ehk lainepikkusi (tavaliselt) 1 cm kohta (ühik cm^{-1}).

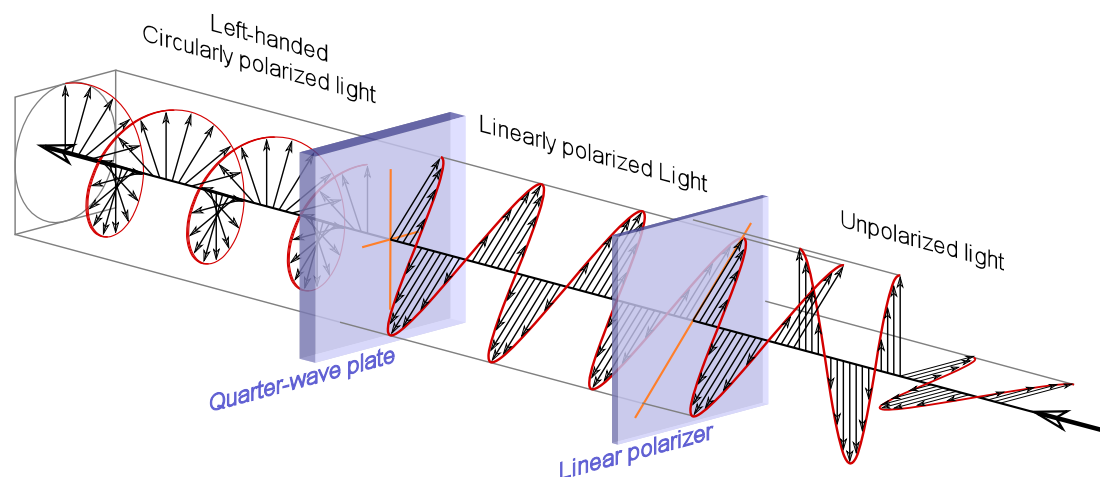
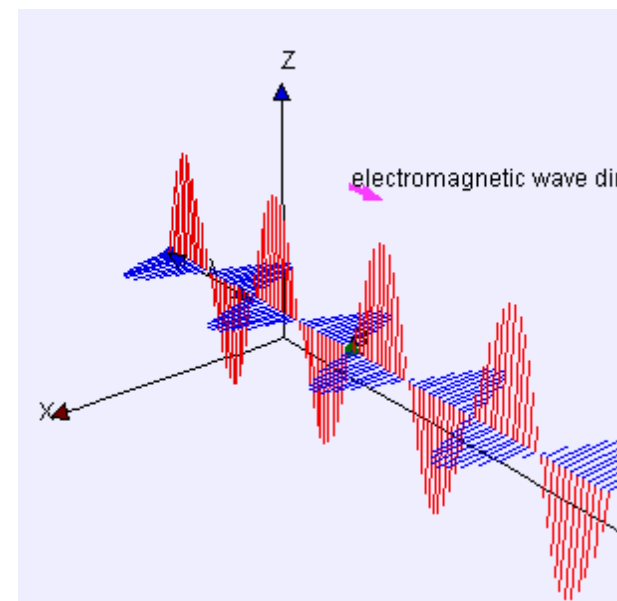
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})}$$

$$\begin{aligned} 380 \text{ nm} &= 26316 \text{ cm}^{-1} \\ 700 \text{ nm} &= 14285 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Polarisatsioon

- Nimetame polarisatsiooni suunaks elektrivektori võnkumise suunda, vaadates kiirguse leviku suunas.
- Üldjuhul on valgusallika eri kiirguritest pärinev valgus juhuslikult (eri suundades) polariseeritud.
 - erandiks on laser
- Kui lainepaketi kõik lained võnguvad ühes suunas, on tegu **lineaarselt polariseeritud** valgusega.
 - sellist olukorda on võimalik tekitada polarisaatori abil; osaliselt polariseerub valgus ka peegeldumisel ja Raileigh' hajumisel.
- Veel on võimalik tekitada olukorda, kus elektrivektor joonistab laine levides heeliksi (vasaku- või paremakäelise). Sellist valgust nimetatakse **ringpolariseerituks**. (Või **elliptiliselt polariseerituks**, kui ristuvad komponendid pole võrdsed ja vektor joonistab piki levikutelge vaadates ellipseid.)

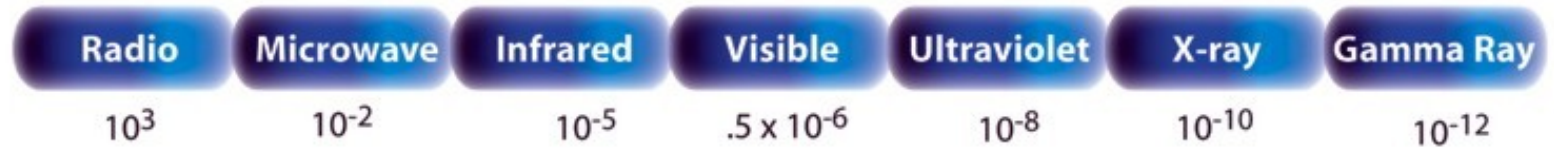


THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

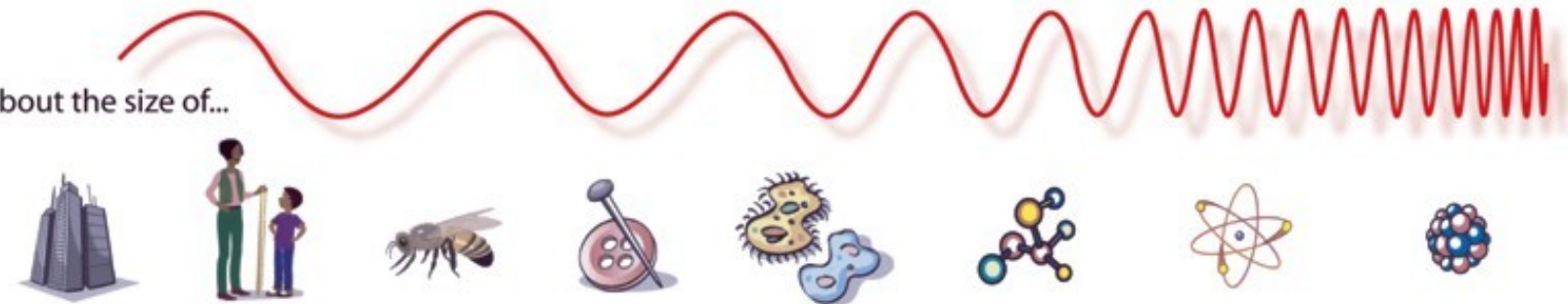
Penetrates
Earth
Atmosphere?



Wavelength
(meters)

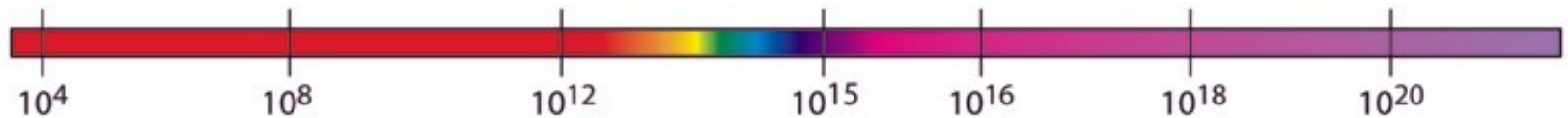


About the size of...

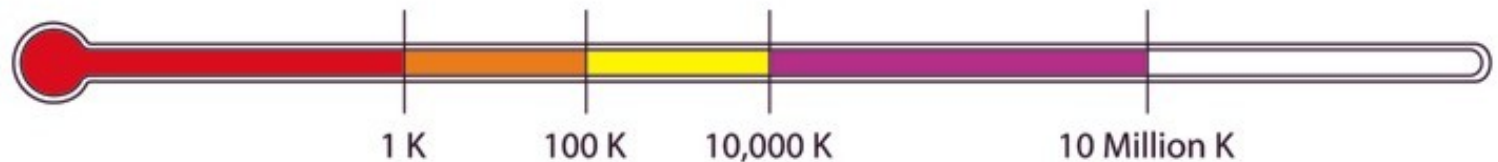


Buildings Humans Honey Bee Pinpoint Protozoans Molecules Atoms Atomic Nuclei

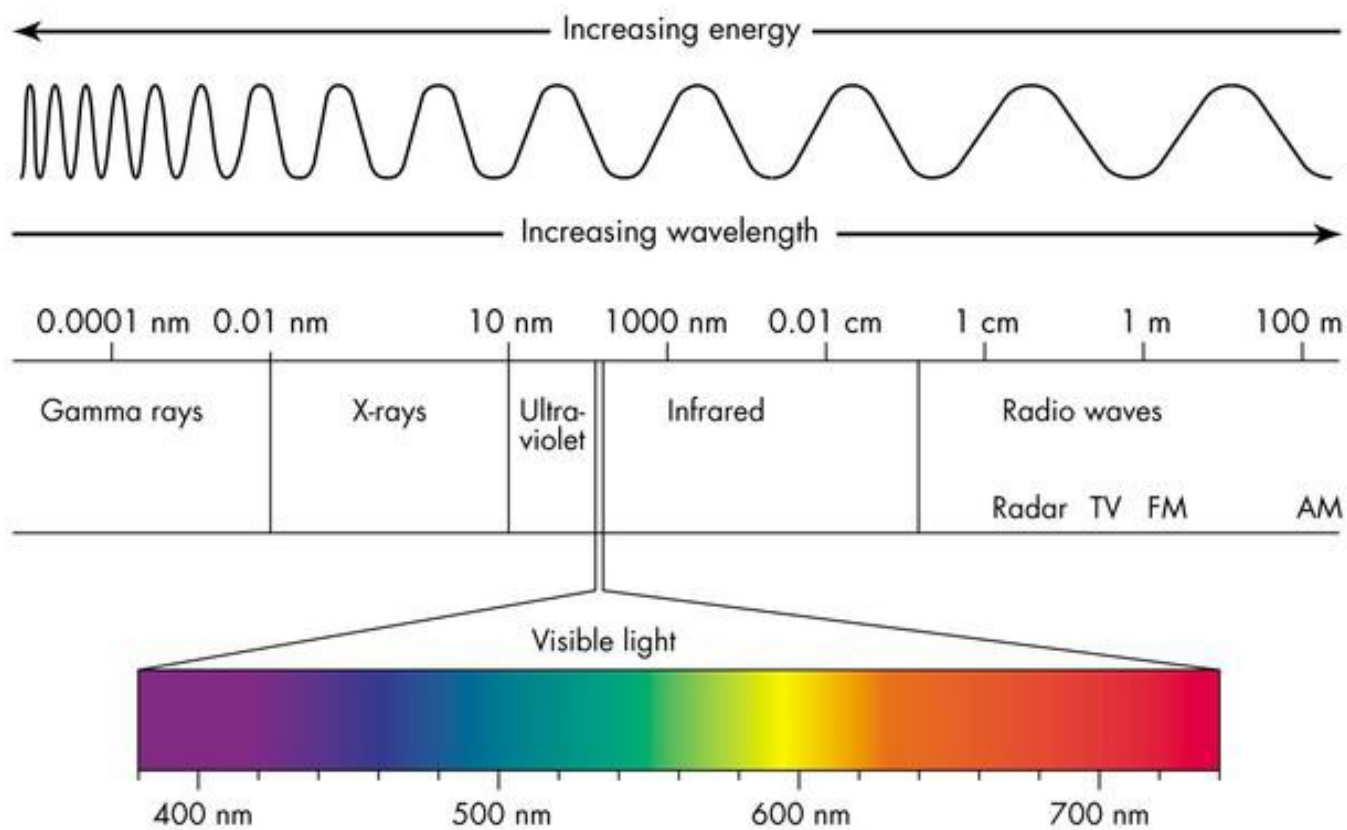
Frequency
(Hz)



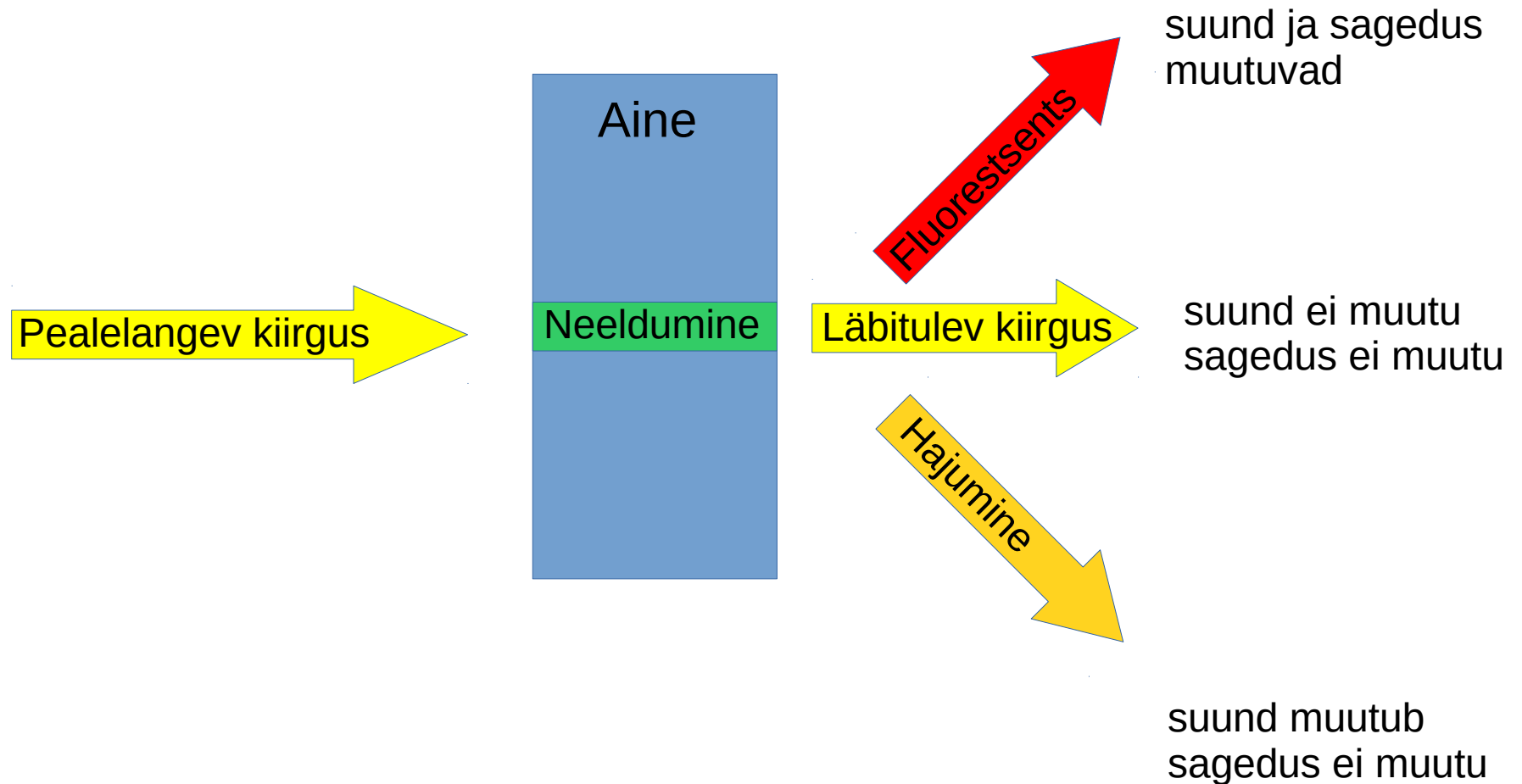
Temperature
of bodies emitting
the wavelength
(K)



Nähtav valgus



Kiirguse vastasmõju ainega (üldine vaade)



NB! Küll aga on hajumise ja neeldumise efektiivsused üldjuhul sagedusest (lainepikkusest) sõltuvad, nii et laias spektris muutused siiski toimuvad.

Hajumine

- Kiirguse levikusuund muutub
- Sagedus (tavaliselt) mitte

- **Raileigh' hajumine**

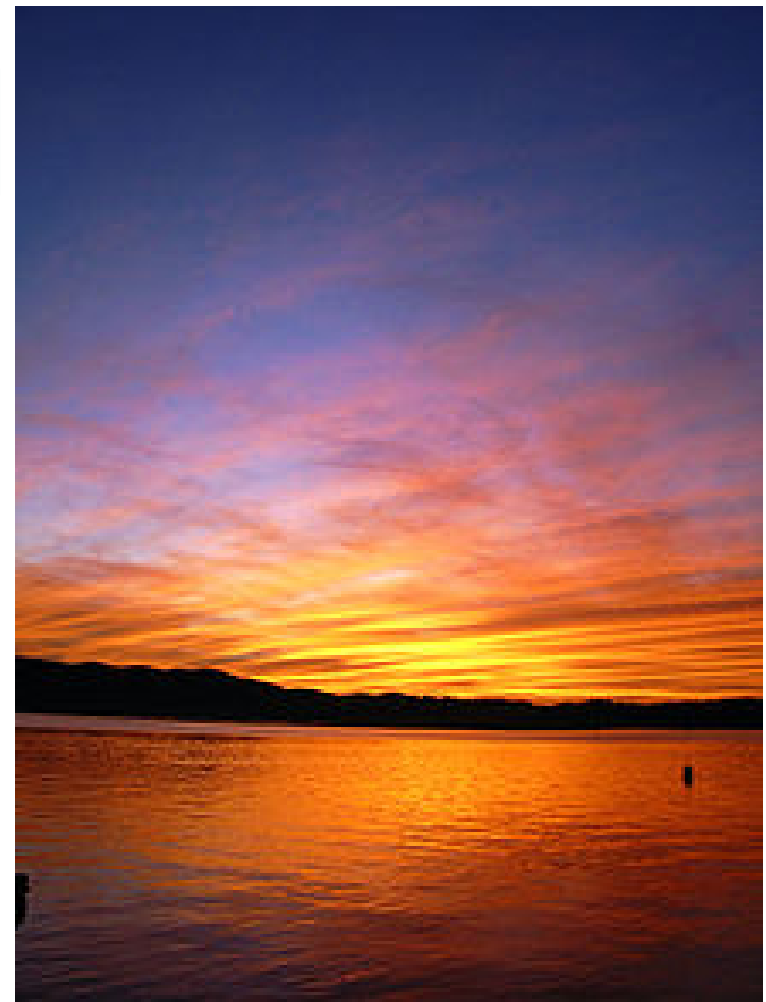
- hajutavate osakeste suurus $\ll \lambda$ (nt. molekulid)
- polariseeruvad osakesed võnguvad el.magn väljaga kaasa ja toimivad ise kiirguritena
- efekt tugevam väiksema lainepikkuse korral ($\sim \lambda^{-4}$)
- põhjustab sinist taevast ja kollast/punast päikest

- **Mie hajumine**

- hajutavate osakeste suurus $\geq \lambda$ (nt. udu, piim)
- võib laias laastus ette kujutada nendel osakestel murdumise ja peegeldumisena
- sõltuvus lainepikkusest nõrk (valge udu)

- **Peegeldumine ja murdumine** on ka vaadeldavad hajumise erijuhtudena:

- Peegeldumine: pinna lähedal indutseeritud osakeste võnkumine tekitab kiirguse, mis liitub peegeldunud kiirguseks
- Murdumine: osakeste indutseeritud võnkumine liitub ainesse leviva kiirgusega ja tekitab summaarse (aeglasemalt leviva) kiirguse



Valguse duaalne iseloom

LIGHT IS A
Wave!

- Valgust võib kirjeldada nii elektromagnetilise laine kui osakese – footonina.
- Teatud nähtusi saab kirjeldada mõlemal viisil, teisi aga ainult kas laine- või osakese lähenduses.
- Muuhulgas osutub ka valguse neeldumise ja fluorestsentsinähtuste korral mõttekamaks kvantiseeritud e. osakeste keel, kuna ka aine energiatasemed on kvantiseeritud.

	Phenomenon	Can be explained in terms of waves.	Can be explained in terms of particles.
1			
2	Reflection	 ✓	 ✓
3	Refraction	 ✓	 ✓
4	Interference	 ✓	 ✗
5	Diffraction	 ✓	 ✗
6	Polarization	 ✓	 ✗
7	Photoelectric effect	 ✗	 ✓

Footon:

Seisumass $m = 0$
Kiirus $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

Plancki konstant:
 $h = 6.62607004 \cdot 10^{-34}$ m²·kg / s

Energia:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Impulss:

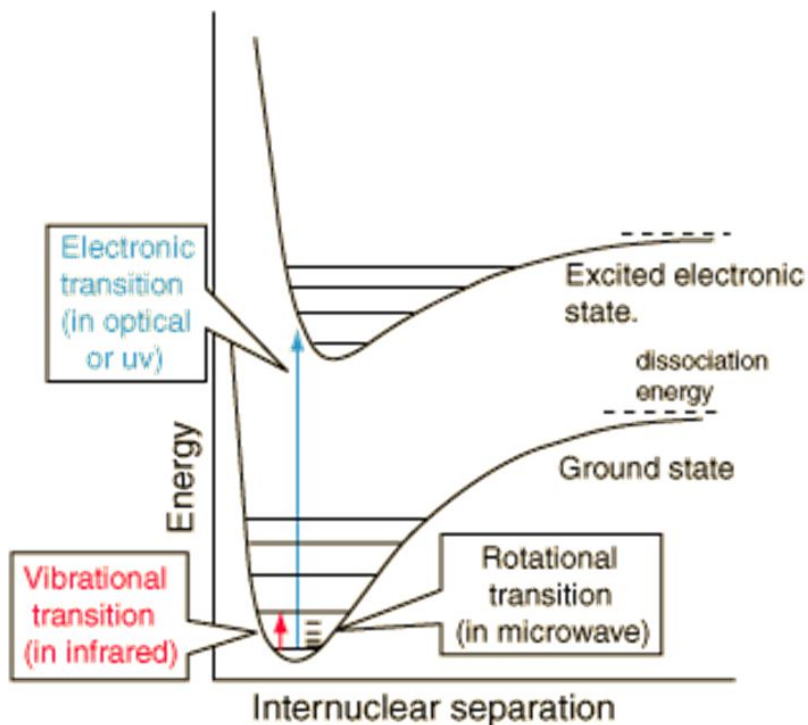
$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

(aga lainearvudes?)

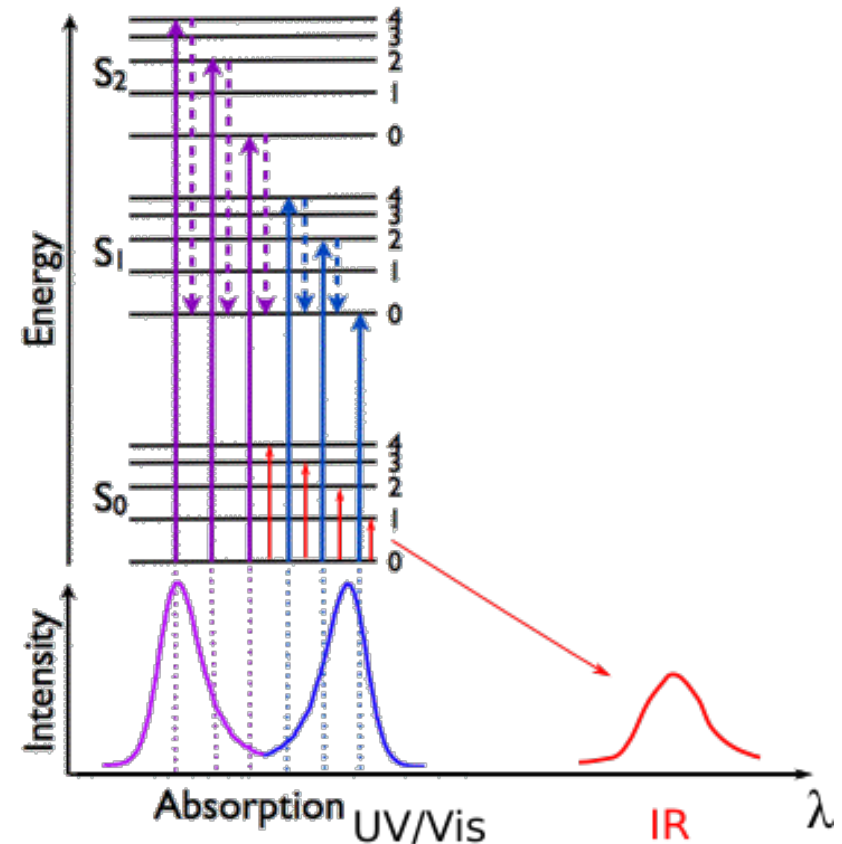
Neeldumine

Miks kiirgus neeldub?

- Peamiseks põhjuseks on valguskvantide resonants aine energiatasemetega, mistõttu kiirguse energia muutub vastavate olekute energiaks.
- Asukoht energia- / lainepikkuse skaalal on määratud alg- ja lõpptasemete energiatega **vahega**, s.t. energia on võrdeline (lainepikkus pöördvõrdeline) noolte pikkusega skeemil.
- Tüüpiliselt vastavad eri elektrontasemete vahelised üleminekud UV või nähtavale valgusele, võnketasemete vahelised üleminekud jäävad infrapunasesse piirkonda.

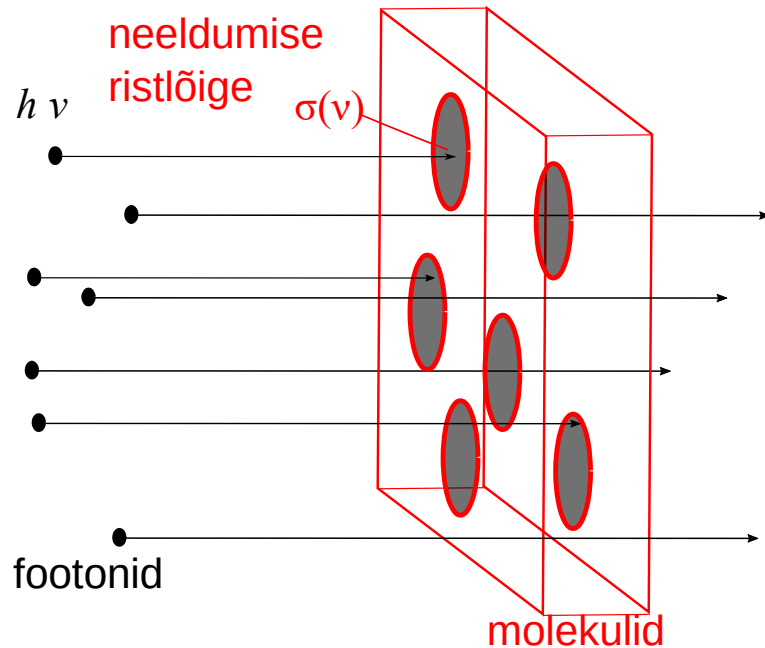


ehk



Jablonski diagramm

Neeldumise kirjeldamine

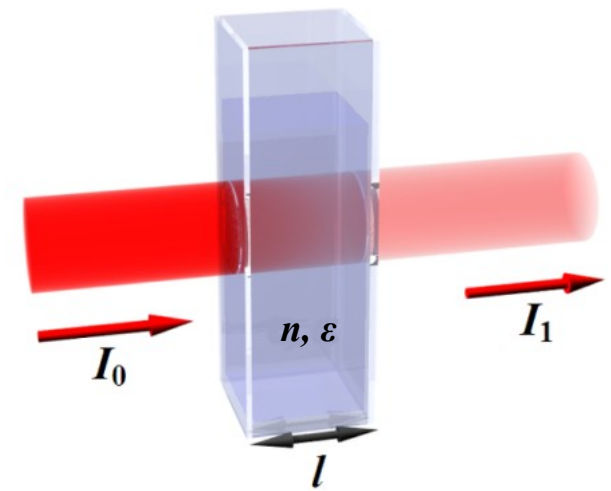


σ - molekuli neeldumisristlõige (m^2)

$\varepsilon = \sigma \cdot N_A$ - molaarne ekstinktsioonikoefitsient (m^2/mol)

n – molaarne kontsentratsioon (mol/m^3)

$\sigma, \varepsilon, T, A, m$ – on sõltuvad lainepikkusest (sagedusest), s.o. spektrid.



Beer-Lambert'i seadus:

$$I_1 = I_0 10^{-\varepsilon n l}$$

Läbilaskvus:

$$T = \frac{I_1}{I_0} (\cdot 100\%)$$

Optiline tihedus:

$$A = \varepsilon n l$$

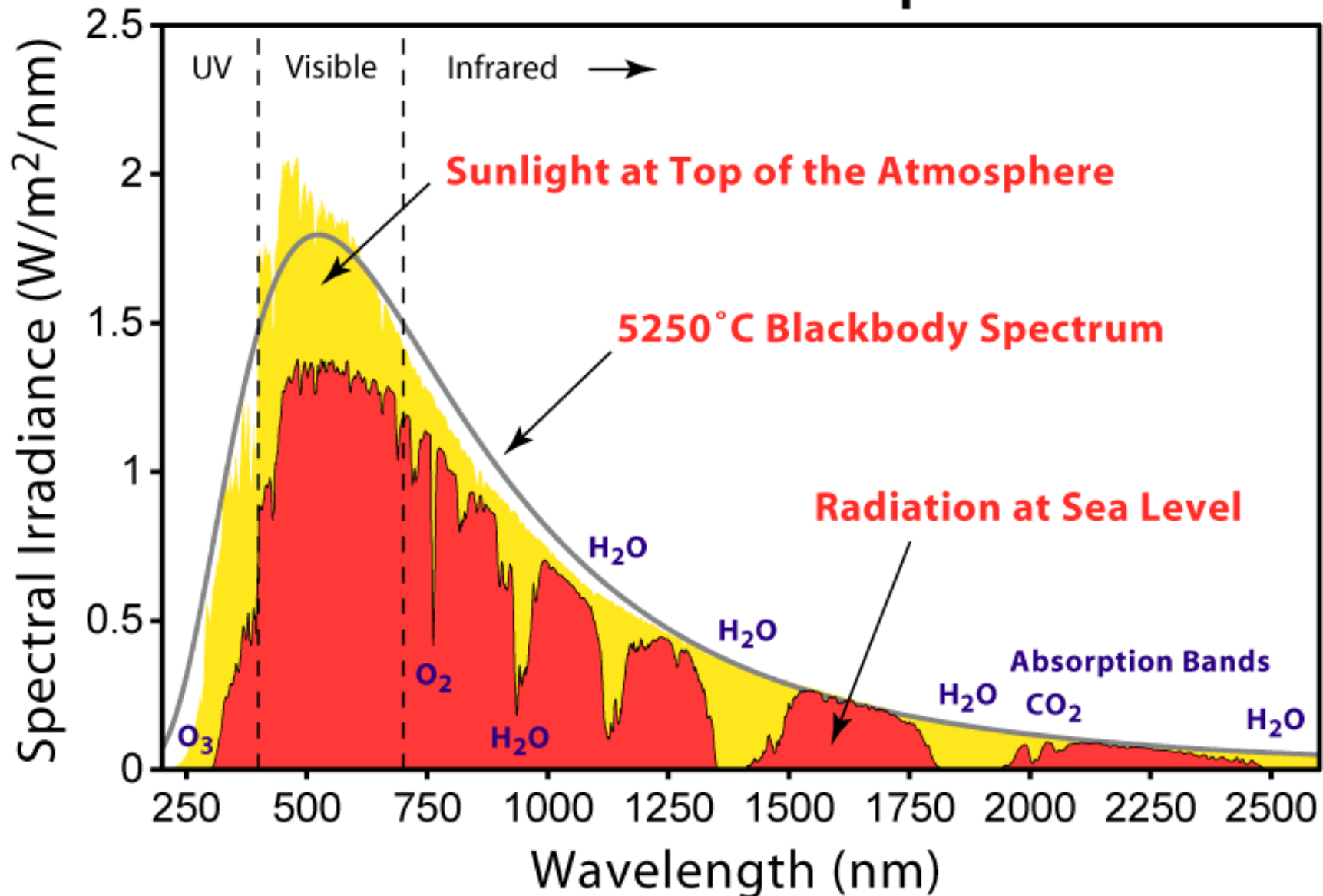
Teisalt, BL seadusest:

$$A = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0}$$

Neeldumiskoefitsient:

$$m = \frac{A}{l}$$

Solar Radiation Spectrum



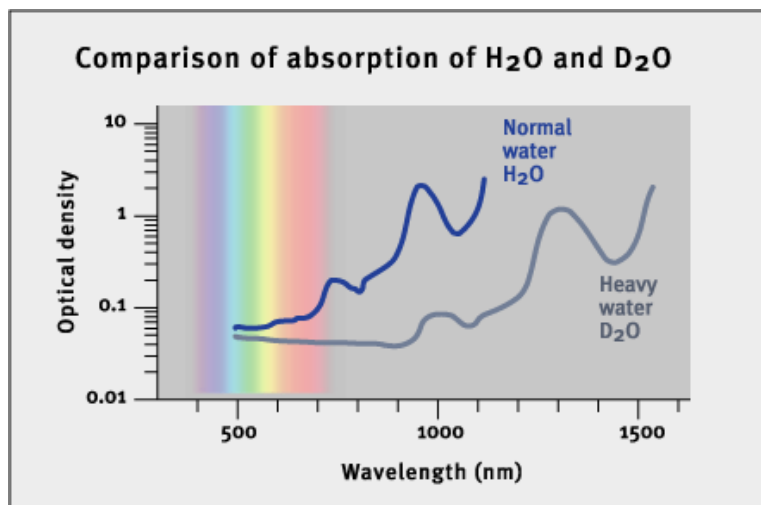
Jälgi erinevate gaaside neeldumisribasid atmosfääris!

Vee neeldumine

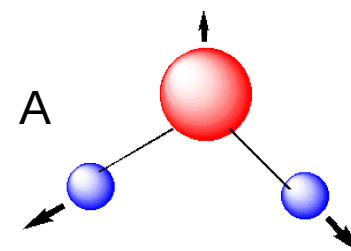
- Siin pole tegu elektronüleminekutega (need jäävad UV piirkonda), vaid H_2O molekuli võnkumiste poolt põhjustatud neeldumisega
- Kuigi üksikud võnkumised jäävad kaugesse IR-i, põhjustavad mõningast neeldumist ka nende täisarvkombinatsioonid (aga iga lisanduva võnkumisega järjest nõrgemat)
- Näiteks: $A+3xC = 14925 \text{ cm}^{-1}$, mis vastab 670 nm-le

Looduses võivad põhjustada täiendavat "sinisust":

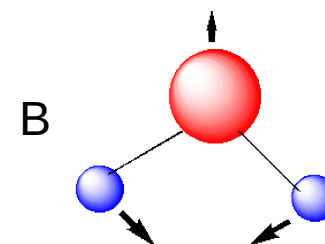
- (nt taeva) peegeldumine
- Raileigh' tüüpi hajumine
- lisandid või nende puudumine



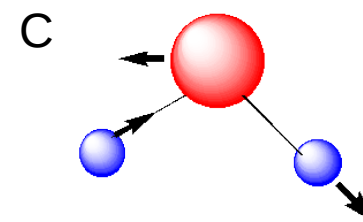
Äntu Sinijärv



Symmetric Stretch
 3657 cm^{-1}



Bend 1595 cm^{-1}

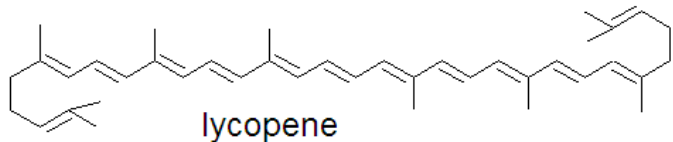
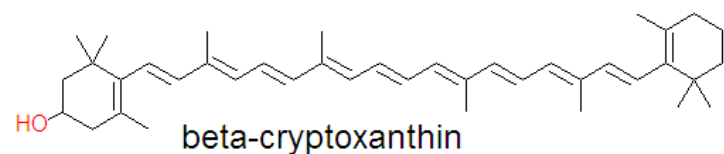
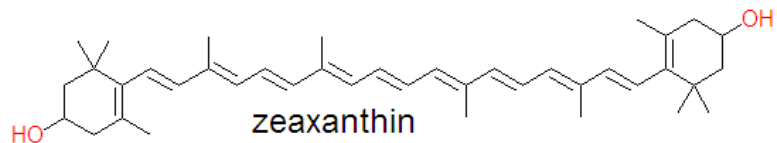
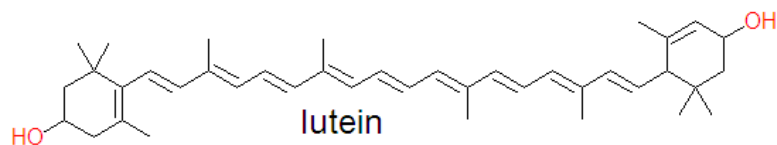
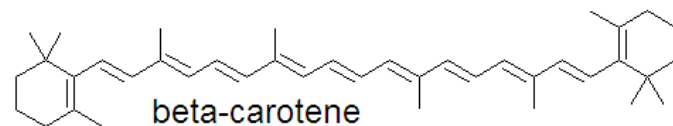
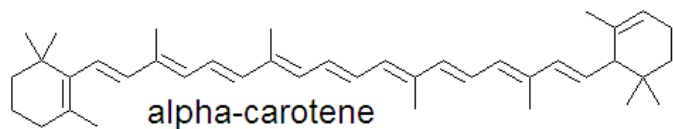


Asymmetric Stretch
 3756 cm^{-1}

Vee molekuli võnkumised ja vst. energiad

Värvilised molekulid

Paljude orgaaniliste molekulide neeldumine nähtavas piirkonnas on seotud nn. konjugeeritud süsinikahelatega



karotenoidid

benseen
(näide
delokalisee-
rumisest)

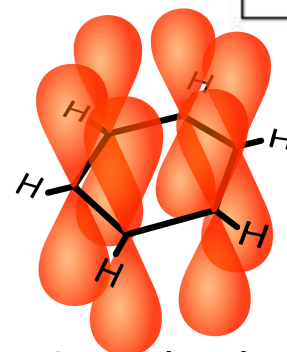
Orbitaalide
elektronpilved
segunevad ja
elektronid saavad
liikuda kogu ahela
piires
(delokaliseeruvad).

Ergastatud seisundi
energia väheneb,
mistõttu neeldumine
liigub pikemalainelises
suunas, nähtavasse
piirkonda.

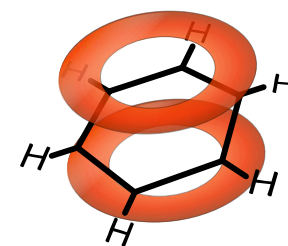
klorofüll a



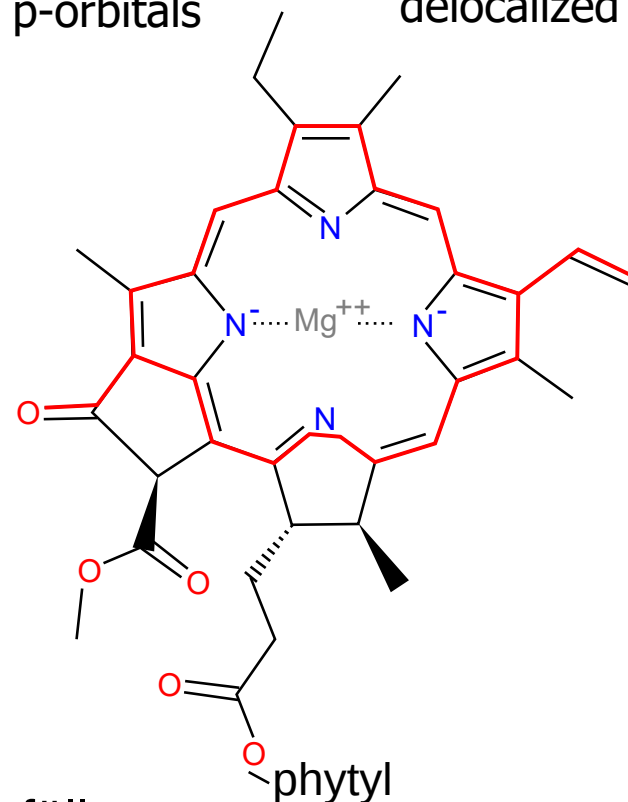
Conjugated double bonds



6 p-orbitals

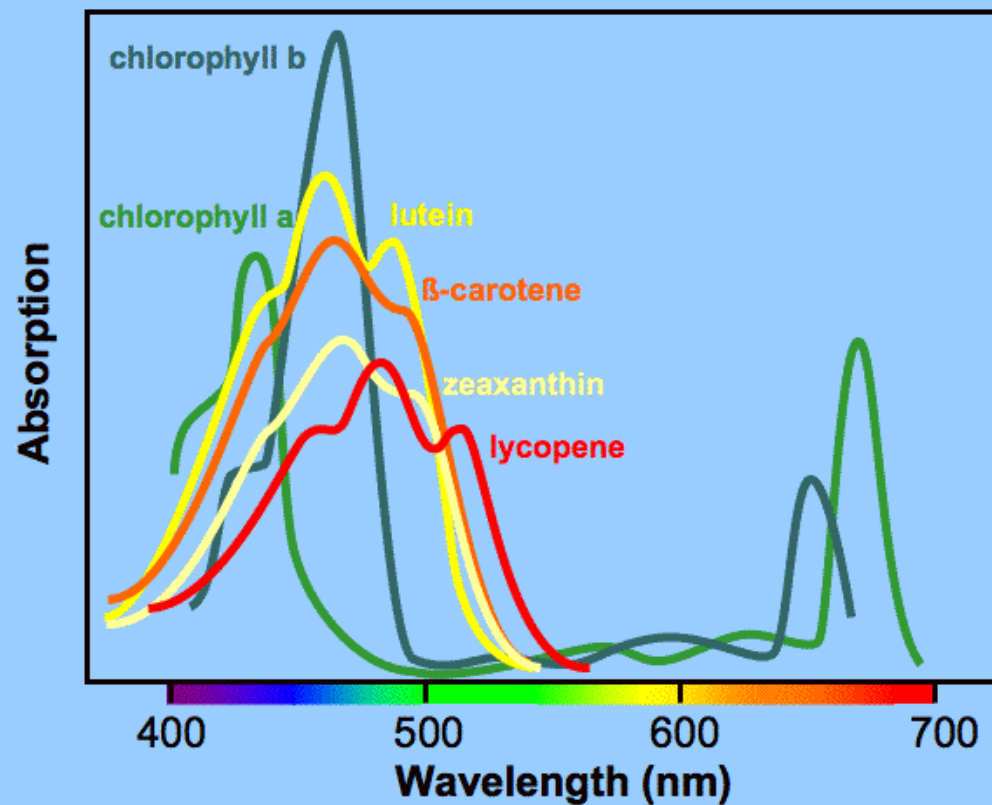


delocalized





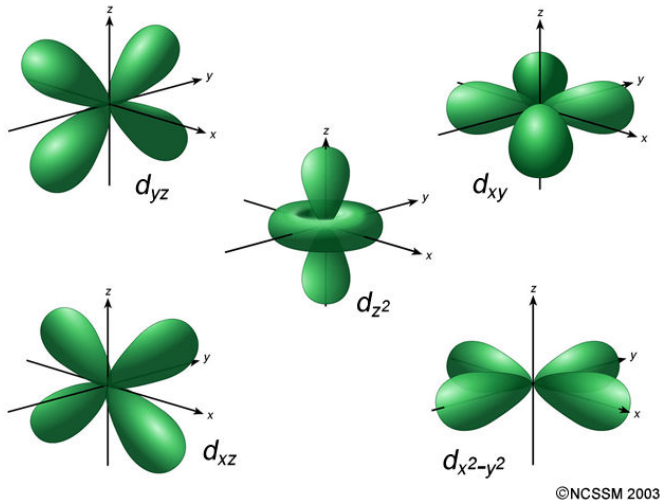
The photosynthetic pigments absorb much of the spectrum



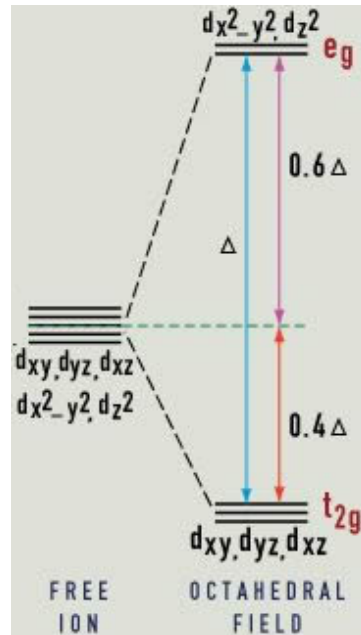
Üldtendents: mida pikem konjugeeritud ahel,
seda punasem neeldumisriba serv

Miks CuSO_4 siis ikkagi sinine on?

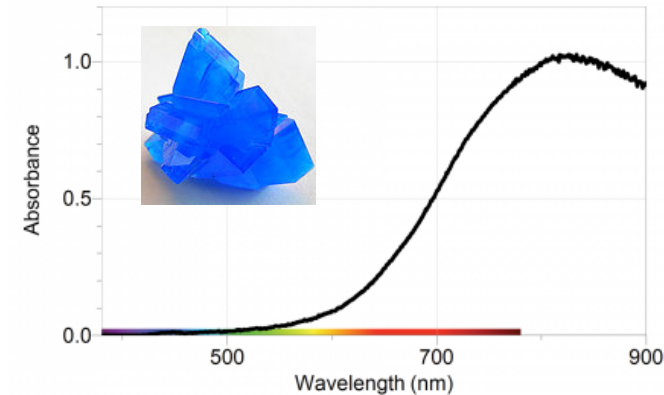
- Cu^{2+} valentselektronid asetsevad $3d$ orbitaalidel. Sellel võib olla 5 erinevat ruumilist kuju:



©NCSSM 2003



Ilma veeta-
täiesti valge!

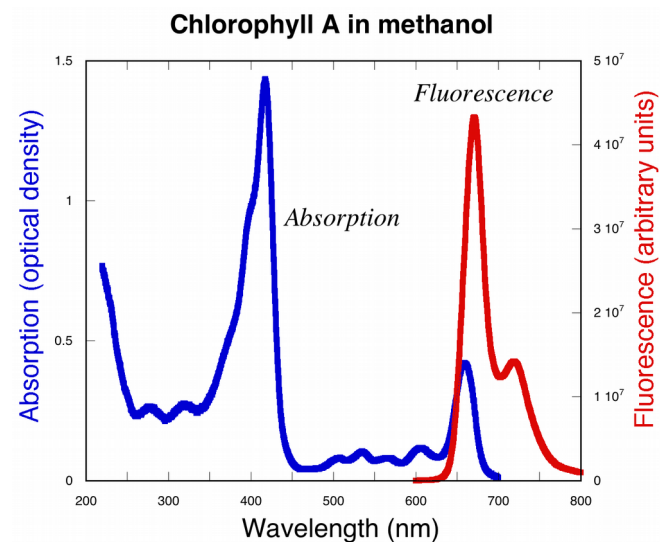
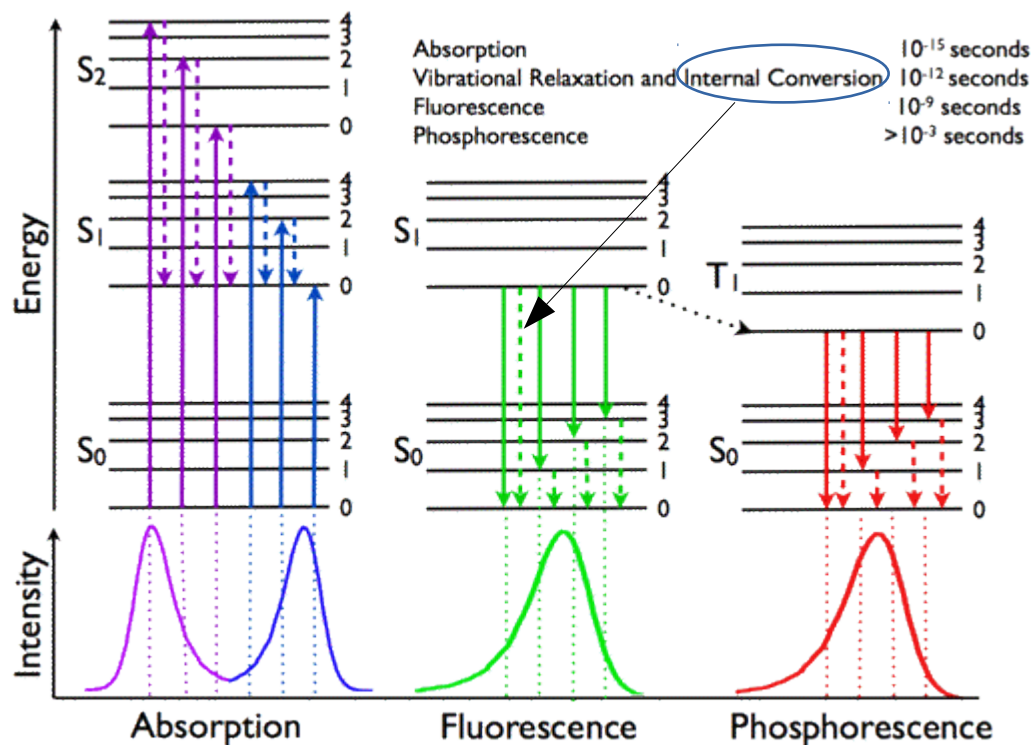


- Nende energiad vabas ioonis on võrdsed (kõdunud energiatase), aga kristallis lähenevad neile telgede suunal sulfaatioonid ja vee molekulid, mistõttu 3 orbitaali energia väheneb ja 2-l kasvab.
- Lõhenenud taseme komponentide vahe (Δ) vastab neeldumisele punases piirkonnas, mistõttu lahus (või kristallveega tahkis) näib sinine.
- Analoogsel põhjusel on värvilised veel paljud siirdemetallide (*transition metals*, 1..10 d elektroni) ühendid.

Fluorestsents ja fosforestsents

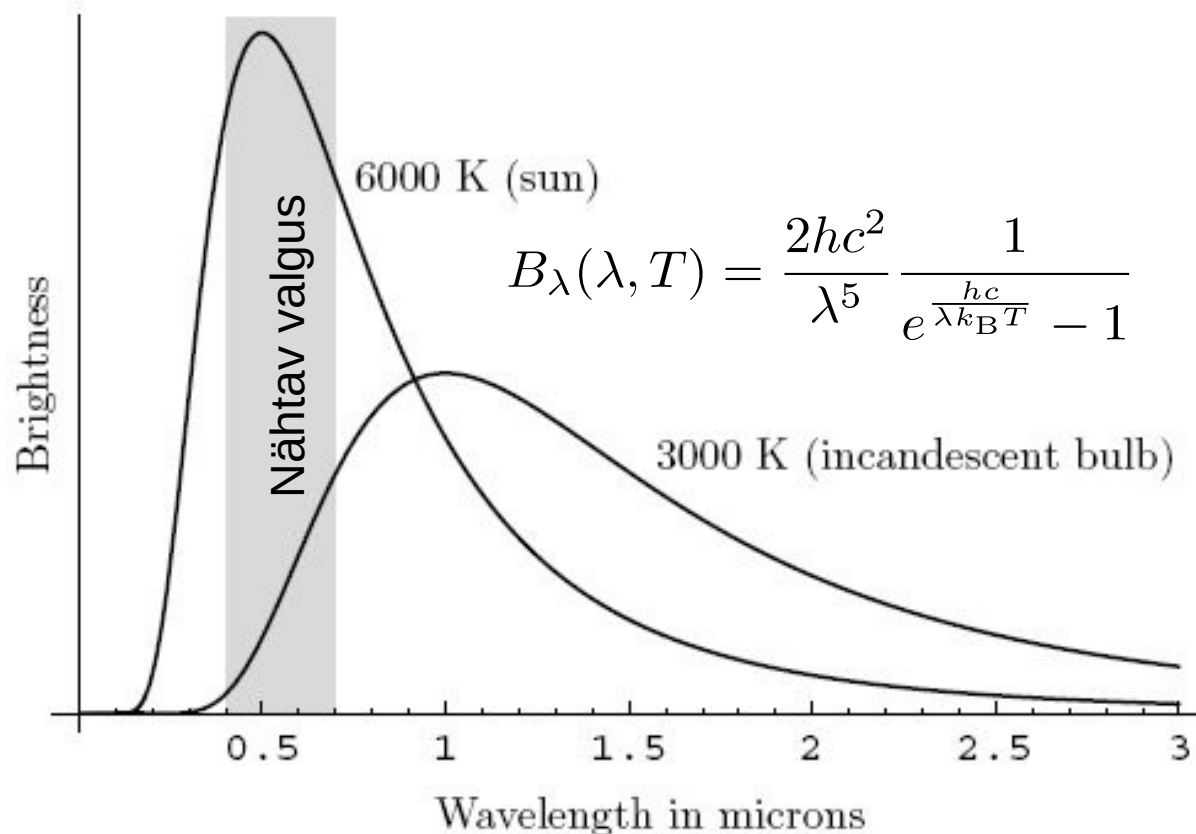
- Kui aine on ergastatud, näiteks valguskvandi neelamise teel, kõrgemasse elektronseisundisse, siis teatud tõenäosusega võib ta naasta põhiseisundisse, kiirates valguskvandi. Seda tõenäosust nimetatakse vastava ülemineku kvantsaagiseks.
- aga võib ka naasta mittekiirguslikult ("sisekonversioon", vt. joonis); võib ka toimuda energia ülekandumine nt. tripletseisundisse ("intersystem crossing")
- Üleminekud $S \leftrightarrow T$ on tavalähenduses "keelatud", kuna see eeldab elektroni spinni pööramist. Praktikas tähendab see, et nad toimuvad teistest protsessidestunduvalt aeglasemalt. Vastavat kiirgust ($T_1 \rightarrow S_0$) nimetatakse fosforestsentsiks.

Fluorestsents on üldjuhul punasem kui vastav neeldumine, kuna enne kiirgamist toimub kiirelt siire S_1 madalaimale tasemele (võnkerelaksatsioon ja/või sisekonversioon):



Valgusallikad: soojuslik kiirgus

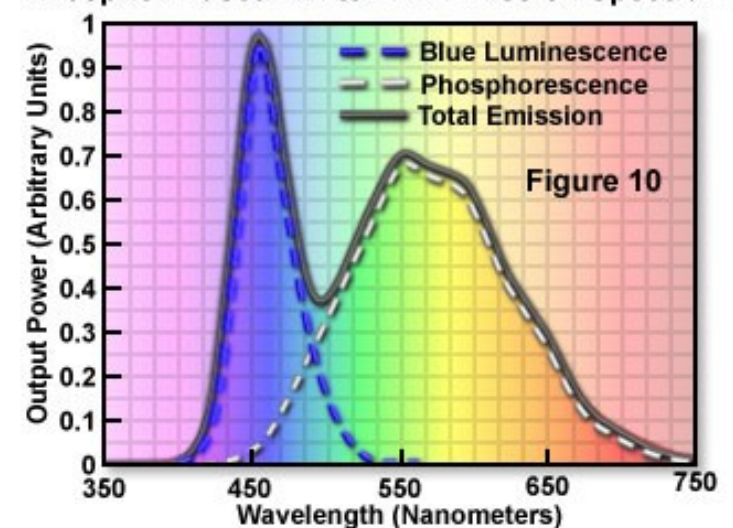
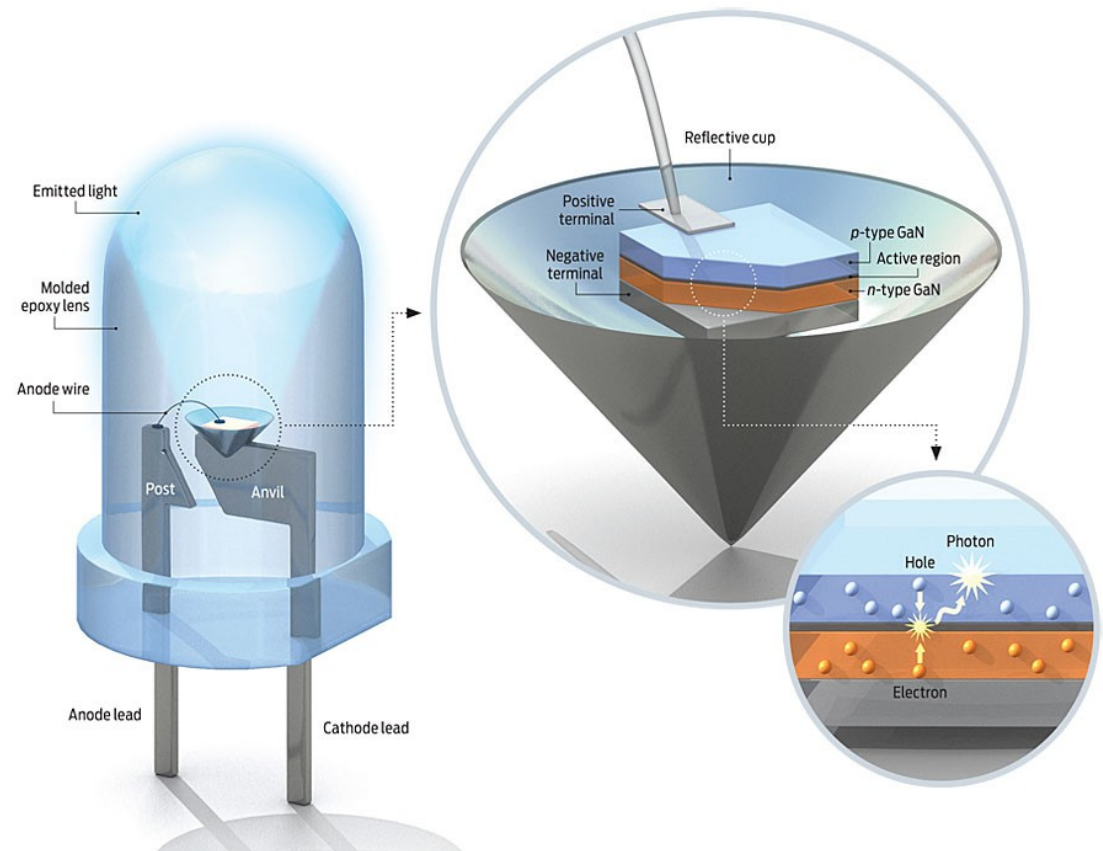
- Iga 0K-st kõrgema temperatuuriga keha eraldab elektromagnetkiirgust laetud osakeste soojusliikumise tõttu (võnkumised, põrked)
- Umbes 500°C juures jõuab see nähtava piirkonnani
- Spektrit võib arvutada nn. musta keha kiirguse ehk Plancki valemi abil



Päike vs. hõõglamp

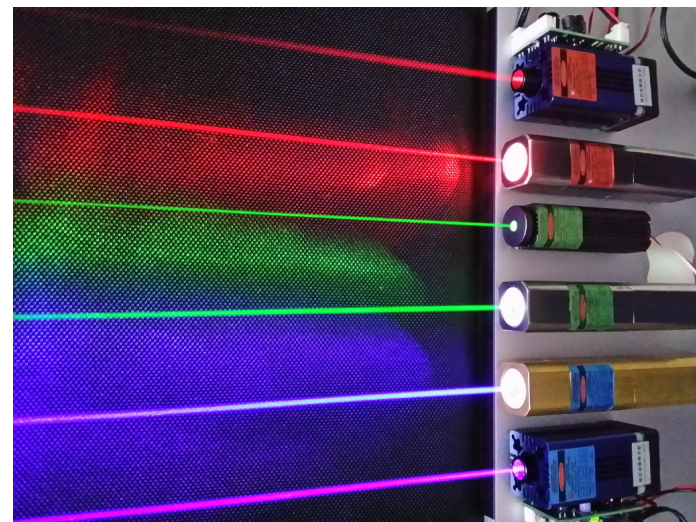
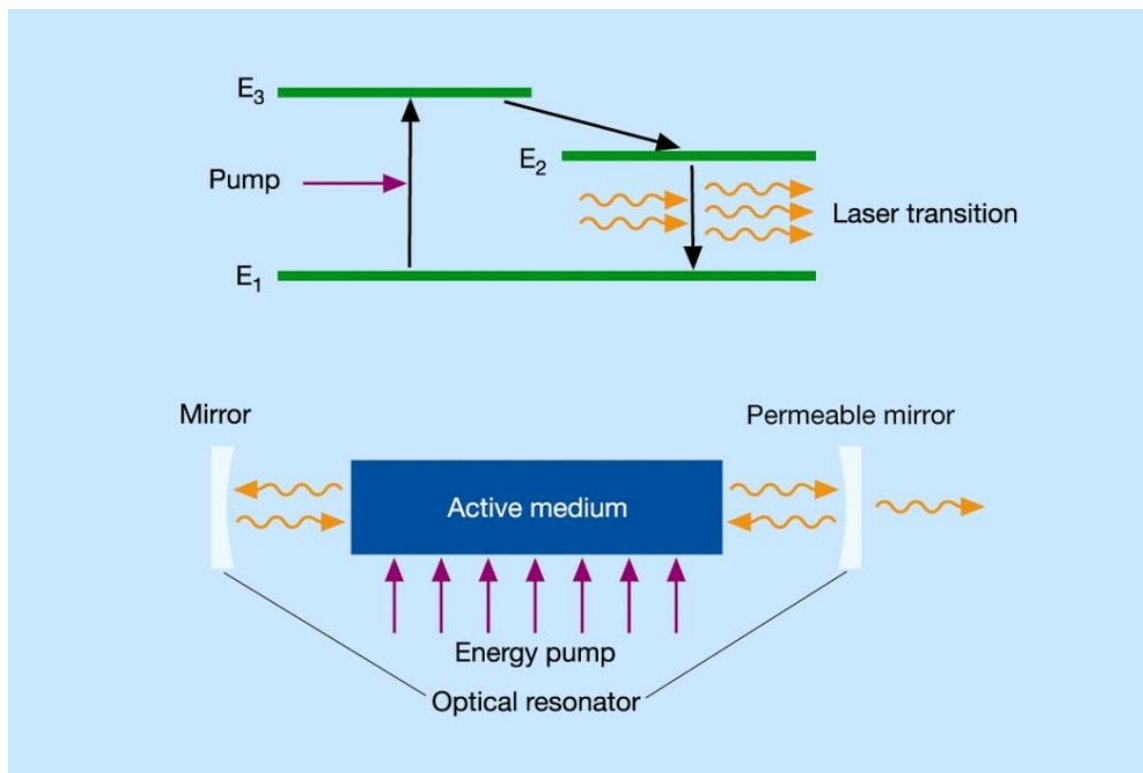
Valgusdiod

- *n*-tüüpi pooljuhis kannavad laengut elektronid, *p*-tüüpi juhis augud (elektronvakantsid), mis on efektiivselt positiivsed laengukandjad.
- Pärioolu korral kohtuvad elektronid ja augud diodi *p-n* siirdes ja rekombineeruvad; sealjuures tekib elektronergastus, mis muidugi naaseb kohe (≤ 1 ns jooksul) põhitasemele.
- Küsimus on, kuidas tagada, et ta naaseks kiirguslikult, s.o. footoni eraldumisega. Seda saab teha materjali valikuga.
- Piltlikult öeldes peab energiatasemete (kristalli puhul täpsemalt -tsoonide) vaheline üleminek saama toimuda kristallvõret võimalikult vähe häirides.



Valge LED

Laser

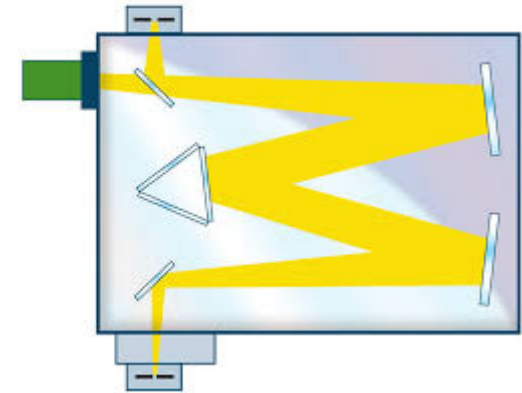
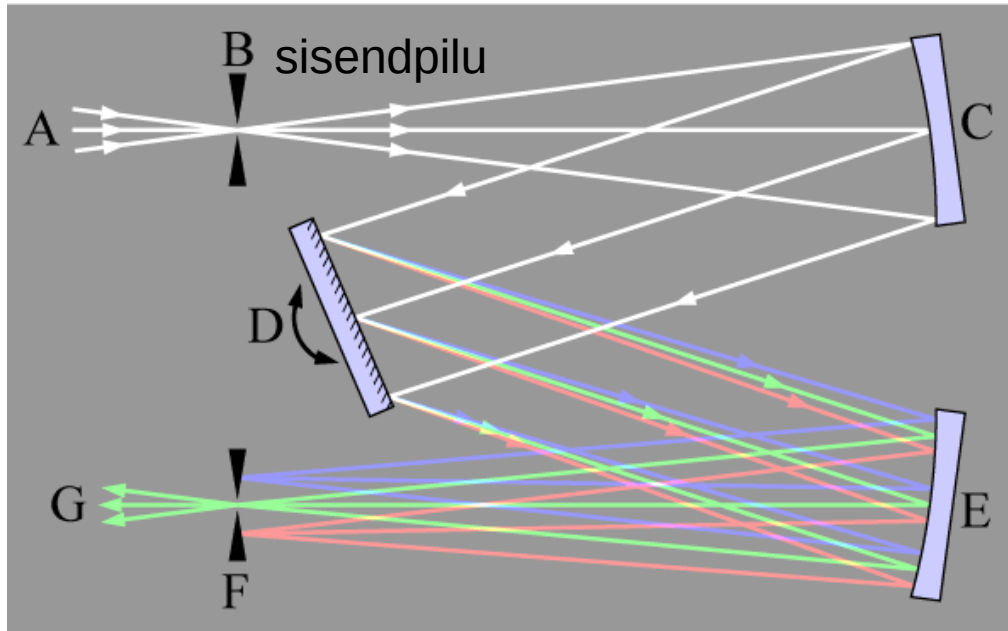


- Monokromaatne e. ühevärviline (üks kitsas spektrijoon)
- Praktiliselt paralleelne kiirtekimp
- Koherentne (lained säilitavad püsiva faasivahe)
- Lin. polariseeritud

- Aktiivkeskkonnas tekitatakse nn. pöördhõive ehk mingi kõrgema taseme (E_2) põhitasemest suurem asustatus
- Keskkond asetatakse resonaatorisse (2 peegli vahele, üks neist veidi läbilaskev), tekkiv seisulaine tagab monokromaatsuse
- Resonaatoris edasi-tagasi liikuvate footonite poolt stimuleeritud kiirguse mõjul tekib footonite laviinefekt

Spektrite mõõtmine

Spektromeeter e. monokromaator:



- A – uuritav kiirgus
- B – sisendpilu
- C – kollimeeriv peegel
- D – difraktsioonivõre
- E – fokuseeriv peegel
- F – väljundpilu (või kaamera)

Kiirgusspektri mõõtmiseks võib:

- asetada väljundisse G valgustundlik element (nt. fotodiood), muuta lainepikkust võre D keeramisega ja registreerida valgusintensiivsuse sõltuvus lainepikkusest;
- või asendada väljundpilu F kaamera sensoriga ja saada kogu spekter korraga kätte (nagu praktikumis);
- laiema spektri korral võib kasutada mõlemat tehnikat, s.t. registreerida kaameraga, aga keerata ka võret.

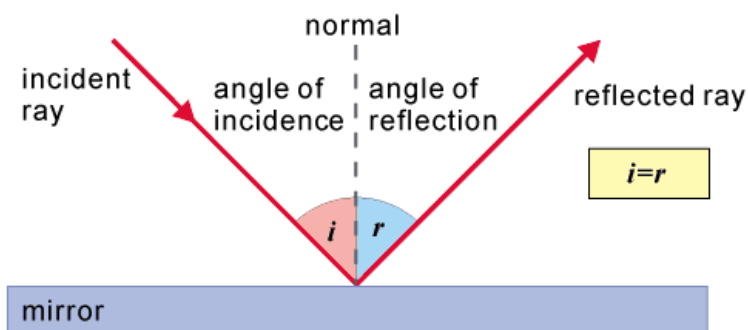
Mikroskoopia ja kujutamine

Täiendav võimalus valguse abil info saamiseks.

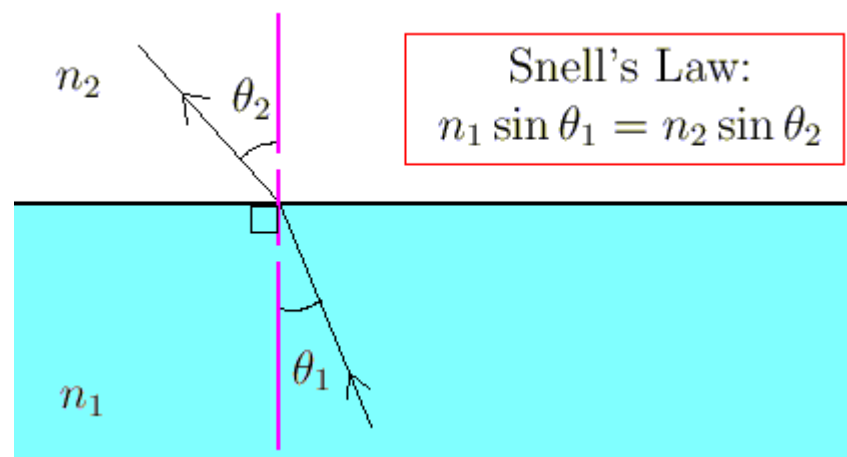
Geomeetriline (kiirte) optika

- Laineoptika lihtsustus, kus valguse levikut kirjeldatakse energia levikusuunalise suunatud joone e. kiirena.
- Isotroopses keskkonnas on kiired risti lainepindadega, s.o. sfäärilised lained → radiaalne kiirtekimp; tasalained → paralleelne kiirtekimp
- Fermat' printsiip – valgus levib kahe punkti vahel mööda lühima ajaga läbitavat teed → peegeldumis- ja murdumisseadus
- Geom. optika eeldab, et lainepikkus on tühiselt väike, mis ei võimalda nt. interferentsi- ja difraktsiooninähtuste kirjeldamist

Peegeldumis- ja murdumisseadus



- Peegeldusnurk = langemisnurk
- Langev kiir, peegeldunud kiir ja pinnanormaal peegelduspunktis on samas tasandis



Murdumisnäitaja (n) – keskkonda iseloomustav suurus, mis näitab, kui palju valguse kiirus keskkonnas on väiksem valguse kiirusest vaakumis:

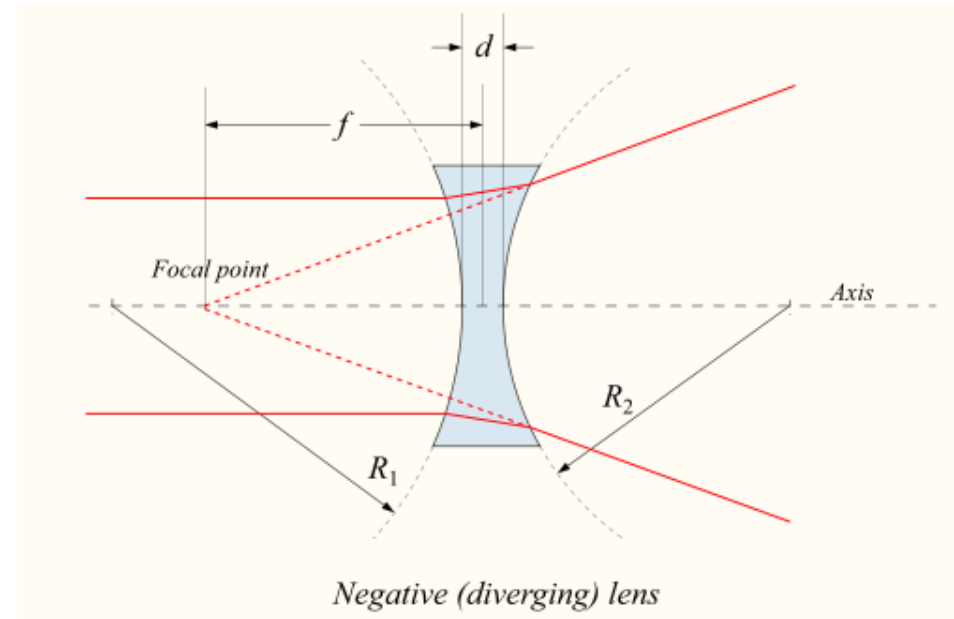
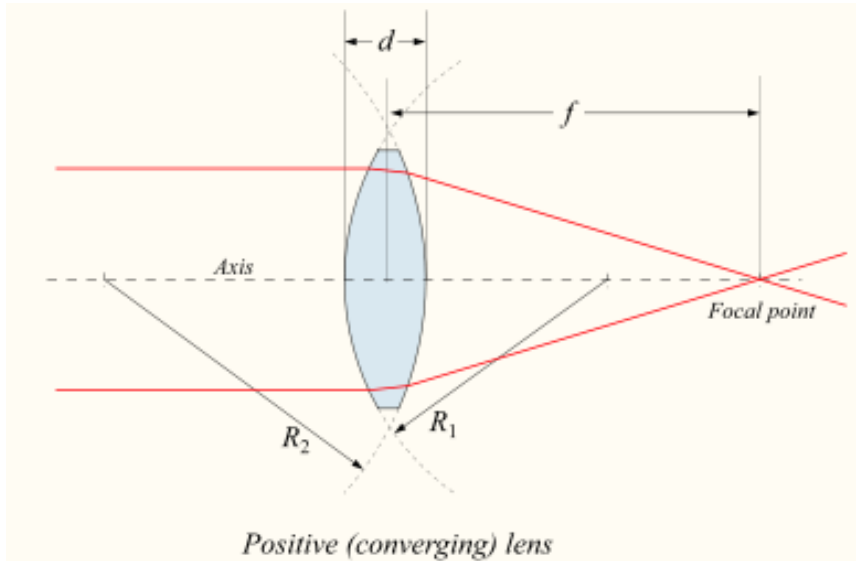
Kuna sagedus ei muutu, siis samapalju kordi väheneb ka lainepikkus.

n väärtusi:

Õhk: 1.0003 Vesi: 1.333
Klaas: 1.5 Teemant: 2.42

2 murdvat pinda, paksus väike
(võrreldes
fookuskaugusega, $d \ll f$)

Õhuke lääts



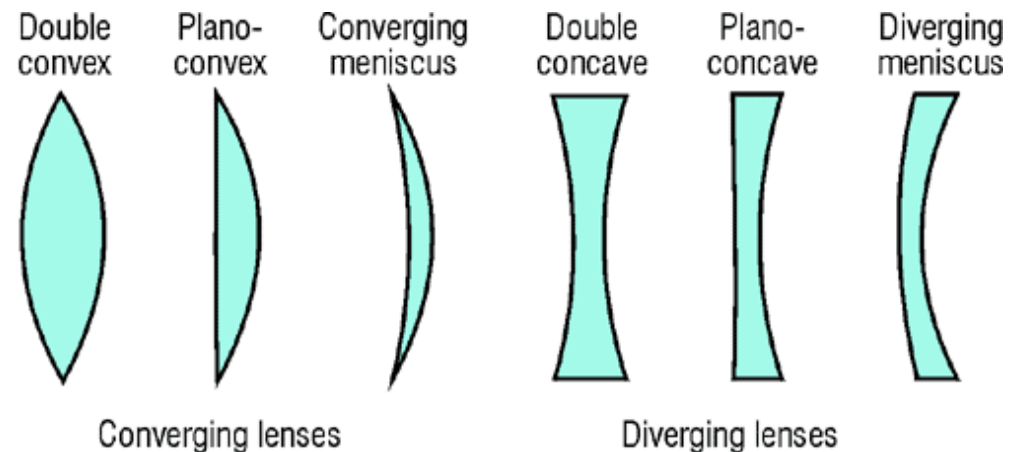
$$\frac{1}{f} = -\frac{1}{f'} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

$$n = \frac{n_{\text{lääts}}}{n_{\text{ümbritsev}}}$$

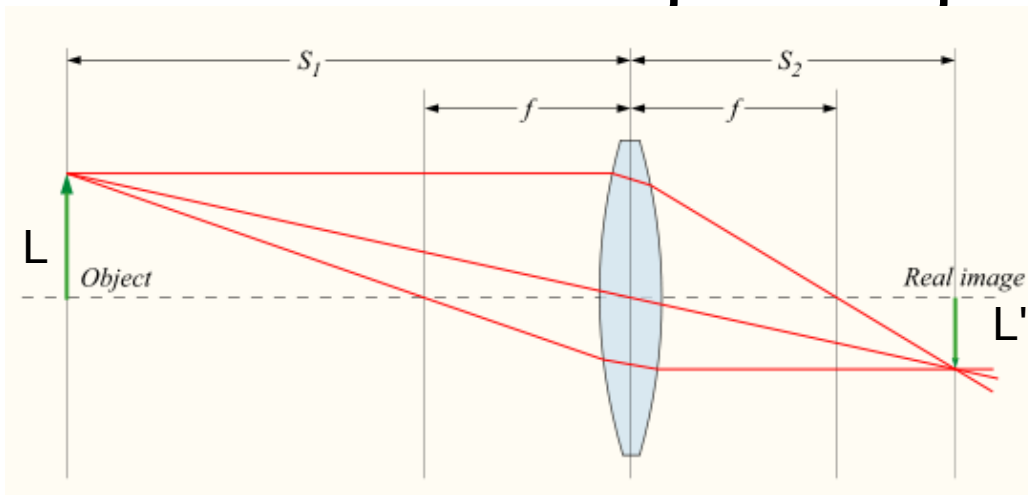
Läätsevalmistaja valem (Lensmaker's formula)

Kui keskkond mõlemal pool läätse on sama, siis ka fookuskaugus mõlemal pool erineb ainult märgi poolest, olenemata läätse kujust.

Paraksiaalne lähend – kiired opt.telje suhtes väikese nurga all



Kujutised ja suurendused



$$\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} = \frac{1}{f}$$

Joonsuurendus: $M = \frac{L'}{L} = \frac{f}{S_1 - f} = \frac{S_2}{S_1}$

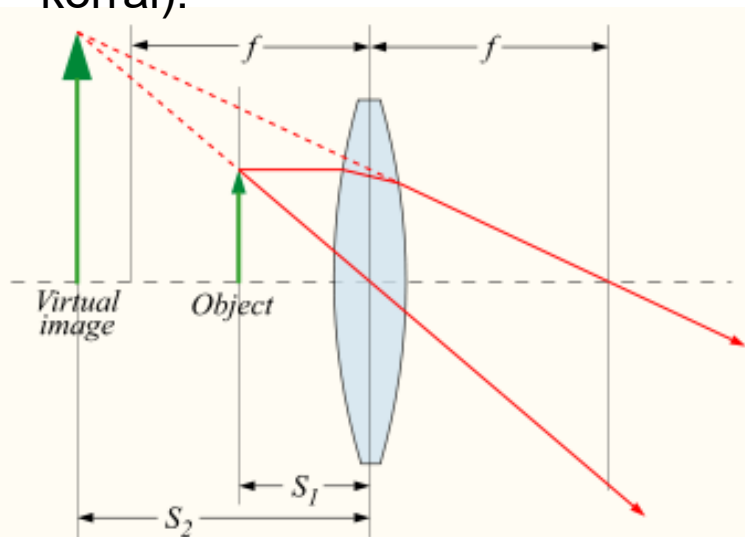
Vahel defineeritakse joonsuurendus ka vastandmargiliselt, vastavalt märgikokkuleppele pööratud kujutise osas.

Kas oskaksite tõestada? Arvestage, et:

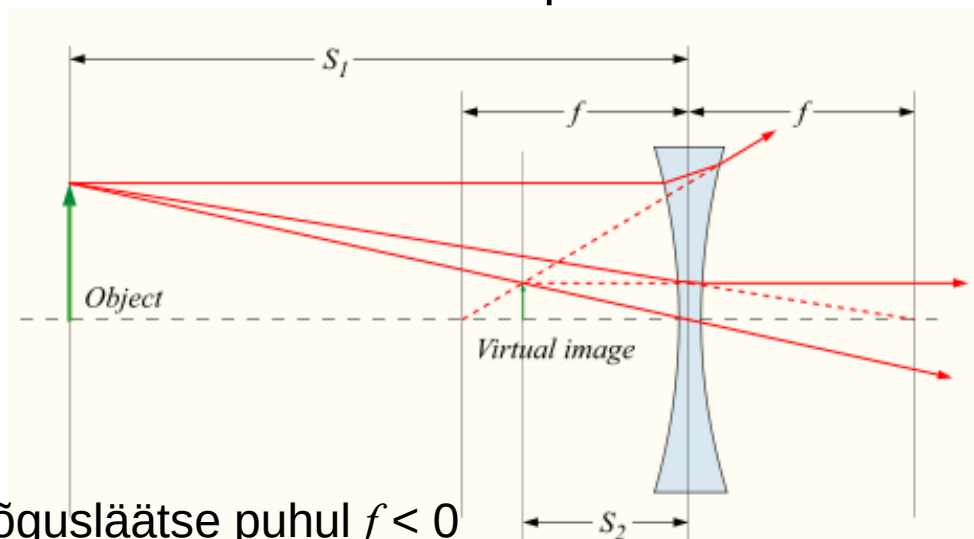
- fookust läbiv kiir jätkab pärast läätse läbimist teljega paralleelselt
- läätse keskpunkti läbiv kiir ei murdu
- kiired on pööratavad

Tõelist kujutist saab projekteerida ekraanile, näivkujutist mitte.

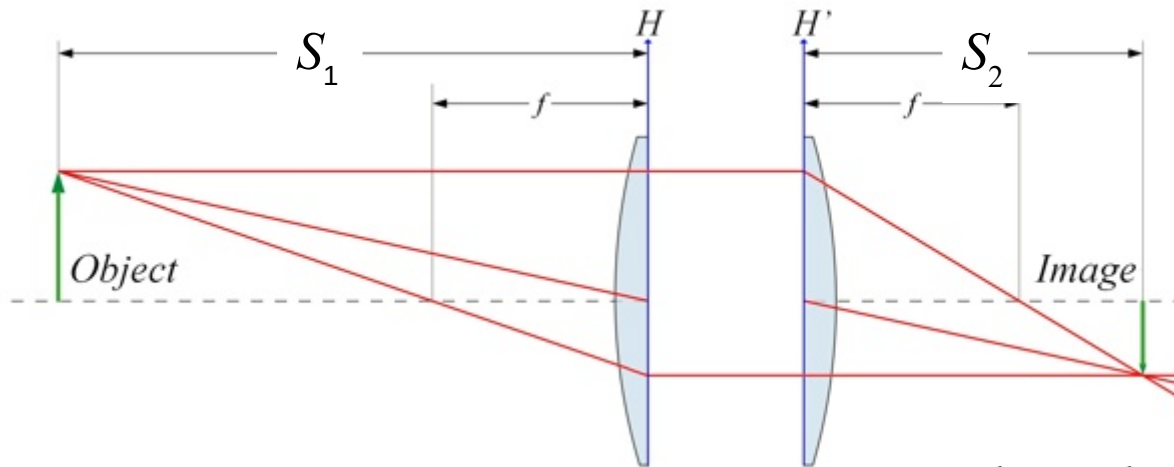
Aga näivkujutist võib edasi kujutada, sh tõelisena (nt. silma võrkkestale luubi ja okulaari korral).



Nõguslätse puhul $f < 0$

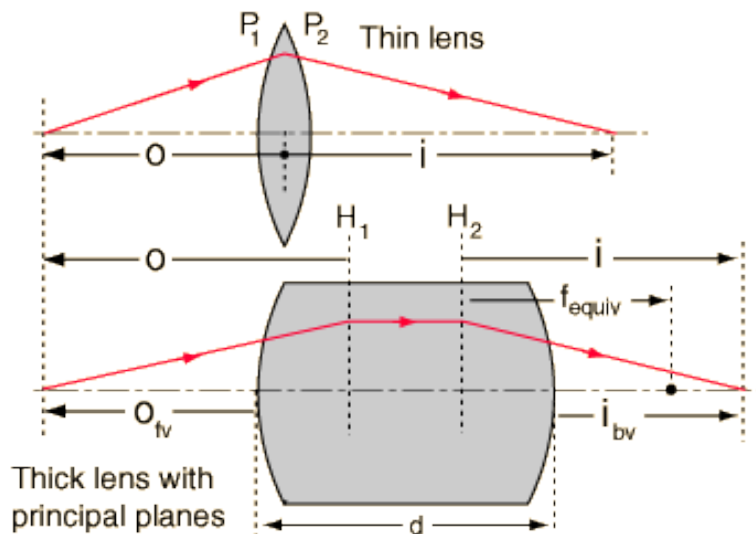


Läätsede liitsüsteemid

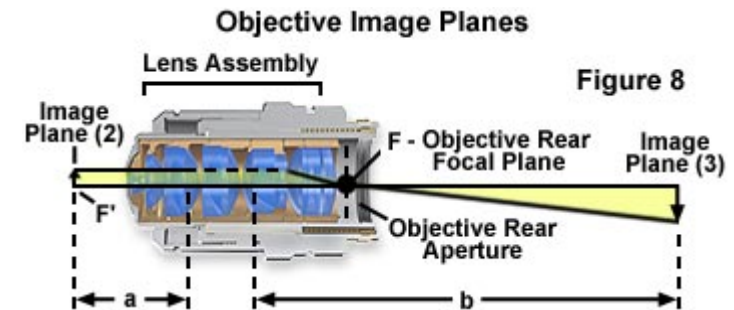


- Keerulise läätsede süsteemi saab taandada sisuliselt õhukeseks läätseks, kui teada on optilised peatasandid (H): nendest tuleb arvestada kaugusi.

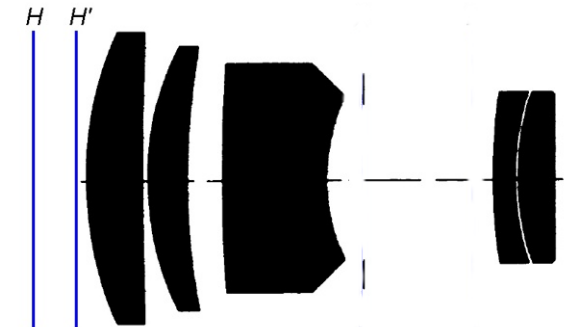
$$\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} = \frac{1}{f}$$



Näide: paks lääts

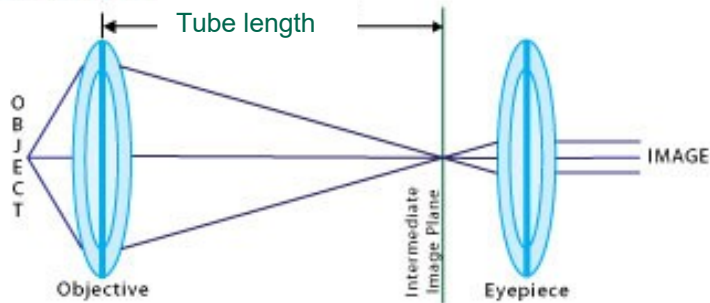


Opt. peatasandid
võivad vahel asuda
ootamatutes kohtades

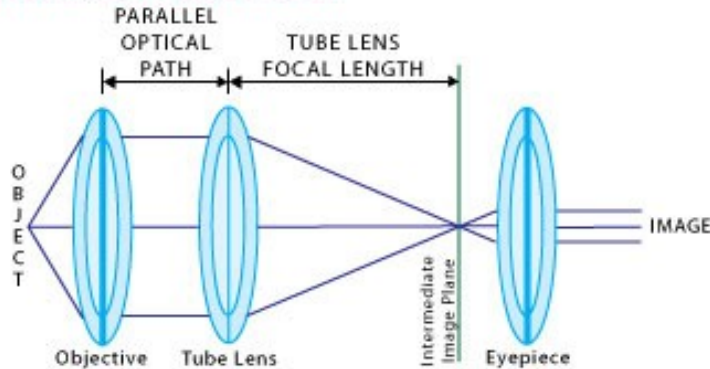


Mikroskoop

FINITE OPTICAL SYSTEM



INFINITY OPTICAL SYSTEM



Esialgsetes mikroskoopides asetseb objekt objektiivi fookusest veidi eespool, okulaariga vaadati tekkivat kujutist samuti nagu luubiga.

Tänapäeval on levinud nn. lõpmatuskorrigeeritud skeem, kus objekt asetseb objektiivi fokaaltasandis ja iga punkt tekitab paralleelse kiirtekimbu objektiivi väljundis.

Suurendatud kujutis (nt. kaamera sensoril või edasiseks vaatamiseks okulaariga) tekitatakse täiendava nn tuubuslätse abil.

See võimaldab paralleelse osa pikkust muuta ja paigaldada sinna lisaelemente.

Sel juhul suurendus vahekujutistasandil:

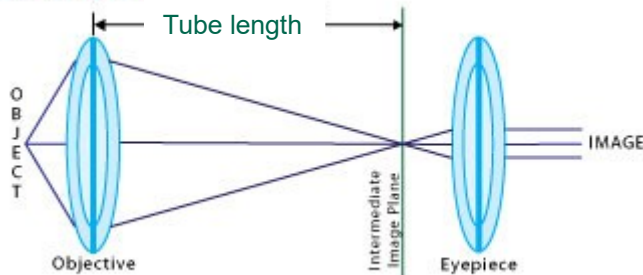
Tootjad	f_{tuubus} , mm
Zeiss	160
Olympus	180
Leica, Nikon	200

$$M = \frac{f_{\text{tuubus}}}{f_{\text{objektiiv}}}$$

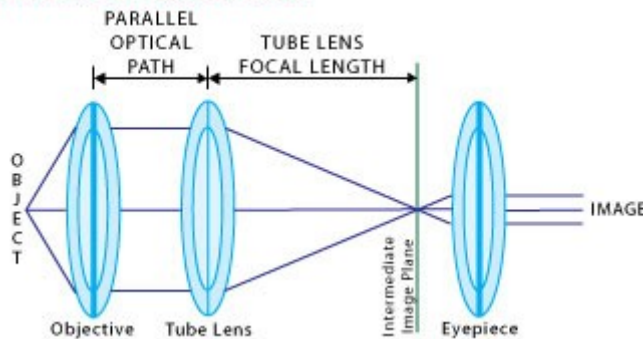
Tavaliselt 1..100x

Mikroskoop

FINITE OPTICAL SYSTEM



INFINITY OPTICAL SYSTEM



Objective Working and Parfocal Distance



Tootjad	f_{tuubus} , mm
Zeiss	160
Olympus	180
Leica, Nikon	200

$$M = \frac{f_{\text{tuubus}}}{f_{\text{objektiiv}}}$$

Tavaliselt 1..100x

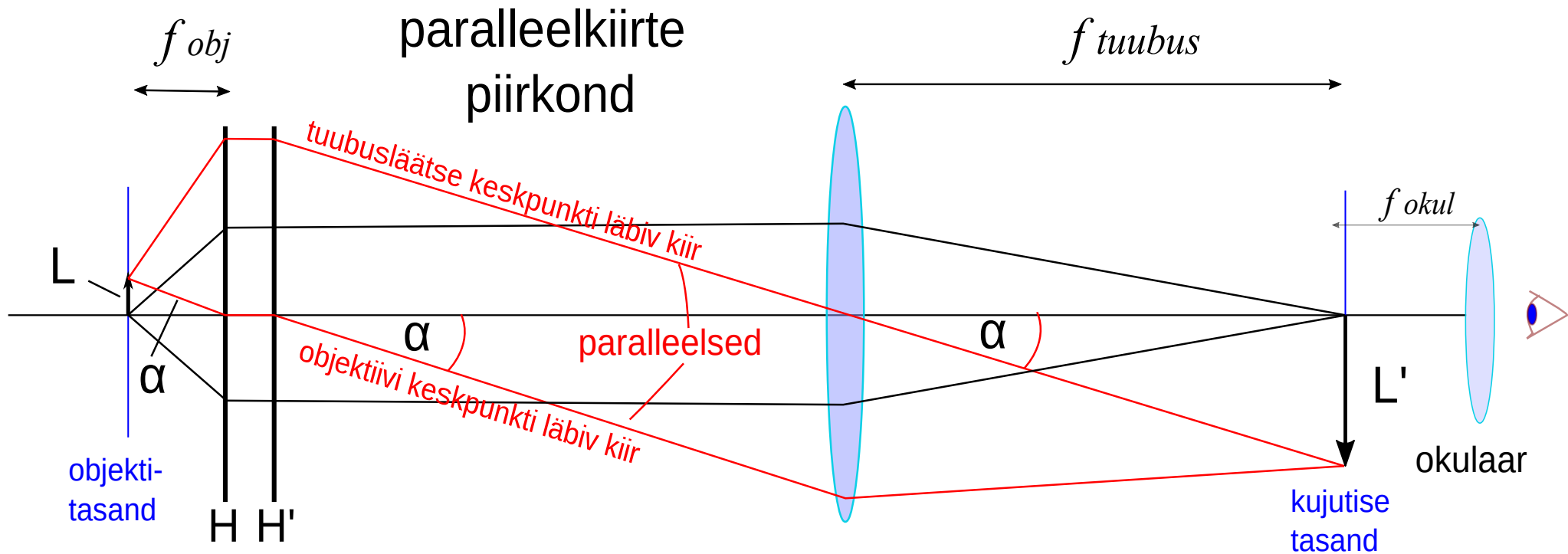
Objektiivi
fookuskaugus $\neq$
töökaugus!

Mikroskoobi aseskeem (lõpmatuskorrigeeritud)

Joonsuurendus:

$$M \stackrel{\text{def}}{=} \frac{L'}{L} = \frac{f_{tuubus}}{f_{obj}}$$

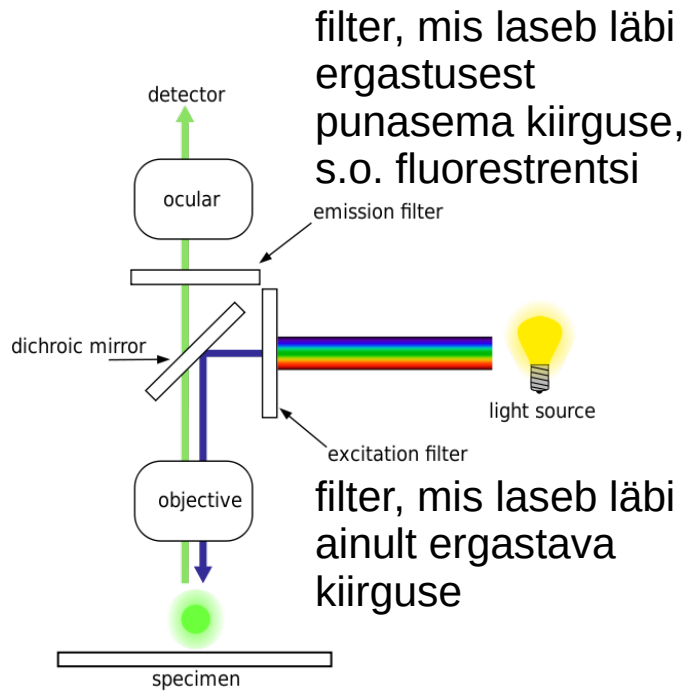
Kas näete, miks?



Siia võib kaamera panna

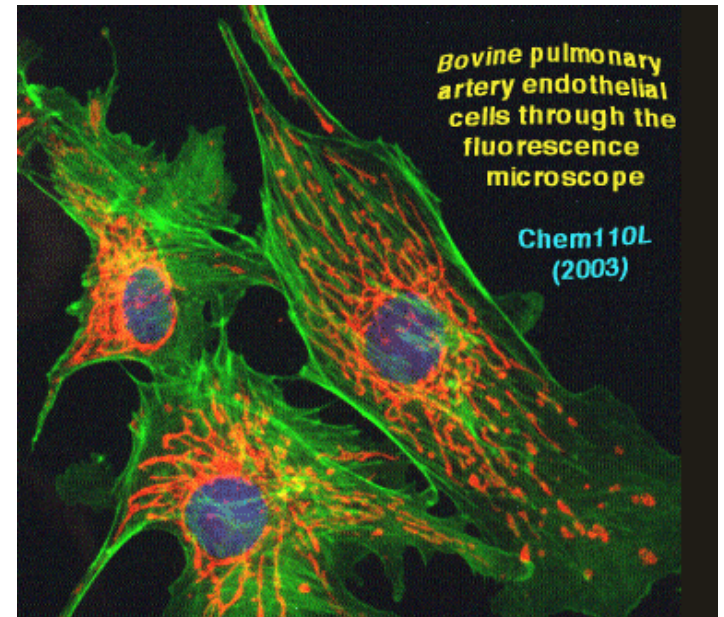
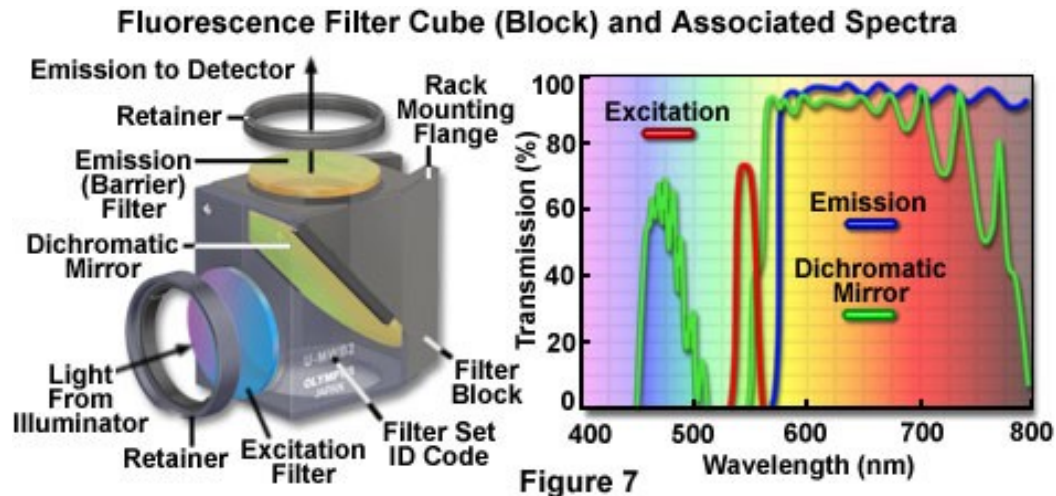
Seda piirkonda võib (mõistlikkuse piires) vabalt pikendada / lühendada, nt. objektiivselt fokuseerimiseks, filtrite vm. komponentide lisamiseks

Fluorestsentsmikroskoopia



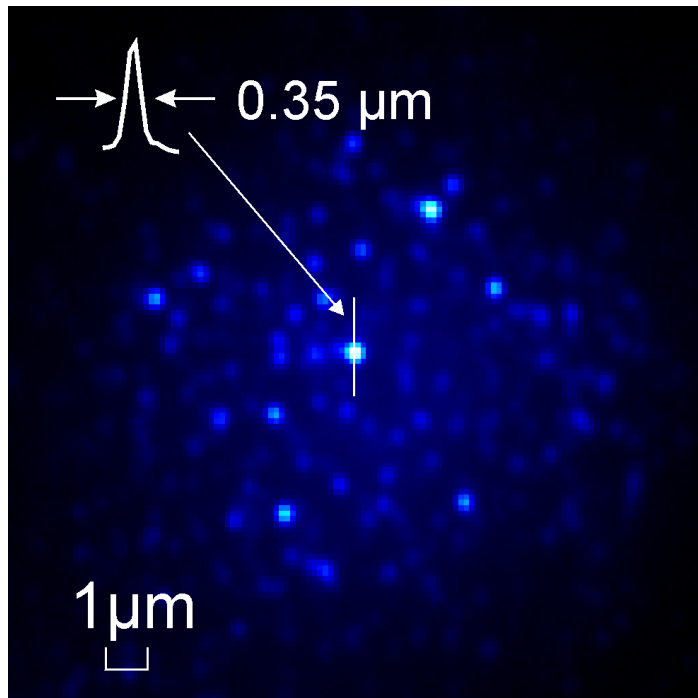
Vaadeldakse objektil tekkivat sekundaarset kiirgust e. fluorestsentsi. Esialgne, ergastav kiirgus osaliselt neelatakse objekti poolt ja kiiratakse pikemalainelist (punasemat) kiirgust. Filtritega tagatakse, et registreerimisseadmesse (silma, kaamerasse) satuks ainult fluorestsents. Kui objekt ise naturaalselt ei kiirga, võib lisada värvaineid, mis haakuvad spetsiifiliselt teatud objektide või nende osadega.

Dikroiline peegel – läbilaske- ja peegeldustegurid sõltuvad lainepikkusest. Antud juhul peegeldab põhiliselt ergastavat valgust ja laseb läbi fluorestsentsi.



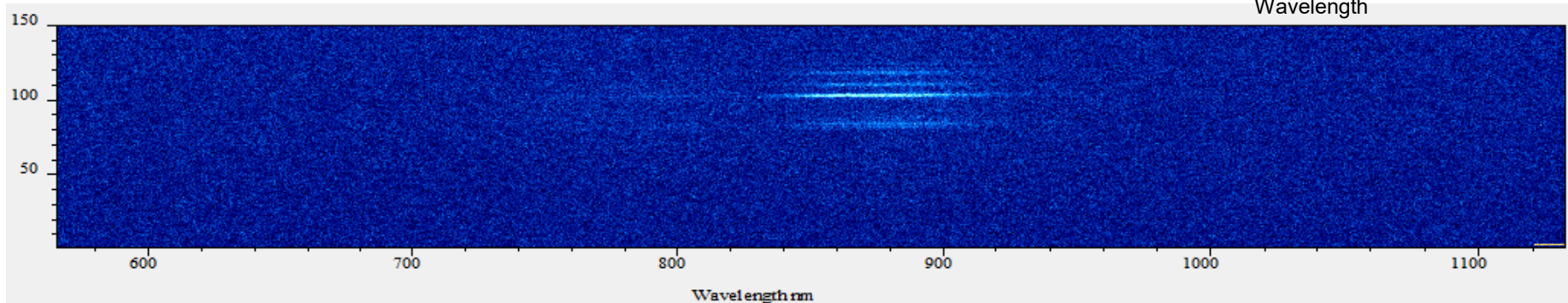
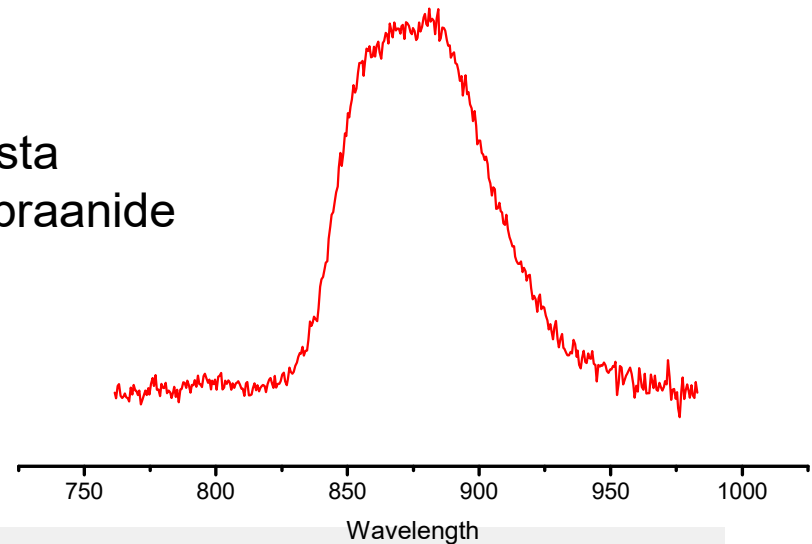
Mikrospektroskoopia

Lisaks kujutisele võib uurida ka fluorestsentsi kiirgusspektreid, tehes seda ruumselektiivselt s.o. üksikosakeste (rakud, membraanid, isegi suuremad biomolekulid) kaupa.



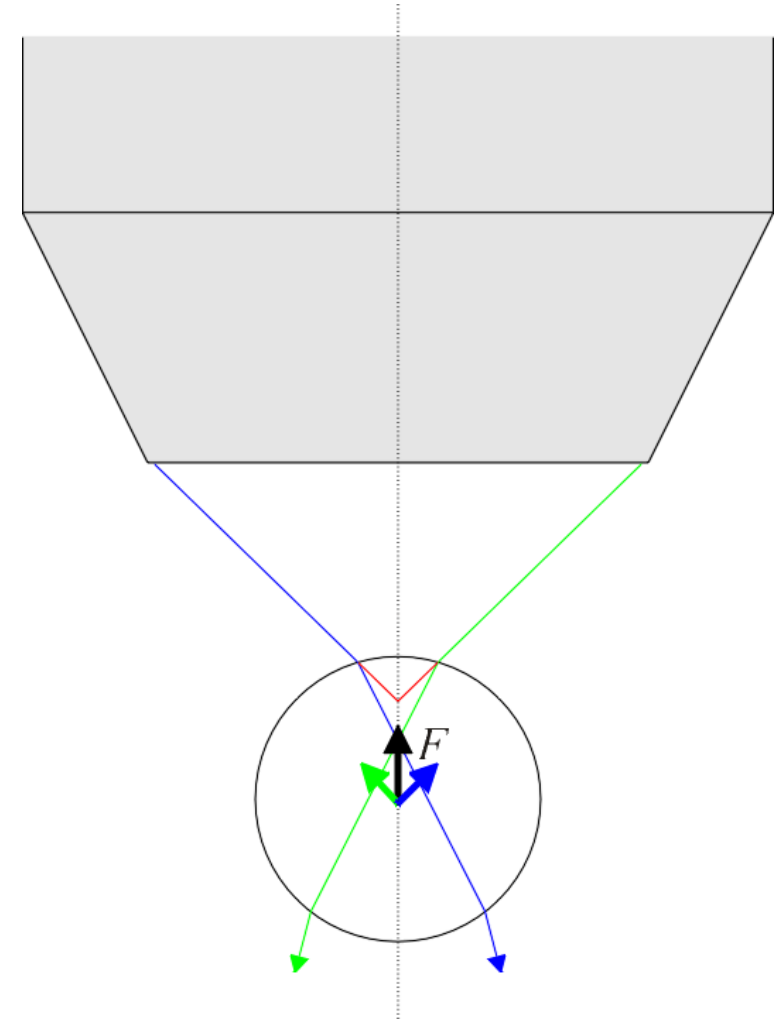
Bakteriaalsete fotosünteesiliste membraanide fluorestsentskujutis, ergastus $\lambda = 594 \text{ nm}$

On võimalik lasta üksikute membraanide kiirgust läbi spektromeetri



Optiline lõksustamine

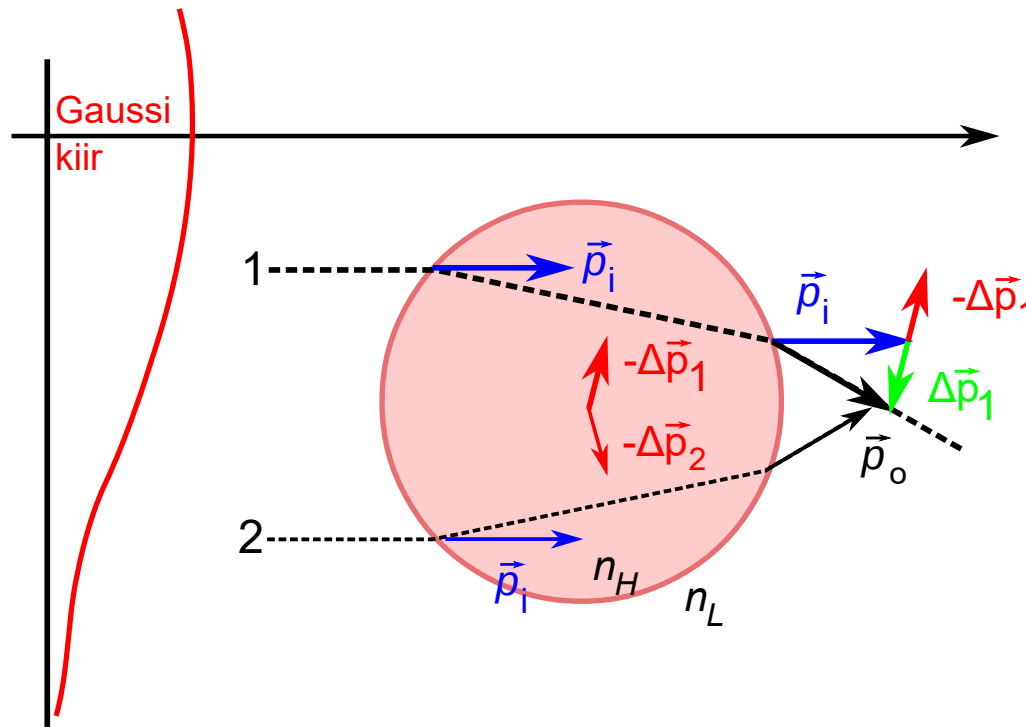
- Valgust võib vaadelda footonite voona, millest igaühel on valguskiire suunaline impulss h/λ .
- Kui see impulss muudab keskkonda läbides suunda, antakse teatav impulss üle ka keskkonnale.
- Kui läbi objektiivi fokuseerida intensiivset laserivalgust, tekib fookuse ümbruses olukord, kus üldisest keskkonnast erineva murdumisnäitajaga osakestele valguse läbimise tõttu mõjuv jõud suunab neid alati fookuse suunas. See lõksustab osakese fookuse lähedusse. Nii tekib võimalus valgusega osakesi kinni hoida ja ümber paigutada.



Osake ei tohiks lõksustavat valgust eriti neelata, kuna see võiks põhjustada tema tõenäoliselt liigset kuumenemist (valgusintensiivsus on suur) ja vähendaks ka vajalikku murduva valguse osa.

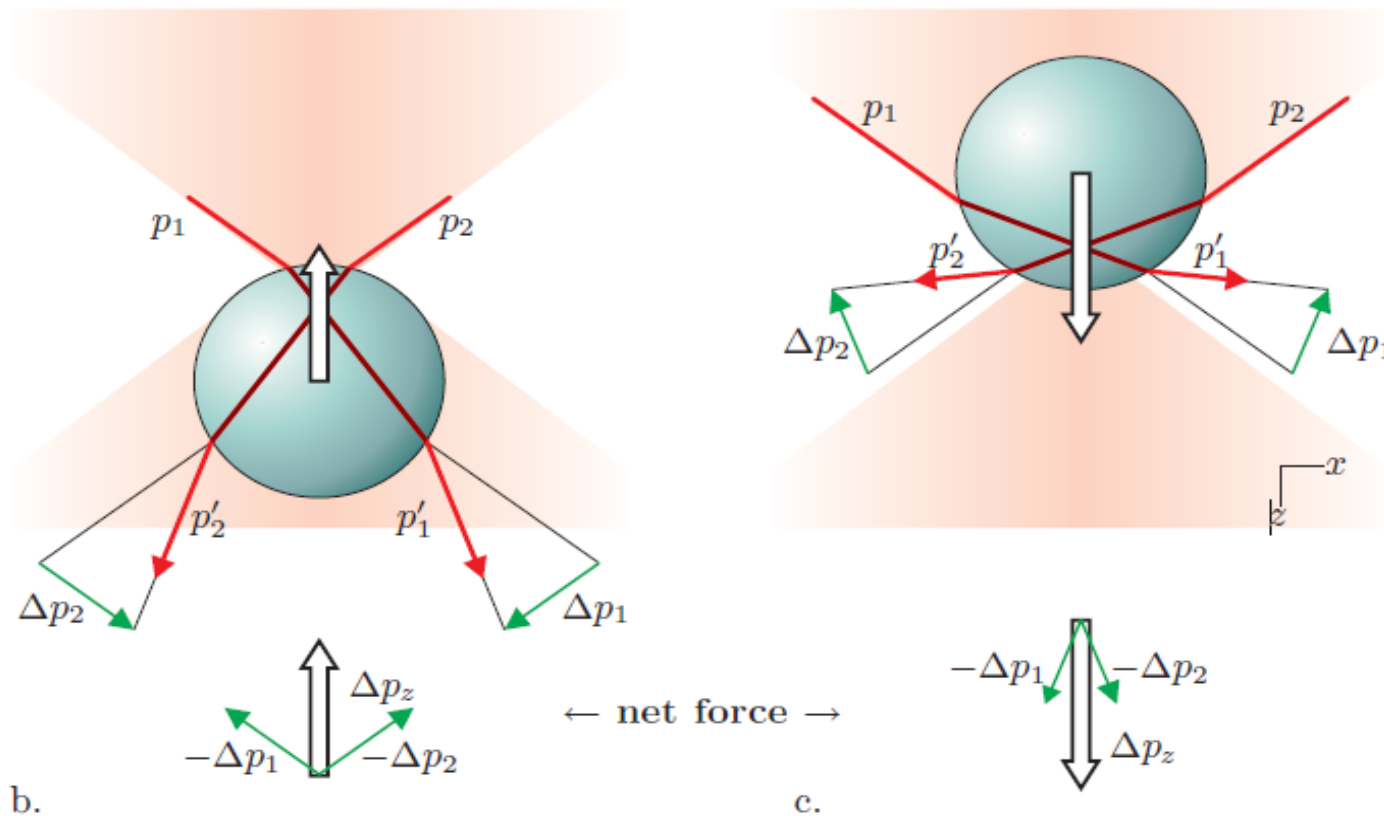
Kaks järgnevat slaidi üritavad selgitada, kuidas tekivad lõksustamise rist- ja pikisuunaline komponent. Uurige huvi korral, eksamil seda ei küsita.

Ristsuunaline jõud optilisel lõksustamisel:



Kuna kiir 1 pärineb suurema intensiivsusega osast kui kiir 2, siis keskkonnale üle antud impulss $-\Delta\vec{p}_1$ on suurem ja lükkab kera kiire keskosa suunas. Sinna jõudes kiired 1 ja 2 võrdsustuvad.

Pikisuunaline jõud



Kui kera on fookusest allpool, siis lükkab keskkonnale üleantav jõud teda ülespoole, kui ülalpool, siis allapoole. Stabiilne olukord saabub, kui kera on fookuses (tegelikult veidi allpool, kuna oma impulsi annavad ka pinnalt peegelduvad footonid).