

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE I INFORMATIKE

Marko Šolić

Diplomski rad

Spektrometar sa CCD detektorom

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Damir Veža

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2015.

Sažetak

Spektrometar sa CCD detektorom kompaktna je varijanta spektrometra s difrakcijskom rešetkom, bez pomičnih dijelova koje inače sadrži svaki „klasični“ spektrometar. U ovom spektrometru difrakcijska je rešetka nepomična, a spektar se registrira na CCD detektoru linearnog tipa. U prvom dijelu rada bit će objašnjena teorijska podloga spektrografije. Nakon toga bit će objašnjen princip rada jednostavnih spektrografskih uređaja, uz odvojeni osvrt na različite tipove detektora. Na primjeru će biti prikazano kako radi USB spektrometar te će se njime istražiti neki tipični spektri. U posljednjem, metodičkom dijelu rada, bit će istražena mogućnost konstrukcije jednostavnog priručnog spektrometra. Uz vrlo nisku cijenu kombiniranu s jednostavnom izradom, ovakav spektrometar moguće je lako konstruirati te primijeniti u školskoj nastavi.

Spectrometer with a CCD detector

Abstract

Spectrometer with a CCD detector is a compact version of a diffraction grating spectrometer, without any movable parts that can normally be found in a „classic“ spectrometer. In this spectrometer, the diffraction grating is non-movable, and the spectrum is measured on a linear CCD detector. In the first part of this thesis we will explain the basic theoretical background of spectrography. After that we will explain the basic operation of typical spectrographic devices, with a separate part dedicated to different types of detectors. We will also show how a USB spectrometer is operated and explore the spectra of some typical sources. In the last, educational part of this thesis, we will consider the possibility of constructing a simple hand-held spectrometer. With an extremely low price combined with a simple construction, this type of spectrometer could easily be assembled and used in schools.

Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Teorijski uvod.....	2
2.1	Valna priroda elektromagnetskog zračenja	2
2.2	Čestična priroda elektromagnetskog zračenja	4
2.3	Valno-čestični dualizam	5
2.4	Vrste spektara	6
2.4.1	Kontinuirani spektar	7
2.4.2	Diskretni spektar.....	11
2.5	Spektar atoma vodika – Bohrovo tumačenje.....	12
2.6	Emisija zračenja i Einsteinovi koeficijenti	15
3	Spektrometri	18
3.1	Osnovni pojmovi	18
3.1.1	Spektroskop	18
3.1.2	Spektrograf	19
3.2	Spektrometrija – povijesni pregled.....	19
3.3	Princip rada optičkog spektroskopa.....	23
3.4	Spektrometar s prizmom Pellin-Broca	24
3.5	Spektrometar s rešetkom	26
3.5.1	Spektrometar tipa Czerny-Turner	26
3.5.2	Spektrometar tipa Littrow.....	26
3.6	USB spektrometar.....	27
3.6.1	Princip rada RedTide USB spektrometra	27
3.6.2	Metoda rada i dobivene vrijednosti	29
4	Detektori svjetlosti.....	37
4.1	Fotomultiplikator (PMT)	37
4.1.1	Povijesni razvoj fotomultiplikatora	37
4.1.2	Struktura i način rada fotomultiplikatora	39

4.2	Fotodioda.....	41
4.2.1	Princip rada fotodiode	42
4.2.2	Karakteristike fotodioda	43
4.2.3	Primjene fotodioda	43
4.2.4	Usporedba fotodioda i fotomultiplikatora	44
4.3	CCD senzori	44
4.3.1	Povijesni razvoj CCD-a.....	44
4.3.2	Princip rada CCD senzora	46
4.3.3	Stvaranje boje	46
4.4	CMOS senzori	48
4.4.1	Povijesni razvoj CMOS senzora.....	48
4.4.2	Prednosti i nedostaci CMOS senzora u odnosu na CCD senzore	49
5	Izrada priručnog spektrometra.....	51
6	Zaključak	56
7	Literatura	57

1 Uvod

U ovom diplomskom radu proučit ćemo način rada spektrometra temeljenog na CCD detektoru. U prvom dijelu dat ćemo teorijske osnove koje možemo podijeliti u dva dijela - teorijsku podlogu spektroskopije te princip rada spektrometara. Nakon toga proučit ćemo različite detektore svjetla, s posebnim naglaskom na detektore CCD tipa koji se koriste u većini modernih spektrometara. Uz njih, proučit ćemo i način rada nešto modernijih detektora CMOS tipa kakvi se danas sve češće koriste u fotoaparatom te ćemo vidjeti koje su prednosti CMOS detektora u odnosu na klasični CCD detektor.

Proučit ćemo rad USB spektrometra s detektorom CCD tipa kojim su izmjereni i analizirani neki tipični spektri.

U posljednjem, metodičkom dijelu diplomskog rada proučit ćemo mogućnost konstrukcije jednostavnog spektrometra koji za difrakcijsku rešetku koristi dio CD medija, a kao detektor koristi kameru na bilo kojem uobičajenom pametnom telefonu. Ovakav spektrometar, vrlo jednostavne izrade, ima veliku mogućnost primjene u razrednoj nastavi.

2 Teorijski uvod

Spektrometri su uređaji koje koristimo za analizu svjetlosti. Budući da je svjetlost oblik elektromagnetskog zračenja, istražiti ćemo osnovna svojstva elektromagnetskog zračenja.

2.1 Valna priroda elektromagnetskog zračenja

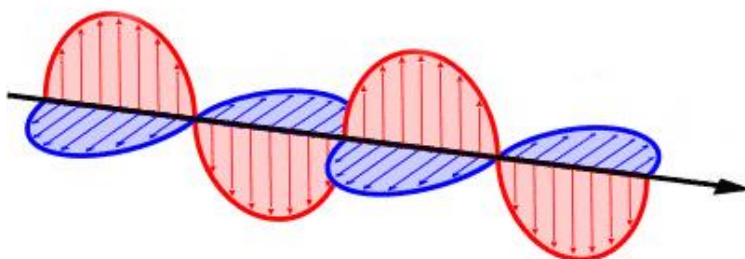
Elektromagnetsko zračenje vrlo je uobičajena pojava koju susrećemo u svakodnevnom životu (vidljiva svjetlost), ali njeno opisivanje usložnjava njena dualna priroda. Kada opisujemo difrakciju, interferenciju ili polarizaciju, moramo koristiti objašnjenje svjetlosti kao vala, no u drugim slučajevima, poput fotoefekta, moramo uzeti u obzir čestična svojstva svjetlosti.

Prema Maxwelllovoj teoriji, sve vrste zračenja predstavljaju transverzalne elektromagnetske valove koji se sastoje od oscilirajućeg električnog i oscilirajućeg magnetskog polja. Ta dva polja međusobno su okomita te su također okomita na smjer širenja vala. Elektromagnetski val koji se kreće u pravcu y osi i ima električno polje E te magnetsko polje B, možemo opisati jednadžbama:

$$E_z = A \sin(2\pi ft - ky) \quad (1)$$

$$B_x = A \sin(2\pi ft - ky) \quad (2)$$

Jednadžbe pokazuju da oba polja imaju jednak maksimalni iznos oscilacija (amplitude A), jednaku frekvenciju f te jednaku fazu. Indeksi z i x pokazuju da vektor električnog polja E oscilira duž z osi, dok vektor magnetskog polja B oscilira duž x osi (Slika 1).



Slika 1: Elektromagnetski val, preuzeto sa [1]

Val poput onog prikazanog na slici 1 primjer je linearno polariziranog monokromatskog vala, za koji je karakteristično da vektori električnog i magnetskog polja ne mijenjaju ravninu u kojoj osciliraju. Ako bi vektori električnog i magnetskog polja tijekom osciliranja opisivali kružnicu, govorili bismo o kružno polariziranom, a ako bi opisivali elipsu, tada bismo govorili o eliptično polariziranom elektromagnetskom valu.

Zračenje koje se emitira u standardnim izvorima (plamen, električni izboj) nije polarizirano, kao ni sunčeva svjetlost. Međutim, takva zračenja jednostavnim postupkom možemo polarizirati. [2]

Osnovne karakteristike elektromagnetskog vala njegova su frekvencija f i valna duljina λ . Frekvencija je broj oscilacija električnog i magnetskog polja u jedinici vremena. Valna duljina je duljina koju val prijeđe tijekom jedne oscilacije pa je možemo promatrati i kao udaljenost između dva brijega ili dva dola promatranog vala. U optičkoj spektroskopiji valna duljina najčešće se mjeri u nanometrima (nm).

Valna duljina i frekvencija elektromagnetskog vala povezane su jednostavnom relacijom:

$$\lambda \cdot f = c \quad (3)$$

gdje je c brzina širenja elektromagnetskog vala ujedno i brzina svjetlosti u vakuumu.

Budući da brzina i valna duljina elektromagnetskog vala ovise o sredstvu kroz koje se val širi, gornju jednadžbu pišemo u obliku:

$$\lambda_q \cdot f = c_q \quad (4)$$

gdje indeks q označava sredstvo u kojem se val širi.

Brzina širenja u vakuumu za sve vrste elektromagnetskih valova iznosi $2,997 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. U svim drugim homogenim sredstvima ona je manja i ima vrijednost $c_q = c/n_q$, gdje je c brzina u vakuumu, a n_q indeks sredstva q za određenu valnu duljinu.

Za razliku od valne duljine i brzine širenja, frekvencija ne ovisi o sredstvu kroz koje se elektromagnetski val širi.

Dobar primjer valne prirode elektromagnetskog zračenja su interferencija i difrakcija, dvije pojave utemeljene na principu superponiranja valova. Kako u kvantnoj fizici kvanti manifestiraju i valnu prirodu, jasno je da interferencija i difrakcija postoje i u kvantnom svijetu. U prošlosti je bilo velikog razlikovanja ta dva fenomena među kojima suštinske razlike nema. Naime, kod interferencije se naglašava rezultat superpozicije titranja dva vala koji titraju sinkrono uz neku razliku u fazi. Kod difrakcije se gleda rezultat superpozicije i kontinuuma valova i/ili izvora koji su ponovno sinkroni i imaju određene fazne odnose.

2.2 Čestična priroda elektromagnetskog zračenja

Sa stajališta kvantne teorije, elektromagnetsko zračenje promatra se kao tok kvanata (paketića energije), nazvanih fotonima. Energija jednog pojedinačnog kvanta (fotona) dana je izrazom:

$$E = h \cdot f \quad (5)$$

gdje je E energija fotona, f frekvencija svjetlosti, a h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$). Prethodnu relaciju možemo pisati i u obliku:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

iz čega vidimo da je energija proporcionalna frekvenciji ili obrnuto proporcionalna valnoj duljini.

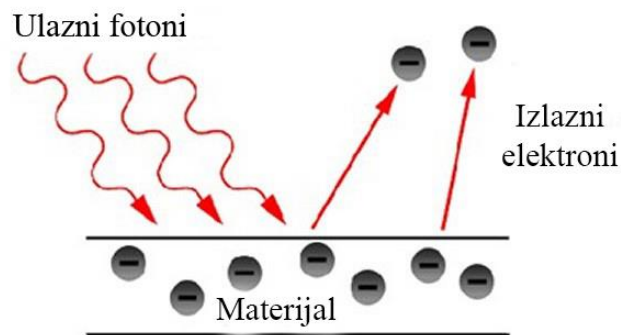
Prema Planckovoj teoriji, elektromagnetsko zračenje frekvencije f može imati samo energiju hf. Možemo shvatiti kao da se ono sastoji od 0, 1, 2, 3... čestica, od kojih svaka ima energiju hf. Ove čestice elektromagnetskog zračenja zovemo fotoni.

Atom ili molekula emitira foton energije hf kada gubi energiju ΔE , pri čemu je $\Delta E = hf$. Jednoj određenoj liniji u spektru odgovara frekvencija emitiranog fotona $f = \frac{\Delta E}{h}$. Potvrda čestičnog karaktera elektromagnetskog zračenja je fotoelektrični efekt. Fotoelektrični efekt je pojava pri kojoj metali obasjani elektromagnetskim valovima emitiraju elektrone. Fotoelektrični efekt događa se za ultraljubičastu svjetlost te za vidljivu svjetlost ako je frekvencija svjetlosti veća od granične frekvencije karakteristične za metal.

Valni model svjetlosti je za fotoelektrični efekt (krivo) predviđao da nema granične frekvencije te da efekt ovisi o intenzitetu, a ne o frekvenciji upadnog zračenja dok pri niskim intenzitetima postoji kašnjenje efekta (elektroni trebaju prikupiti dovoljno energije od upadnih valova).

Einstein je 1905. godine sva tri kriva predviđanja riješio uvođenjem čestičnog modela svjetlosti. Pretpostavio je da se svjetlost sastoji od čestica (fotona), koje su upravo jednake Planckovim česticama energije i imaju energiju $E = h \cdot f$. [3]

Elektroni izlaze iz metala kad apsorbiraju foton energije (ako je energija fotona barem jednaka izlaznom radu W) $hf = W + \frac{1}{2}mv$.



Slika 3: Fotoelektrični efekt, slika preuzeta sa [4]

2.3 Valno-čestični dualizam

1924. godine Louis de Broglie povezo je valna i čestična svojstva u jednu jednadžbu koja povezuje impuls p čestice (koji je jednak umnošku njene mase i brzine) i valnu duljinu λ . Ova jednadžba kaže kako čestica koja ima impuls p , također ima i valnu duljinu λ , koja iznosi:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \quad (7)$$

To znači da čestica s većim impulsom p ima kraću valnu duljinu i obrnuto. Makroskopska tijela koja zbog velike mase imaju velike impulse (čak i kada se kreću sporo), prema ovoj jednadžbi imaju vrlo male valne duljine koje ne možemo uočiti, tako da se valna svojstva takvih objekata ne primjećuju.

2.4 Vrste spektara

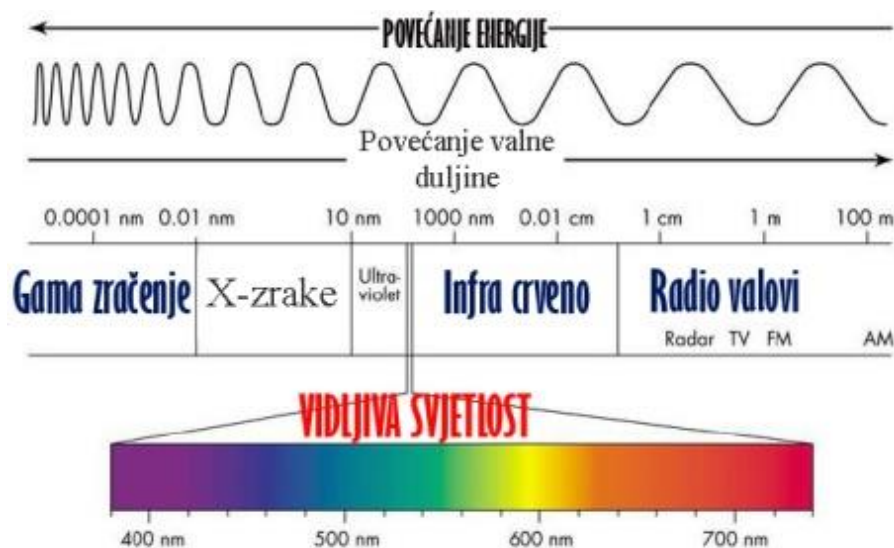
U ovom radu najviše će nas zanimati optički spektri koje daju npr. slobodni atomi u slabo ioniziranim plinovima, a koji se nalaze na srednjim ili niskim tlakovima. Radi se o linijskim spektrima.

S obzirom na to da su položaji (tj. valne duljine) linija u linijskim spektrima karakteristični za atome pojedinih elemenata od kojih spomenuti spektri potječu, i sami su spektri karakteristični za pojedine atome, odnosno molekule.

Za razliku od linijskih, postoje i kontinuirani spektri koje daju užareni plinovi i krutine. U njima su zastupljene sve valne duljine određenog šireg područja koje prelaze jedna u drugu. Oni više ovise o temperaturi, nego o vrsti atoma od kojih potječu.

Početak razvoja kvantne teorije povezan je sa zakonima zračenja. Ovi zakoni mogu se objasniti na primjerima zračenja crnog tijela, fotoelektričnog efekta te Bohrovog modela atoma.

Valne duljine elektromagnetskih valova mogu biti vrlo različite, ovisno o prirodi izvora valova i načinu nastajanja. Opseg valnih duljina danas poznatog elektromagnetskog zračenja kreće se od onih reda veličine od samo 10^{-4} nm pa sve do 10^7 m. [5]



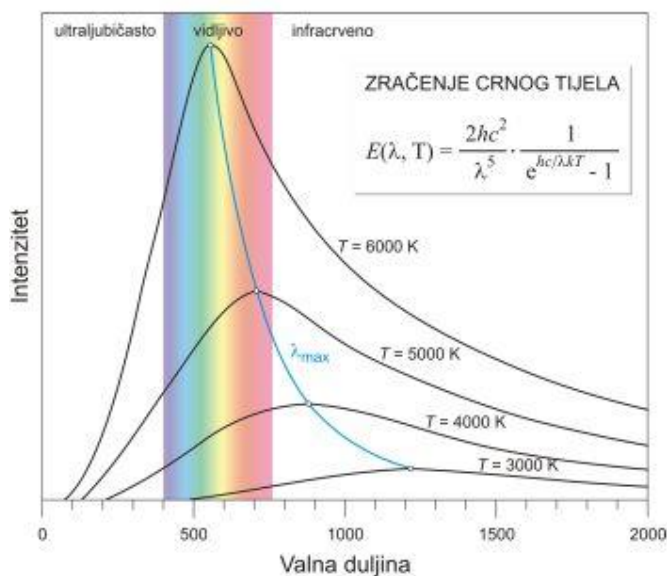
Slika 4: Elektromagnetski spektar, preuzeto iz [6]

Kao što je vidljivo sa slike 4, elektromagnetski spektar se prema konvenciji dijeli na različita područja među kojima ne postoje dobro definirane granice. Nama će u ovom radu najzanimljiviji biti spektar vidljive svjetlosti koji se opaža u području od 390 do 740 nanometara. Iako su zračenja u svim dijelovima elektromagnetskog spektra ista po fundamentalnoj prirodi, ona se jako razlikuju po energijama i načinu nastajanja.

2.4.1 Kontinuirani spektar

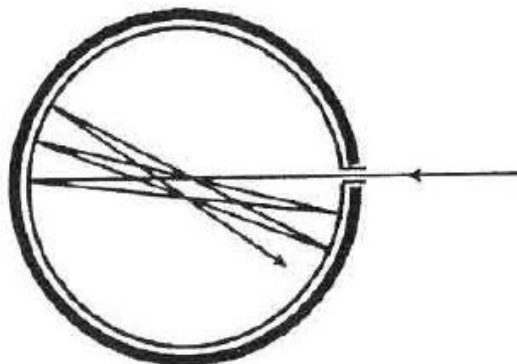
Zagrijana čvrsta tijela emitiraju elektromagnetsko zračenje u kojem su zastupljene sve valne duljine, ali s različitim intenzitetom. Također, ova tijela mogu i apsorbirati zračenje. Svaki sustav apsorpcijom zračenja prima, a emisijom gubi energiju. Kada je gubitak energije zračenjem malen u odnosu na ukupnu energiju tijela, temperatura tijela smanjuje se sporo pa se zračenje može smatrati ravnotežnim. Daljnja razmatranja odnosit će se na ravnotežno zračenje.

Primjer: zagrijana metalna šipka sjaji crvenom bojom, a kada je nastavimo zagrijavati, crvena boja prelazi u bijelu što znači da s porastom temperature u zračenju raste udio plave svjetlosti koju karakterizira kraća valna duljina. Za svaku temperaturu postoji točno određena spektralna raspodjela zračenja.



Slika 5: Zračenje crnog tijela, preuzeto iz [6]

Na slici 6a možemo vidjeti primjer crnog tijela. Idealno crno tijelo je ono koje u potpunosti apsorbira svo zračenje koje na njega padne. U praksi, dobar model crnog tijela predstavlja ravnomjerno zagrijana šupljina koja se održava na stalnoj temperaturi.



Slika 6a: Primjer crnog tijela, preuzeto iz [5]

Zračenje u šupljinu ulazi ili izlazi samo kroz mali otvor, a nakon ulaska prolazi niz refleksija. Na ovaj način ulazno zračenje praktički ne izlazi iz šupljine.

Lord Rayleigh je elektromagnetsko polje promatrao kao skup oscilatora svih mogućih frekvencija, odnosno energija. S tom pretpostavkom, izračunao je da intenzitet zračenja crnog tijela crnog tijela iznosi [5]:

$$B_{\nu}(T) = \frac{2\nu^2 kT}{c^2}. \quad (8)$$

Ova formula predstavlja Rayleigh-Jeansov zakon koji dobro opisuje eksperimentalno dobivene raspodjele gustoće energije za velike valne duljine, ali netočno opisuje zračenje crnog tijela na kraćim valnim duljinama, odnosno na višim frekvencijama, što je i prikazano na slici 6b.

Ovaj problem riješio je Max Planck, uvodeći pretpostavku suprotnu stajalištu klasične fizike kako je energija E harmoničnog oscilatora koji oscilira frekvencijom f diskretna veličina (ne može imati proizvoljne vrijednosti) te se izražava kao cjelobrojni umnožak najmanje količine energije:

$$E_0 = h \cdot f \quad (9)$$

$$E_0 = h \cdot f = \text{kvant energije} \quad (10)$$

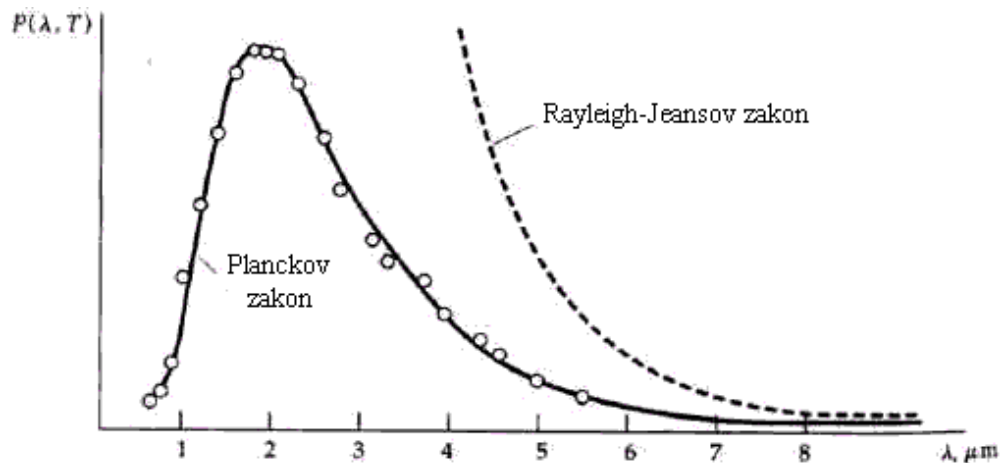
$$E = n \cdot E_0 = n \cdot h \cdot f \quad (11)$$

gdje je h Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), a n je bilo koji nenegativni cijeli broj. Energije oscilatora, dakle, mogu imati vrijednosti koje su cjelobrojni umnošci najmanje moguće energije.

Na osnovu ove pretpostavke Planck je izveo zakon koji danas zovemo Planckov zakon zračenja te se u potpunosti slaže s eksperimentalnim rezultatima dobivenima za raspodjele energije kod zračenja crnog tijela [2]:

$$\varepsilon = \frac{8 \cdot \pi \cdot h \cdot c}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(h \cdot c / \lambda \cdot K \cdot T) - 1} \quad (12)$$

Ovaj zakon vrlo dobro opisuje eksperimentalno dobivenu raspodjelu gustoće energije crnog tijela (sa slike 5), za sve vrijednosti λ . Iz Planckove se jednadžbe kao granični slučaj može izvesti i Rayleigh-Jeansova jednadžba.



Slika 6b: Iscrtkana linija pokazuje predviđanje Rayleigh-Jeansovog zakona, puna prikazuje predviđanje Planckovog zakona, dok točke prikazuju eksperimentalno dobivene rezultate.

Primjer kontinuiranog spektra je Sunčev spektar. Spektar koji zrači unutrašnjost Sunca je kontinuiran. Zračenje se ne prenosi izravno iz središta Sunca prema van, već u nizu emisija, apsorpcija i raspršenja. Temperature u središtu Sunca puno su više te zato spektar ima maksimum u rendgenskom području, a prema van valna duljina zračenja sve više raste, dok ne

prijeđe u vidljivo područje. Do nas dopire svjetlost iz Sunčeve atmosfere. Dublji slojevi ostaju nam nevidljivi, a prvi vidljivi sloj je fotosfera. Sunčeva atmosfera sastoji se od fotosfere, kromosfere i korone. Prolaskom svjetlosti kroz te slojeve dolazi do apsorpcije svjetlosti pojedinih valnih duljina pa upravo tu nastaju Fraunhoferove linije.

Rastavljena na spektar, Sunčeva svjetlost nam daje saznanje o materiji koja tvori Sunce. Iz užarene unutrašnjosti Sunca, čija je temperatura znatno viša nego na površini, van izbija elektromagnetsko zračenje, a pritom nastaje apsorpcijski spektar s Fraunhoferovim linijama. Određeno je preko 20000 linija tog spektra. Iz njihovog intenziteta možemo zaključivati koliko se atoma određenog elementa nalazi u jedinici volumena, a iz valne duljine i o kemijskom elementu koji apsorbira svjetlost. Time je utvrđeno da na Suncu postoji čak 57 elemenata periodnog sustava.

Kako se Sunčeva svjetlost apsorbira i u Zemljinoj atmosferi, moglo bi se zaključiti kako analiza Sunčevog spektra nije točna. Ipak, apsorpcijske linije koje uzrokuje Zemljina atmosfera možemo razlikovati od Sunčevih po tome što im je intenzitet veći kada je Sunce bliže horizontu.

Kada se prilikom pomrčine Sunca Mjesec nađe ispred Sunčeva diska, tada od samog diska u trenutku prije potpune pomrčine ostane samo vrlo uzak svjetleći srp, tako da je u nekoliko sekundi prije pomrčine Sunčeva svjetlost zaklonjena – izuzev svjetlećih slojeva Sunčeve atmosfere. Tada se odjednom pokazuje, umjesto klasičnog apsorpcijskog, emisijski spektar, tzv. spektar Sunčevog bljeska.

2.4.2 Diskretni spektar

Diskretni, tj. linijski spektar sastoji se od monokromatskih, međusobno odvojenih (diskretnih) spektralnih linija. Diskretni spektar može biti emisijski ili apsorpcijski. Emisijski diskretni spektar nastaje od svjetlosti koju emitiraju jednoatomni plinovi male gustoće, dok apsorpcijski spektar nastaje kada bijela svjetlost (kontinuiranog) spektra prolazi kroz jednoatomne plinove male gustoće. U slučaju apsorpcijskog spektra umjesto odvojenih monokromatskih linija imamo kontinuirani spektar koji je na pojedinim mjestima prekinut crnim linijama. Na slici 7 prikazani su apsorpcijski i emisijski spektri atoma vodika.



Slika 7: Apsorpcijski i emisijski spektri atoma vodika, preuzeto sa [7]

1913. godine Niels Bohr je, proširujući Planckovu ideju o kvantima energije na emisiju i apsorpciju atoma te radove Rutherforda i Balmera, predložio teoriju koja je uspješno objasnila spektre atoma vodika (linijske spektre). [8] Teorija se osniva četiri postulata:

1. Coulombova elektrostatska sila daje elektronu u atomu centripetalno ubrzanje koje je potrebno za stabilnu kružnu putanju elektrona, tj. elektrostatska sila jednaka je centripetalnoj:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (13)$$

gdje je r radijus orbite elektrona u atomu.

2. Dozvoljene su samo one orbite elektrona u kojima je moment impulsa mvr jednak cjelobrojnom umnošku konstante \hbar , gdje je:

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot \hbar ; n = 1, 2, 3 \dots ; \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (14)$$

3. Elektron koji se kreće po stabilnoj orbiti ne emitira zračenje. Energije ovih orbita diskretne su i karakteristične za svaki atom. To su stabilna, stacionarna (vremenski postojana) stanja.

4. Emisija ili apsorpcija zračenja događa se samo kada elektron prelazi s jedne na drugu orbitu. Frekvencija emitiranog ili apsorbiranog fotona jednaka je razlici energije ta dva nivoa podijeljenom s h :

$$f = \frac{E_{n2}}{h} - \frac{E_{n1}}{h} \quad (15)$$

Ako je E_{n2} veće od E_{n1} tada govorimo o emisiji, a u obrnutom slučaju o apsorpciji fotona. Kada izrazimo brzinu elektrona preko izraza drugog postulata:

$$v_n = \frac{n\hbar}{mr_n} \quad (16)$$

i zamijenimo ovako dobivenu brzinu u izraz iz prvog postulata, dobit ćemo izraz za radijus Bohrove orbite:

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{me^2 Z} = a_0 \cdot n^2 \quad (17)$$

Energije stacionarnih stanja atoma vodika mogu se dobiti kada u izraz za ukupnu energiju E elektrona u električnom polju jezgre, a koja je jednaka zbroju kinetičke energije T i potencijalne energije U, uvrstimo dobiveni izraz za radijus Bohrove orbite r.

$$E = T + U \quad (18)$$

Koristeći Coulombov izraz imamo:

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \quad (19)$$

Potencijalna energija je negativni integral sile po putu:

$$U = \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (20)$$

Kada u izraz za radijus Bohrove orbite uvrstimo dobivene izraze, dobivamo energije stacionarnih stanja prema Bohrovoj teoriji:

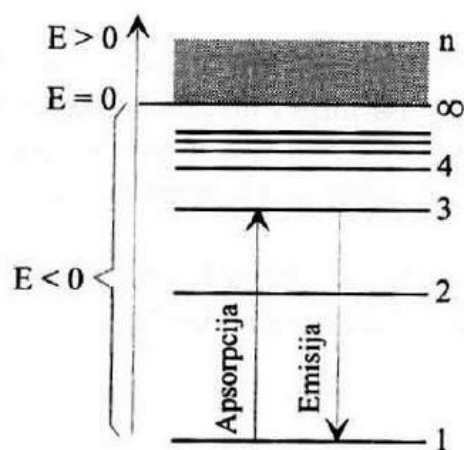
$$E_n = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\frac{n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2 Z}} \quad (21)$$

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{2n^2 \hbar^2} \quad (22)$$

Kod atoma vodika je $Z = 1$ te se gornji izraz uz zamjenu $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, svodi na:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (23)$$

2.5 Spektar atoma vodika – Bohrovo tumačenje



Slika 8: Dijagram energetske nivoa u atomu vodika, prema Bohru, preuzeto iz [5]

Dijagram energetske nivoa je dijagram na kojem su energije stacionarnih stanja predstavljene kao horizontalne linije na vertikalnoj skali energije. Najniža horizontalna linija je stanje najniže energije, tj. osnovno stanje, koje je ujedno i stabilno. Ovo stanje kod atoma vodika definirano je glavnim kvantnim brojem $n = 1$. Ostala stanja (s kvantnim brojevima $n > 1$) zovu se pobuđena stanja.

Uz jednadžbu za energiju stacionarne orbite, možemo zaključiti da se povećanjem kvantnog broja n udaljenost između susjednih nivoa (tj. stanja) smanjuje, odnosno razlika energija između dva susjedna nivoa postaje sve manja. Vrijednost energije je nula za $n =$ beskonačno. Iza ovog nivoa, energije imaju pozitivne vrijednosti koje predstavljaju kinetičku energiju elektrona koji je slobodan. Energija slobodnog elektrona može imati bilo koju vrijednost, odnosno mijenja se kontinuirano. Energija vezanog elektrona (u atomu) je negativna, kao što prikazuje Bohrov izraz za energiju dozvoljene orbite.

Svaki teorijski model provjerava se primjenom za objašnjenje eksperimentalnih rezultata, a onoliko je dobar koliko se slaže s eksperimentalnim rezultatima. Ispravnost Bohrovog modela provjerena je primjenom za objašnjenje vodikovog spektra. Pri tome se polazi od uvjeta valne

duljine $\lambda = h/mv$ i izračunava kvant energije koji se emitira prijelazom elektrona iz stanja više energije u stanje niže energije, uzimajući da su energije određene jednadžbom:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \quad (24)$$

Postupajući na ovaj način, dobiva se da je emitirani kvant energije:

$$h \nu = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (25)$$

Manje odstupanje između eksperimentalne i izračunate vrijednosti tumačilo se Bohrovom pretpostavkom da elektron kruži oko nepokretne jezgre koja zbog svoje velike mase u odnosu na elektron miruje. Zapravo, elektron i jezgra (čija masa nije beskonačno velika u odnosu na masu elektrona) istovremeno se kreću oko zajedničkog centra mase.

Bohrova teorija pokazala se uspješnom u tumačenju spektralnih serija, ne samo atoma vodika, već i drugih jednoelektronskih sustava u koje osim atoma vodika spadaju i svi drugi ioni slični vodik, kao što su He⁺, Li²⁺, Be⁺ itd. Oni uz jezgre sadrže samo jedan elektron u svom elektronskom omotaču. Međutim, ova teorija nije mogla objasniti spektre atoma alkalnih metala i drugih elemenata, čak ni tzv. finu strukturu spektralnih linija atoma vodika. To je bio znak da ona pogrešno opisuje način kretanja elektrona u atomu.

Schroedingerova jednadžba postala je osnovna jednadžba nove teorije koja je dobila naziv kvantna mehanika, a model atoma koji je izgradila dobio je naziv kvantnomehanički model. Treba napomenuti da je istovremeno, ali neovisno od Schroedingera, kvantnu mehaniku razvijao i Heisenberg. Schroedinger i Heisenberg koristili su različit matematički pristup za opisivanje pojava u mikroskopskom svijetu. Heisenberg je koristio matrični, a Schroedinger diferencijalni račun. Oba pristupa dala su ista rješenja.

Schroedingerov valno-mehanički model atoma u potpunosti je zamijenio Bohrov. Međutim, potrebno je istaknuti kako je pojam stacionarnih stanja i kvantnih prijelaza, koje je intuitivno uveo Bohr svojim postulatima, ostao očuvan i u novoj kvantnoj teoriji. Zbog toga se oni

ubrajaju u osnovne kvantne zakone, a Bohrov model se unatoč svojim slabostima smatra temeljem teorije kvantne strukture atoma.

2.6 Emisija zračenja i Einsteinovi koeficijenti

Načini pobuđivanja atoma mogu biti različiti, poput plamena, plazme, iskre, lasera... Način pobuđivanja ograničavajući je faktor kod emisijskih metoda zračenja jer može pobuditi atome samo u niža pobuđena stanja. Primjenom iskre, plazme ili lasera, energija pobuđivanja raste tako da se u spektru dobiva veći broj linija.

Pobuđivanje atoma iznad nivoa potrebnog za minimalnu eksitaciju rezultira skokovima valentnih elektrona na više nepopunjene nivoe.

Vraćanje pobuđenog atoma u osnovno stanje zato je praćeno emisijom linijskog spektra elektromagnetskih valova različitih valnih duljina, čiji je spektar karakterističan za dotičnu vrstu atoma.

Linijski spektar sastoji se od dobro definiranih, oštih linija koje nastaju od pobuđenih atoma. Intenzitet atomskih linija ovisi o tzv. Einsteinovom koeficijentu.

Einsteinovi koeficijenti su vjerojatnosti prijelaza elektrona između stacionarnih energetske stanja u atomu. [9]

Postoje tri načina za prijelaz elektrona između različitih energetske stanja u atomu:

- spontana emisija
- stimulirana (inducirana) emisija (koherentno zračenje)
- apsorpcija (uvijek stimulirana)

A_{nm} je vjerojatnost događanja spontane emisije, odnosno broj spontanih prijelaza s višeg energetske stanja u niže u jedinici vremena.

B_{mn} je vjerojatnost apsorpcije zračenja (koja je uvijek stimulirana), odnosno broj stimuliranih prijelaza s nižeg energetske nivoa E_m na viši E_n u jedinici vremena.

Spontana emisija je proces u kojem elektron bez vanjskog utjecaja prelazi s višeg na niže energetske stanje.



Slika 9: Spontana emisija, preuzeto iz [10]

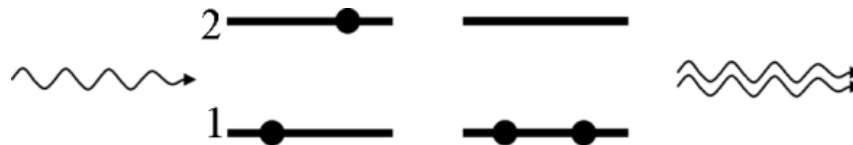
Ovaj proces opisan je Einsteinovim koeficijentom A_{21} koji daje vjerojatnost po jedinici vremena da će elektron iz stanja 2 energije E_2 spontano prijeći u stanje 1 energije E_1 , pritom emitirajući foton energije $E_2 - E_1 = hf$. Promjena broja atoma u stanju 2 po jedinici vremena dana je sa:

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{spontano} = -A_{21}n_2 \quad (26)$$

Isti proces rezultira povećanjem popunjenosti stanja 1:

$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{spontano} = A_{21}n_2 \quad (27)$$

Stimulirana (inducirana) emisija je proces u kojem elektron prelazi sa stanja više u stanje niže energije u prisustvu elektromagnetskog zračenja čija je frekvencija jednaka ili vrlo bliska frekvenciji izlaznog fotona.



Slika 10: Stimulirana emisija, preuzeto iz [10]

Proces je opisan Einsteinovim koeficijentom B_{21} , koji daje vjerojatnost po jedinici vremena po jedinici spektralne gustoće energije zračenja polja da će elektron iz stanja 2 energije E_2 prijeći u stanje 1 energije E_1 , pritom emitirajući foton energije $E_2 - E_1 = hf$. Promjena broja atoma u stanju 1 po jedinici vremena zbog inducirane emisije bit će:

$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{inducirana\ emisija} = B_{21}n_2\rho(\nu) \quad (28)$$

$\rho(\nu)$ je gustoća elektromagnetskog zračenja koje dolazi u sustav.

Apsorpcija je proces u kojem atom apsorbira foton, što uzrokuje skok elektrona sa stanja niže u stanje više energije.



Slika 11: Apsorpcija, preuzeto iz [10]

Proces je opisan Einsteinovim koeficijentom B_{21} koji daje vjerojatnost po jedinici vremena po jedinici gustoće energije elektromagnetskog polja da će elektron iz stanja 1 energije E_1 prijeći u stanje 2 energije E_2 apsorpcijom fotona energije $E_2 - E_1 = hf$. Promjena u broju atoma u stanju 1 po jedinici vremena bit će:

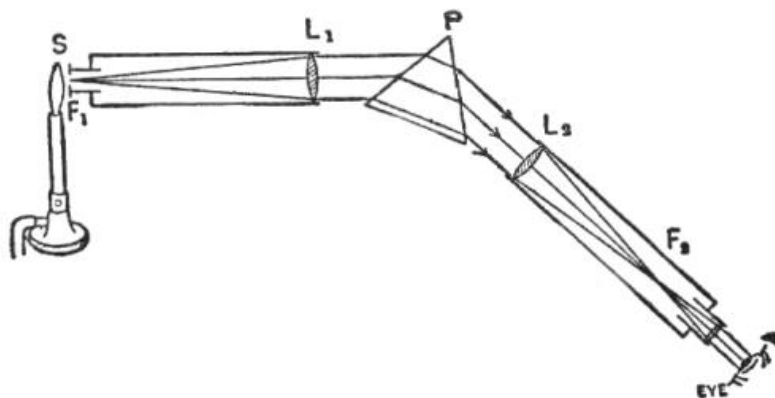
$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{\text{apsorpcija}} = -B_{21}n_1\rho(\nu) \quad (29)$$

3 Spektrometri

3.1 Osnovni pojmovi

3.1.1 Spektroskop

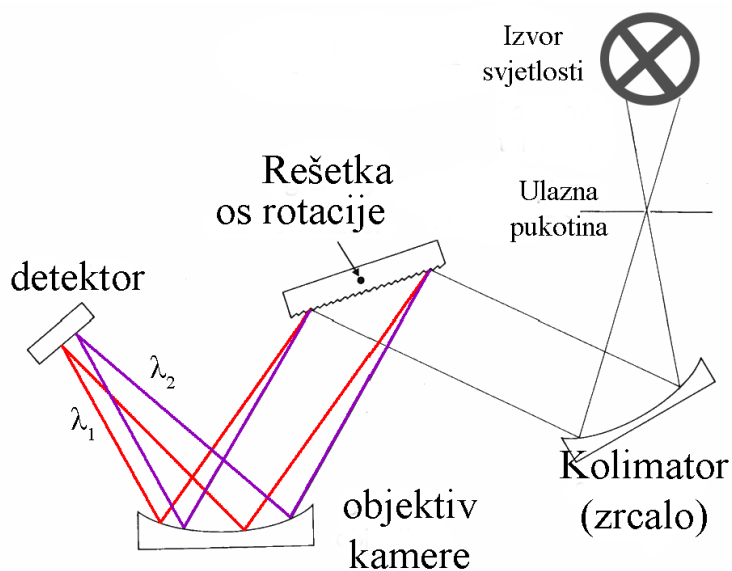
Spektroskop (grčki *skopeo* = promatram) je instrument za promatranje spektra vidljive svjetlosti. Sastoji se od optičke prizme ili optičke rešetke koje služe za rastavljanje svjetla na spektar. Spektroskopi obično imaju oblik cijevi, čiji se jedan kraj usmjeri na izvor svjetla ili osvijetljeni objekt, a u drugom kraju se promatra spektar. Spektar se ne može zabilježiti jer spektroskop ne koristi nikakav uređaj za bilježenje podataka. [11] Spektroskop su izumili Gustav Robert Georg Kirchhoff i Robert Wilhelm Bunsen.



Slika 12: Skica spektroskopa, preuzeto iz [5]

3.1.2 Spektrograf

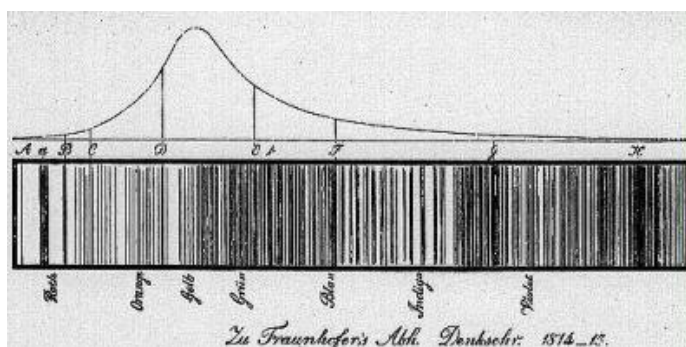
Spektrograf (grčki *grafo* = pišem) je instrument za analizu spektra elektromagnetskog zračenja zapisivanjem spektra na fotografsku ploču ili fotografski film. Spektrograf se sastoji od optičke prizme ili optičke rešetke koje služe za rastavljanje elektromagnetskog zračenja na spektar. Spektrografi se mogu koristiti za analizu vidljivog, infracrvenog ili ultraljubičastog zračenja. Za određeno spektralno područje, potrebno je upotrijebiti fotografski film ili fotografsku ploču koja je osjetljiva u tom spektralnom području.



Slika 13: Skica spektrografa, preuzeto sa [12]

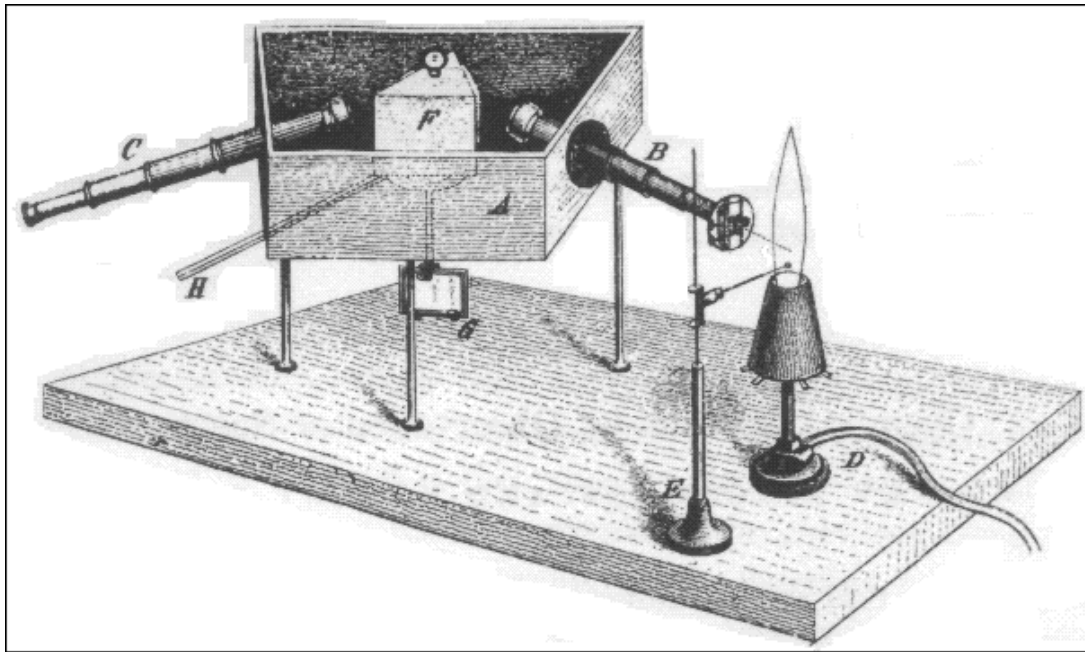
3.2 Spektrometrija – povijesni pregled

Početak spektrometrije nalazimo u radovima Josepha von Fraunhofera, otprilike 50 godina prije spomenutog prvog spektroskopa Kirchoffa i Bunsena. Fraunhofer je namotavanjem tanke srebrne žice oko dva paralelna fina navoja konstruirao prvu optičku rešetku. Kasnije je konstruirao još jednu rešetku, i to urezivanjem paralelnih pukotina na staklenu ploču uz pomoć dijamantne oštrice. Takva rešetka znatno je popravila razlučivanje Sunčevog spektra te omogućila preciznije određivanje valnih duljina linija koje danas nazivamo Fraunhoferovim linijama. Fraunhofer je 1814. godine modificirao poznati Newtonov pokus s prizmom iz 1666. (kojim je otkriveno da se bijela svjetlost sastoji od cijelog spektra boja). U Fraunhoferovoj verziji pokusa okrugla rupica zamijenjena je uskom pukotinom, a zastor teleskopom. Promatrani spektar Sunca otkrio je više stotina spektralnih linija.



Slika 14: Fraunhoferov crtež spektra Sunca, preuzeto iz [5]

Pedesetak godina nakon Fraunhoferovih prvih radova vezanih uz ono što danas nazivamo spektroskopija, došlo je do izrade prvog spektroskopa od strane Kirchoffa i Bunsena. Prvi poznati spektroskop bio je djelo Gustava Kirchoffa i Roberta Bunsena (prvi nam je nešto poznatiji po Kirchoffovim zakonima, a drugi po Bunsenovom plameniku). Njihov originalan rad koji opisuje prvi spektroskop (koji tada još nije bio tako nazvan), objavljen je u časopisu *Annalen der Physik und der Chemie* 1860. godine. [13] Na slici 15 prikazana je originalna skica koju su Kirchoff i Bunsen koristili u svom radu:



Slika 15: Kirchoff-Bunsenov spektroskop, preuzeto iz [13]

Opis ovog spektroskopa dali su sami Kirchoff i Bunsen te ga ovdje prenosimo. „Slovo A na slici 15 označava iznutra zacrnjenu kutiju s dnom trapezoidnog oblika, koja stoji na tri stupa. Dva bočna zida, koji međusobno tvore kut od 58 stupnjeva, nose dva malena teleskopa označena slovima B i C. Okular prvog teleskopa je uklopljen te zamijenjen zaslonom s pukotinom, u kojem pukotinu formiraju dva mjedena ruba koji se mogu namjestiti u odnosu na fokus objektiva. Lampa označena slovom D postavljena je ispred pukotine tako da je rub plamena na osi teleskopa B. Nešto ispod mjesta gdje se susreću rub plamena i os teleskopa nalazi se kraj petlje formirane od fine platinaste žice koju drži stalak E. Maleni komad suhog klora koji će se istraživati nalazi se u toj petlji. Između objektiva teleskopa B i C nalazi se prizma F s refraktivnim kutem od 60 stupnjeva, a punjena je ugljikovim disulfidom. Prizma se nalazi na mjedenoj podlozi koja se može rotirati po vertikalnoj osi. Ova os nosi zrcalo G na svom donjem kraju, a iznad toga nalazi se drška H koja omogućava rotaciju. Maleni teleskop usmjeren je prema zrcalu tako da promatrač može vidjeti horizontalnu skalu namještenu na maloj udaljenosti. Rotiranjem prizme čitavi spektar plamena može biti donesen ispred niti koja se nalazi ispred teleskopa C. Svaka pozicija u spektru odgovara određenom očitavanju na skali. Ako je spektar vrlo slab, nit u teleskopu C može biti osvijetljena lećom koja baca dio zraka svjetlosti lampe kroz maleni otvor sa strane okulara teleskopa C.“

Kirchoff i Bunsen dalje u radu navode „vremenski izrazito zahtjevno“ istraživanje koje ne opisuju detaljno, ali naglašavaju da razlike u kemijskim procesima unutar plamena, kao ni razlike u temperaturama, nisu utjecale na poziciju spektralnih linija koje odgovaraju određenim ispitivanim tvarima. Time su postavili kamen temeljac moderne spektroskopije.

Taj prvi spektroskop iskorišten je za usporedbu spektara pojedinih elemenata sa spektrom Sunca. Time je određen sastav Sunčeve atmosfere te je pokazano da Sunce sadrži iste elemente koje nalazimo i na Zemlji: vodik, natrij, željezo, magnezij, bakar, cink, itd. Tijekom tog istraživanja otkrivena su i dva nova elementa: 1860. godine otkriven je cezij, a 1861. rubidij. Ova otkrića snažno su potaknula daljnji razvoj spektrometrije.

Za vrijeme promatranja pomrčine Sunca u Indiji 1868. godine, francuski astronom P. Janssen otkrio je nove linije u Sunčevom spektru. Položaj tih linija nije odgovarao nijednom poznatom elementu. N. Lockyer, danas poznatiji kao osnivač popularnog znanstvenog časopisa *Nature*, pripisao je pojavu tih linija novom elementu nazvanom helij, prema grčkoj riječi za Sunce. Helij je 1895. godine otkriven i na Zemlji u rudači urana.

Razvoj spektrometrije u 19. stoljeću pružio je moćnu analitičku tehniku koja je dovela do otkrića novih elemenata, no priroda spektralnih linija i dalje je ostala nepoznata. 1885. godine Jakob Ballmer proučavao je vodikov spektar te je uočio da se odnos valnih duljina linija u spektru može izraziti jednostavnom matematičkom relacijom. Bilo je očito da ova pravilnost govori nešto o strukturi atoma vodika, a upravo to bila je podloga na kojoj je Niels Bohr kasnije izradio svoj model atoma vodika.

Spektroskopija ima vrlo široko područje primjene i izvan fizike. U kemiji se upotrebljava za kvantitativnu i kvalitativnu analizu, a više elemenata otkriveno je spektrometrijskim metodama. Otkrića različitih rijetkih izotopa nekih elemenata (npr. deuterij i tricij) potvrđuje visoku osjetljivost spektrometrijskih metoda.

Astronomi pomoću spektroskopije mogu utvrditi točan sastav nebeskih tijela, kao i neke podatke o fizičkim uvjetima koji na njima vladaju. Klasifikacija zvijezda, tj. određivanje tipa zvijezde, vrši se upravo uz pomoć razvrstavanja spektara zvijezda na razrede. Osim sastava nebeskih tijela, spektrometrija uz pomoć Dopplerovog efekta može dati i podatke o gibanju

nebeskih tijela. Uz pomoć toga dokazano je širenje Svemira, gibanje Sunca u galaksiji, određena je brzina rotacije nekih zvijezda, kao i sustava višestrukih zvijezda.

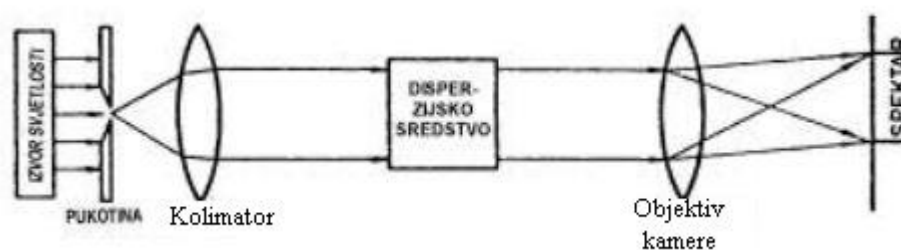
Metodama kvalitativne i kvantitativne spektroskopije u biologiji i medicini određuje se prisustvo pojedinih elemenata u biokemijskim spojevima, stanicama i tkivima. Struktura mnogih važnih bioloških spojeva kao npr. enzima i vitamina određena je spektroskopskom metodom.

3.3 Princip rada optičkog spektroskopa

Spektroskop je instrument za dobivanje i ispitivanje spektra, a njegovi osnovni dijelovi su pukotina, disperzijski sustav (prizma ili optička rešetka), optički sustav za dobivanje spektralnih linija i detektor zračenja (slika 16).

Spektralna linija zapravo je monokromatska slika pukotine. Osobine dobivenih spektralnih linija u velikoj mjeri ovise o točnosti kojom je izrađena pukotina, odnosno kakvom se preciznošću može podesiti. Kod kvalitetnijih instrumenata širinu pukotine moguće je podesiti između $5\mu\text{m}$ i 1mm . Rubovi pukotine moraju biti ravni, međusobno strogo paralelni te moraju ležati u istoj ravnini.

Kolimator osvjetljava disperzijski sustav paralelnim snopom svjetlosti (snop svjetlosti pri prolasku kroz pukotinu zbog difrakcije postaje divergentan pa ga se mora učiniti paralelnim).



Slika 16: shema optičkog spektrografa, preuzeto iz [5]

Disperzijski sustav je staklena prizma ili optička rešetka.

Nakon prolaska kroz disperzijski sustav, snop svjetlosti se fokusira da bi se dobila oštra slika pukotine. To se ostvaruje lećama i konkavnim zrcalima. Ako se spektar promatra vizualno, onda se za promatranje upotrebljava okular koji povećava, najčešće od 3 do 10 puta. Ovaj se

okular ugrađuje u isti tubus s objektivom. Radi očitavanja vrijednosti okularni tubus može se pomicati i postaviti pod odgovarajući kut u odnosu na disperzijski sustav. S istom svrhom može se pomicati i disperzijski sustav.

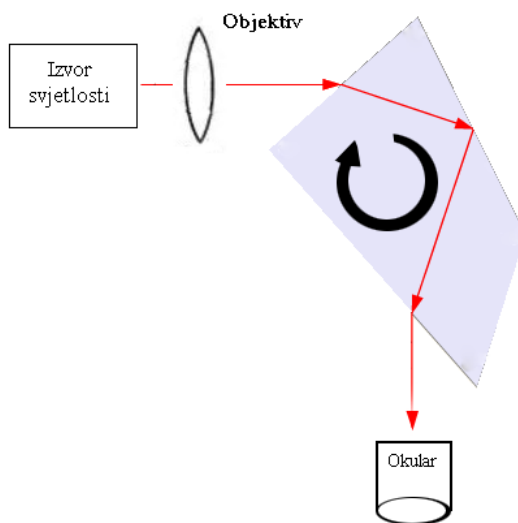
Disperzija spektroskopa pokazuje kako se razlaže svjetlost prema valnim duljinama. Ona se kvantitativno može izraziti kao kutna ili linearna disperzija. Kutna disperzija je mjera promjene kuta pri promjeni njegove valne duljine. U praksi se češće koristi linearna disperzija koja pokazuje razmak između dvije linije bliskih valnih duljina na ekranu gdje je dobiven spektar.

Razlučivost spektroskopa je njegova osobina da se dvije bliske linije vide odvojeno. Budući da je svaka linija u spektru slika uske ulazne pukotine, ona se dobije u obliku difrakcijske slike pukotine. Dvije spektralne linije istog intenziteta razdvojene su ako difrakcijski minimum jedne pada na maksimum druge (Rayleighov kriterij).

Disperzija određuje mjesto u spektru gdje će se nalaziti svjetlost određene valne duljine, a razlučivost pokazuje u kojoj će mjeri ona biti razdvojena od druge bliske linije.

3.4 Spektrometar s prizmom Pellin-Broca

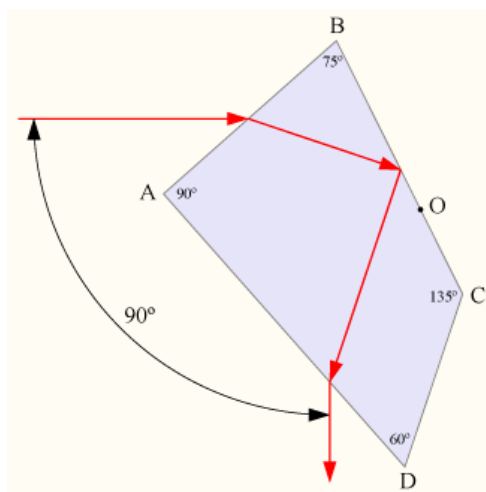
Kao primjer modernog spektrometra s prizmom prikazat ćemo spektrometar koji koristi prizmu tipa Pellin-Broca, prikazanu na slici 18.



Slika 17: Spektrometar s prizmom tipa Pellin-Broca

Na slici 17 prikazana je konstrukcija spektrometra. Za razliku od npr. Kirchoff-Bunsenovog spektrometra, detektor svjetlosti ne mora rotirati zajedno s pripadnim optičkim sklopom. Umjesto toga rotira se samo prizma pa su smjer izlaznog snopa svjetlosti i smjer ulaznog snopa svjetlosti uvijek okomiti.

Prizma Pellin-Broca četverostrana je prizma u koju svjetlost ulazi kroz stranu AB (kako je prikazano na slici 17), prolazi potpunu unutrašnju refleksiju od strane BC te kroz stranu AD izlazi pod pravim kutem u odnosu na ulazni snop svjetlosti. Prizma rotira oko osi rotacije te njenim okretanjem na detektor pada svjetlost različitih valnih duljina, a da se pritom ne mora mijenjati orijentacija ulazne zrake.



Slika 18: Prizma tipa Pellin-Broca, preuzeto iz [14]

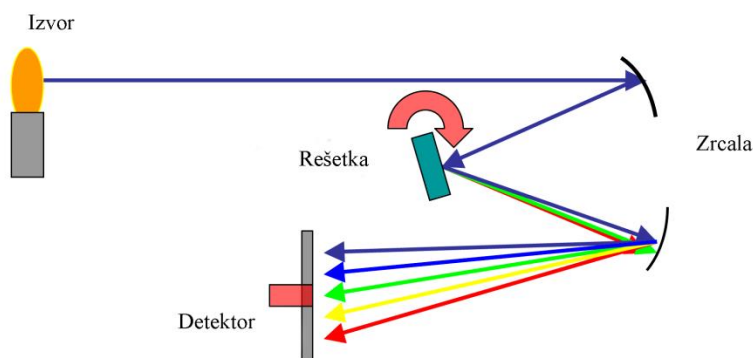
Zakretanje upadne zrake svjetlosti za 90 stupnjeva vrlo je korisno jer minimizira hvatanje nepoželjnog raspršenog svjetla iz izvora.

3.5 Spektrometar s rešetkom

3.5.1 Spektrometar tipa Czerny-Turner

Kao primjer spektrometra koji koristi difrakcijsku rešetku, Czerny-Turner konfiguracija spektrometra prikazana je na slici 19. Specifičnost Czerny-Turner spektrometra difrakcijska je rešetka koja se rotira u kombinaciji s dva fiksna sferna zrcala. Prvo zrcalo služi dobivanju paralelnog snopa svjetlosti koji pada na difrakcijsku rešetku, dok drugo zrcalo fokusira difraktiranu svjetlost određene valne duljine prema izlaznoj pukotini. Rotiranjem difrakcijske

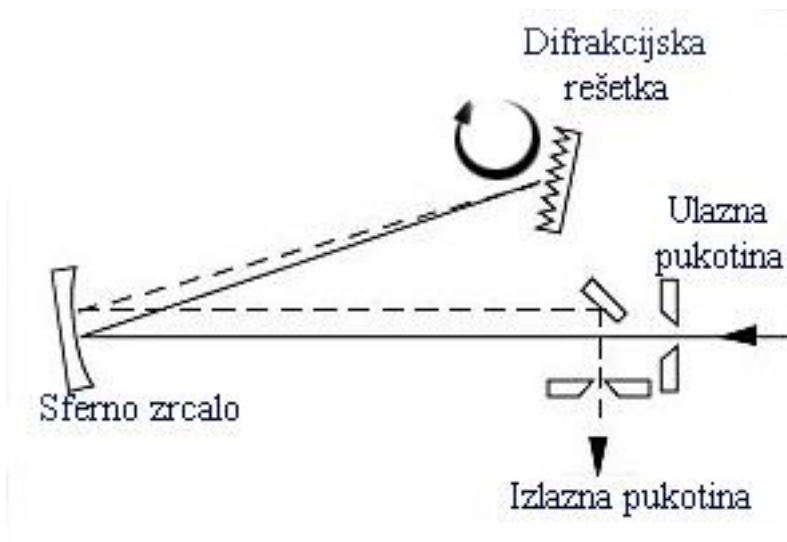
rešetke na izlaznoj pukotini dobivamo različite valne duljine svjetlosti, dok pritom zrcala ostaju fiksna. Kao ni spektrometar tipa Pellin-Broca, ni kod spektrometra tipa Czerny-Turner ne moramo rotirati okular (ili detektor), što je prednost u odnosu na spektrometar tipa Kirchoff-Bunsen. Ovakav dizajn uz to osigurava dobru korekciju komatskih aberacija[15]



Slika 19: Spektrometar tipa Czerny-Turner, preuzeto iz [16]

3.5.2 Spektrometar tipa Littrow

Spektrometar tipa Littrow prikazan je na slici 20. Njegova specifičnost je što se pukotina i detektor nalaze na gotovo istoj poziciji, što znači da svjetlost putuje iz pukotine kroz leću do difrakcijske rešetke i natrag prema detektoru istim putem. Difrakcijska rešetka može se rotirati, što osigurava da na izlaznoj pukotini dobivamo različite valne duljine svjetlosti.



Slika 20: Spektrometar tipa Littrow, preuzeto sa [17]

Kao što možemo vidjeti na dva spomenuta primjera, kod spektrometara s prizmom kao i kod spektrometara s difrakcijskom rešetkom disperzivni element (prizma ili rešetka) rotira.

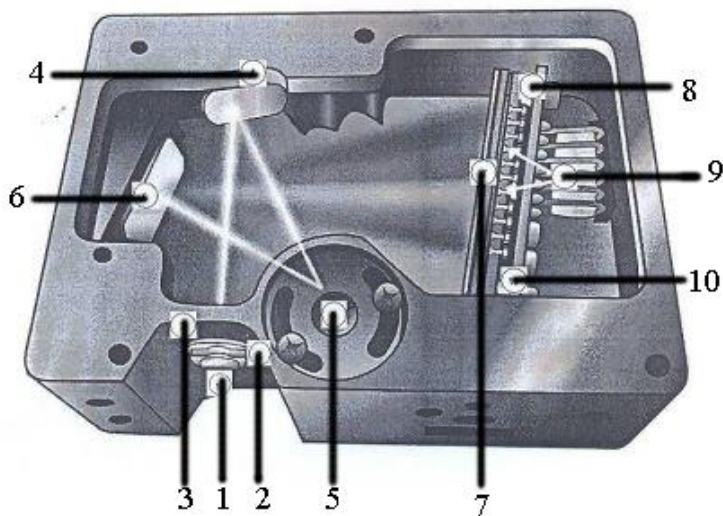
3.6 USB spektrometar

USB tip spektrometra nema pomične dijelove (npr. rotirajuća rešetka) te se nakon početne kalibracije može koristiti bez ikakvih dodatnih podešavanja.

3.6.1 Princip rada RedTide USB spektrometra

Na slici 21 prikazan je shematski presjek USB spektrometra, a dijelovi spektrometra označeni su brojevima.

Radi se o Ocean Optics Red Tide USB650 edukacijskom spektrometru [18]. Ako pridružimo brojeve njegovim dijelovima kako je napravljeno na slici 21, dijelove korištenog spektrometra možemo označiti kao: SMA 905 konektor (1), pukotinu (2), filter (3), kolimatorsko zrcalo (4), rešetku (5), fokusirajuće zrcalo (6), L4 detektorske sakupljačke leće (7), detektor (8), OFLV filtere (9) i UV4 detektorsku nadogradnju (10).



Slika 21: Shematski prikaz korištenog spektrometra, preuzeto iz [18]

SMA 905 konektor osigurava spoj ulaznog vlakna i spektrometra. S ulaznog vlakna preko ovog konektora svjetlost ulazi u optičku klupu. Pukotina je tamni dio materijala koji regulira

količinu svjetlosti koja ulazi u optičku klupu, a također kontrolira i spektralnu rezoluciju, tj. razlučivost. Filter ima ulogu ograničavanja optičkog zračenja na predodređene valne duljine. Svjetlost mora proći kroz filter prije nego uđe u optičku klupu. Kolimatorsko zrcalo fokusira svjetlost koja ulazi u optičku klupu prema rešetci spektrometra. Na rešetci dolazi do difrakcije svjetlosti pristigle s kolimatorskog zrcala, a potom se svjetlost usmjerava na fokusirajuće zrcalo.

Fokusirajuće zrcalo prima svjetlost s rešetke te je fokusira na detektorsku ravninu. L4 detektorske sakupljačke leće izborna su komponenta, a na detektor se spajaju zbog povećanja učinkovitosti sakupljanja svjetlosti.

Detektor sakuplja svjetlost koju prima s fokusirajućeg zrcala i L4 detektorskih sakupljačkih leća te pretvara optički signal u digitalni. Svaki piksel na detektoru odgovara valnoj duljini svjetlosti koja ga udara, što eliminira potrebu za Bayerovim ili sličnim filterima. OFLV filteri blokiraju svjetlost drugog i trećeg reda. UV4 detektorska nadogradnja zasniva se na zamjeni standardnog prozora detektora kvarcnim, što povećava performanse spektrometra na valnim duljinama manjim od 340 nm. OFLV filteri i UV4 detektorska nadogradnja izborni su dijelovi spektrometra.

Nakon ovog procesa, spektrometar prenosi signal na SpectraSuite aplikaciju. USB spektrometar korišten u ovom eksperimentu ima sposobnost dobre detekcije svjetlosti valnih duljina u intervalu 350 – 1000 nm, što je itekako dovoljno za pokrivanje spektra vidljive svjetlosti.



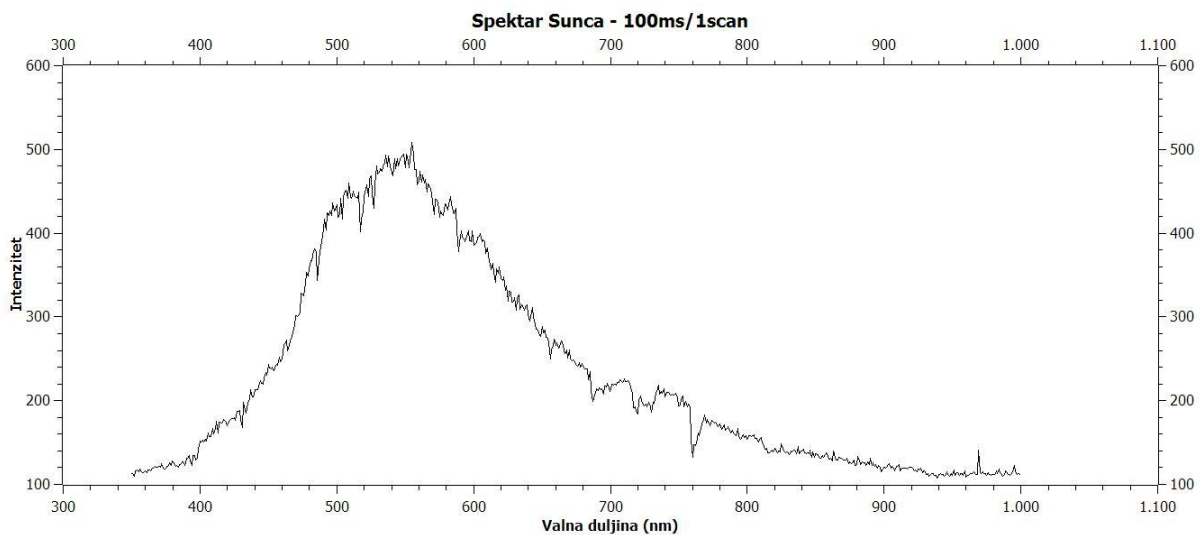
Slika 22: Korišteni Red Tide USB650 USB spektrometar tvrtke Ocean Optics, preuzeto iz [18]

Sam detektor je CCD tipa, a način rada istog bit će poblježe opisan u idućem poglavlju.

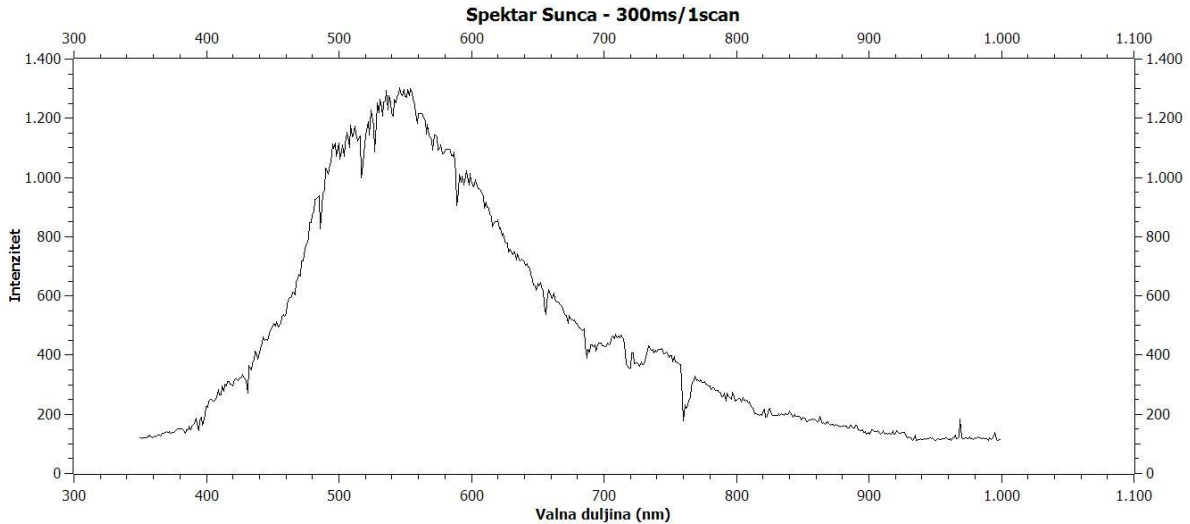
3.6.2 Metoda i dobivene vrijednosti

Korišteni spektrometar u intervalu mjerenja (350 – 1000 nm) ima rezoluciju od jednog nanometra. Uređaj ima optičko vlakno za prikupljanje svjetla, a količinu upadnog svjetla kontroliramo integracijskim vremenom, odnosno vremenom izloženosti senzora svjetlu. Ono se mijenjalo od 3 milisekunde do 5 sekundi. Maksimalni mogući zabilježeni intenzitet za ovaj uređaj nalazi se nešto iznad vrijednosti od 4000 događaja, gdje se kao događaj bilježi broj upadnih fotona. Taj broj dan je osjetljivošću CCD senzora – 75 fotona na valnoj duljini od 400nm. Za preveliko vrijeme integracije spektar će saturirati te je, da bi se vidio potpuni obris najintenzivnijih vrhova, potrebno smanjiti ili intenzitet svjetla, ili vrijeme integracije. Budući da spektar dovodimo u saturaciju zbog identifikacije spektralnih linija manjeg intenziteta, ovo znači da je potrebno mijenjati vrijeme integracije kako bi u različitim mjerenjima mogli ispravno identificirati sve spektralne linije. Uz mijenjanje integracijskog vremena mijenjali smo i broj usrednjavanja različitih spektara za isto integracijsko vrijeme. Koristeći ovaj uređaj mjerili smo spektre sunčeve svjetlosti, obične žarulje od volframa te natrijeve niskotlačne spektralne lampe.

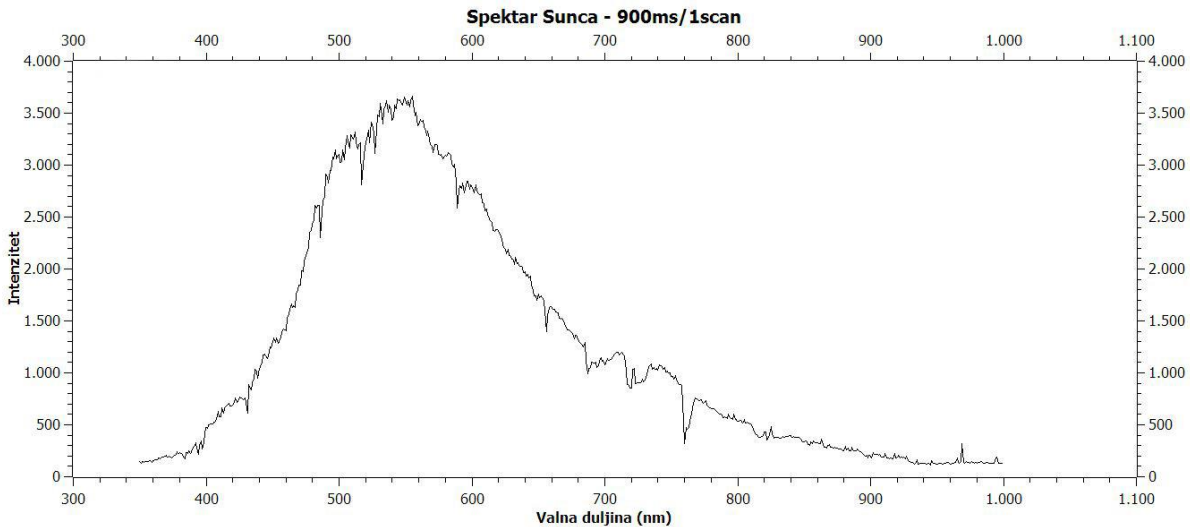
Pogledajmo najprije spektar sunčeve svjetlosti za različita vremena integracije.



Slika 23a: Spektar Sunca za vrijeme integracije od 0,1s

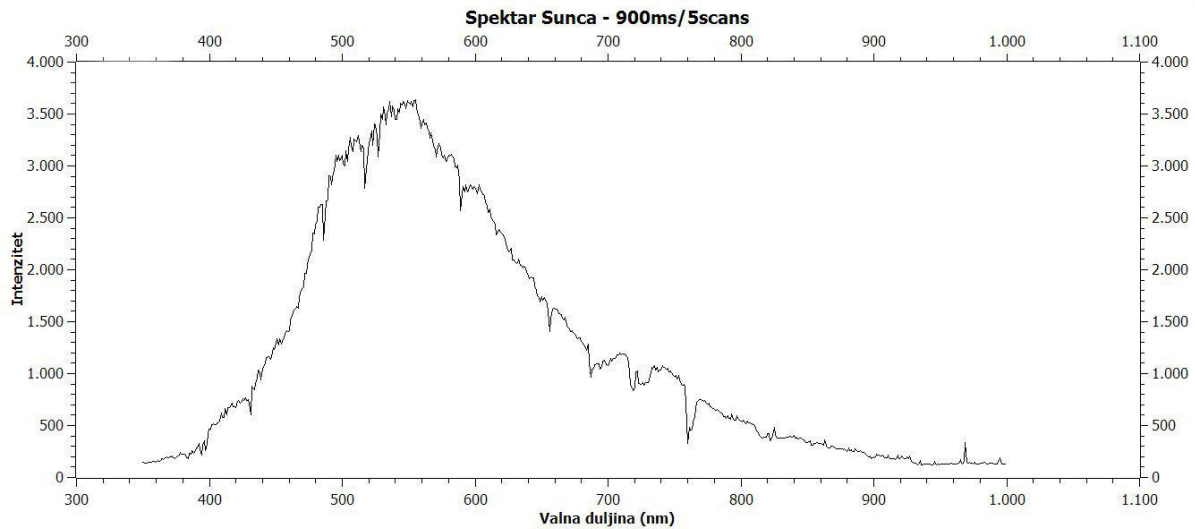


Slika 23b: Spektar Sunca za vrijeme integracije od 0,3s

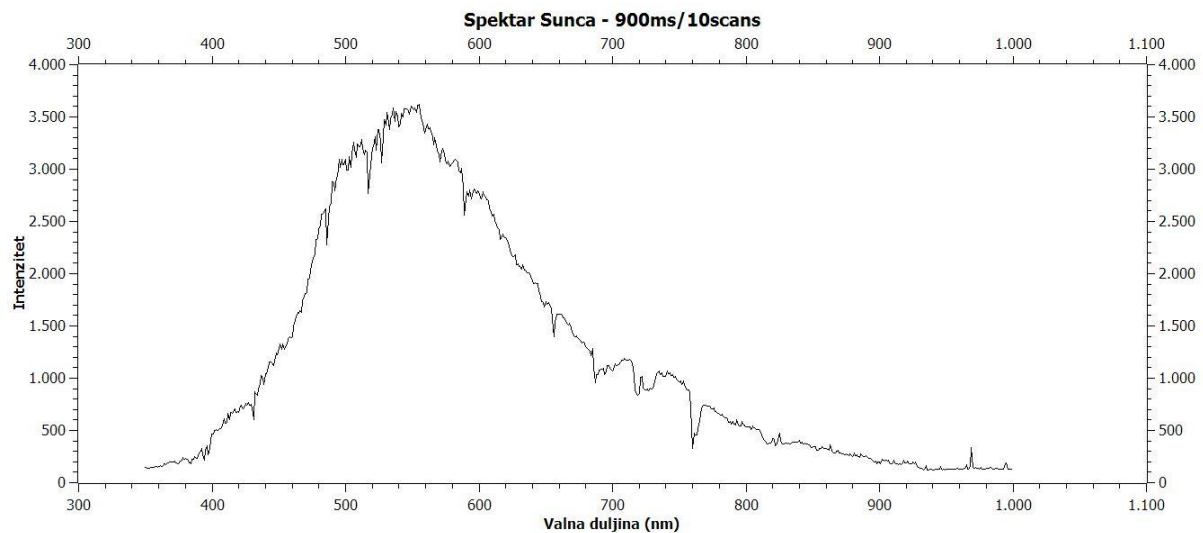


Slika 23c: Spektar Sunca za vrijeme integracije od 0,9s

Možemo primijetiti kako se izgled spektra Sunca značajno ne mijenja za različita vremena integracije, tj. za dulja vremena integracije ne nalazimo nikakve nove spektralne linije slabijeg intenziteta. Kod vremena integracije od 0,9s došli smo blizu bilježenja maksimalnog broja događaja za ovaj tip spektrometra. Pogledajmo sada što se događa sa spektrom Sunca za vrijeme integracije od 0,9s ako povećamo broj spektara te ih potom usrednjimo.

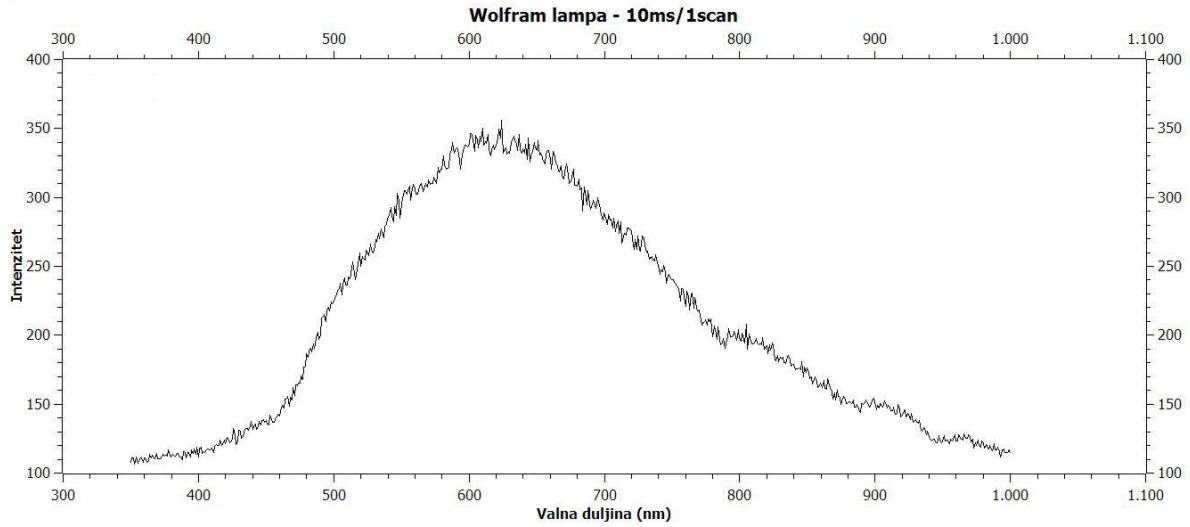


Slika 24a: Spektar Sunca za vrijeme integracije od 0,9s i 5 spektara

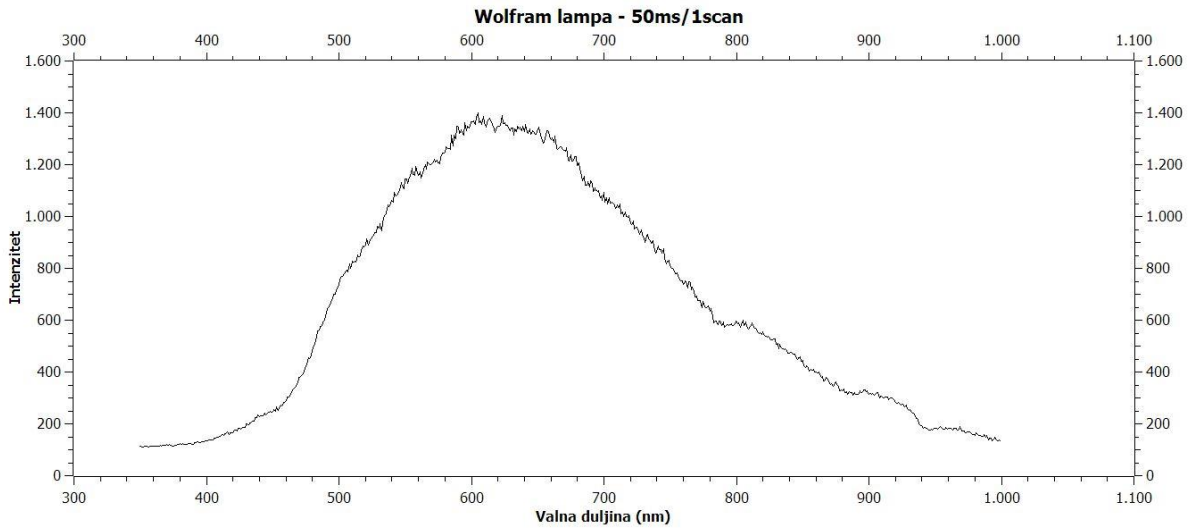


Slika 24b: Spektar Sunca za vrijeme integracije od 0,9s i 10 spektara

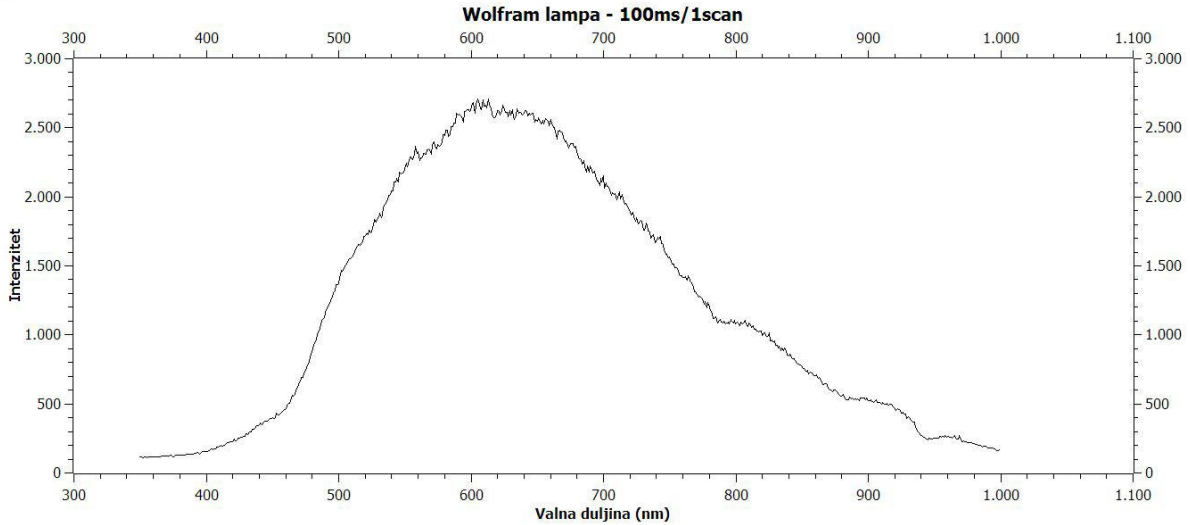
Možemo vidjeti kako za povećani broj spektara koje smo usrednjili, kao i za povećano vrijeme integracije, ne uočavamo nikakve značajne promjene u spektru Sunca. Nakon spektra Sunca promotrit ćemo spektar obične volframove žarulje, ponovno za različita vremena integracije.



Slika 25a: Spektar volframove žarulje za vrijeme integracije od 10ms i 1 spektar

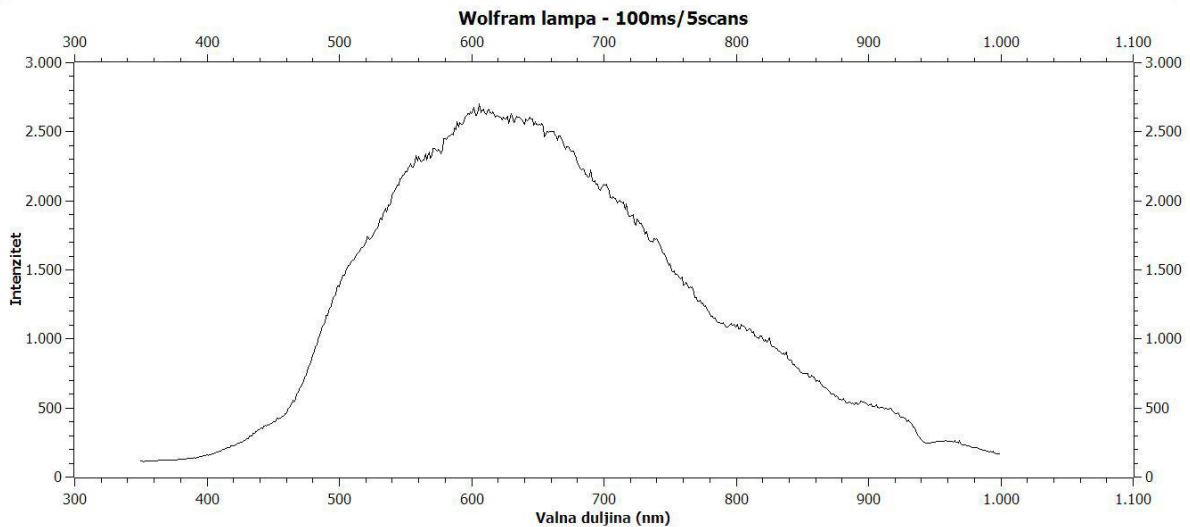


Slika 25b: Spektar volframove žarulje za vrijeme integracije od 50ms i 1 spektar

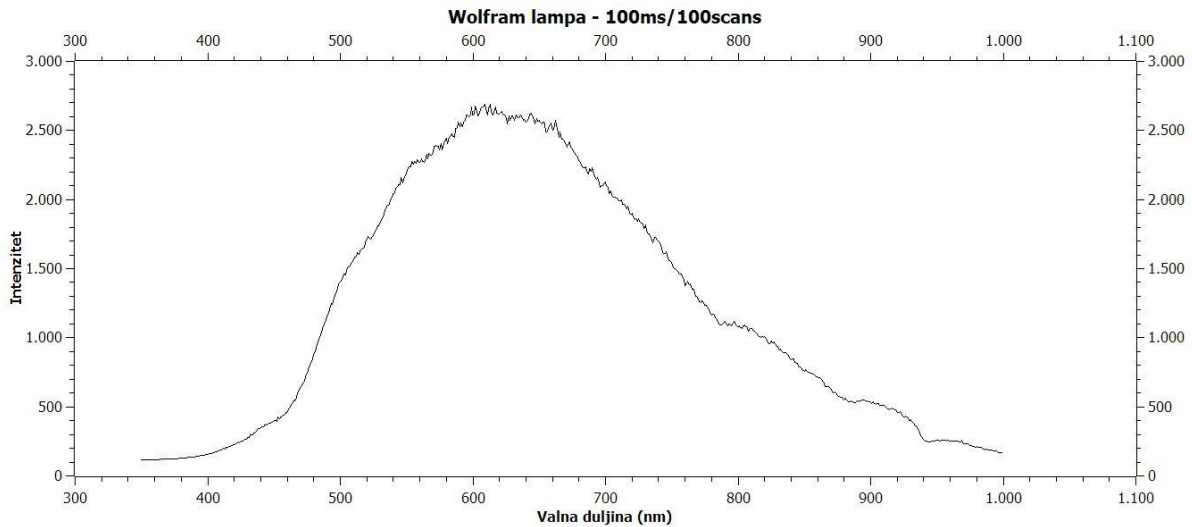


Slika 25c: Spektar volframove žarulje za vrijeme integracije od 100ms i 1 spektar

Kao prvo, možemo uočiti kako je spektar volframove lampe izgledom jako sličan spektru Sunca, što je i bilo očekivano. Produljivanje vremena integracije ne daje nikakve nove rezultate niti spektralne linije te štoviše ima negativan efekt smanjenja rezolucije, tj. težeg uočavanja nepravilnosti u spektru. Pogledajmo sada utjecaj različitog broja spektara za isto vrijeme integracije.



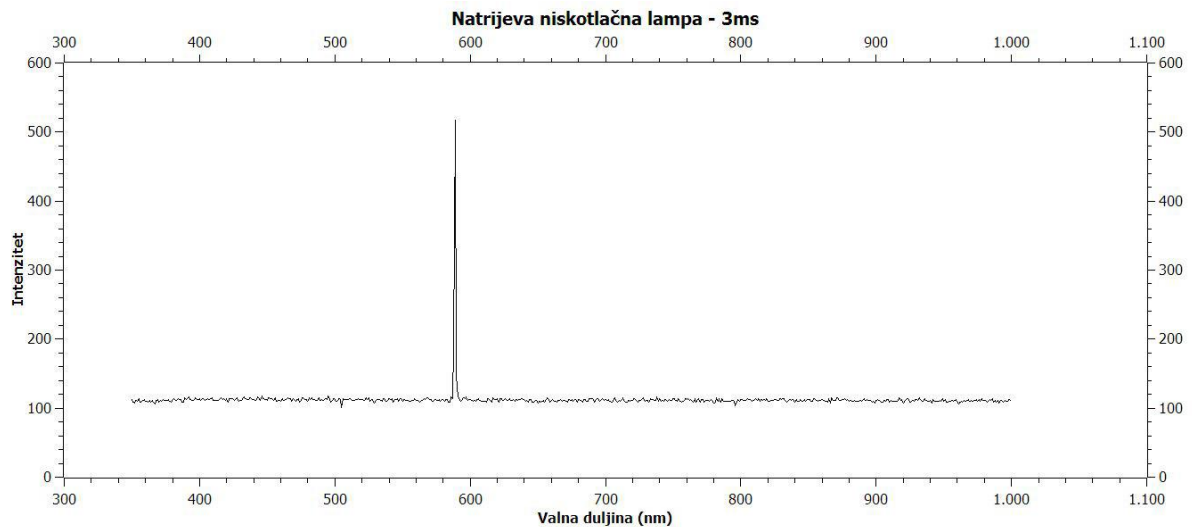
Slika 26a: Spektar volframove žarulje za vrijeme integracije od 100ms i 5 spektara



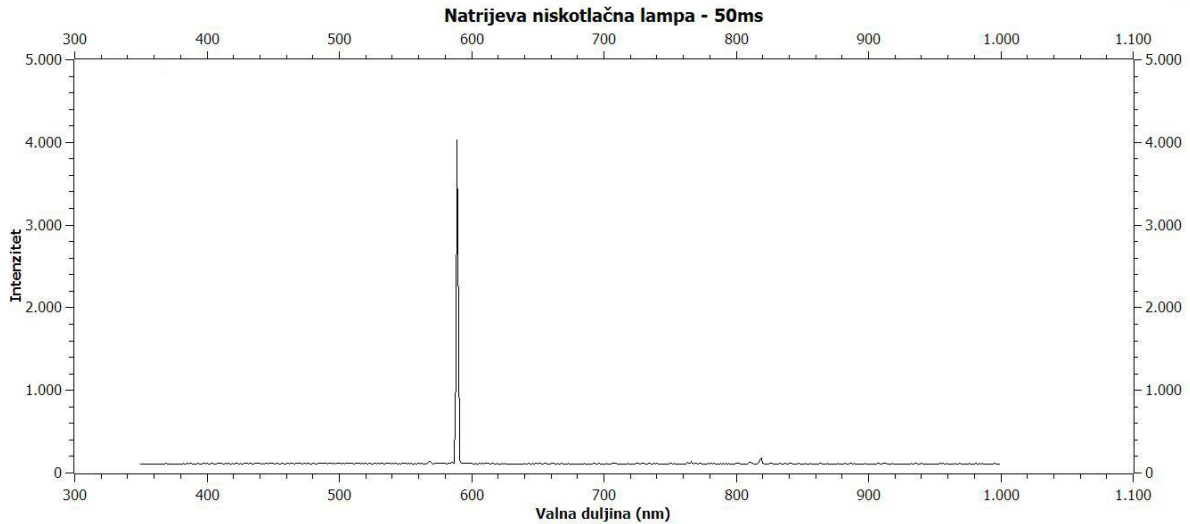
Slika 26b: Spektar volframove žarulje za vrijeme integracije od 100ms i 100 spektara

Možemo primijetiti kako usrednjavanje većeg broja spektara volframove žarulje dovodi do uklanjanja neželjenog šuma, tj. do poboljšanja odnosa signal-šum čime se dobiva realniji prikaz.

Sunčev spektar i spektar volframove žarulje dolaze od dva tipična kontinuirana izvora svjetlosti. Nakon njih pogledat ćemo spektar Natrijeve niskotlačne spektralne lampe koja bi trebala imati diskretni spektar. Kao i u prethodna dva primjera, najprije ćemo mijenjati vrijeme integracije uz samo jedan spektar.

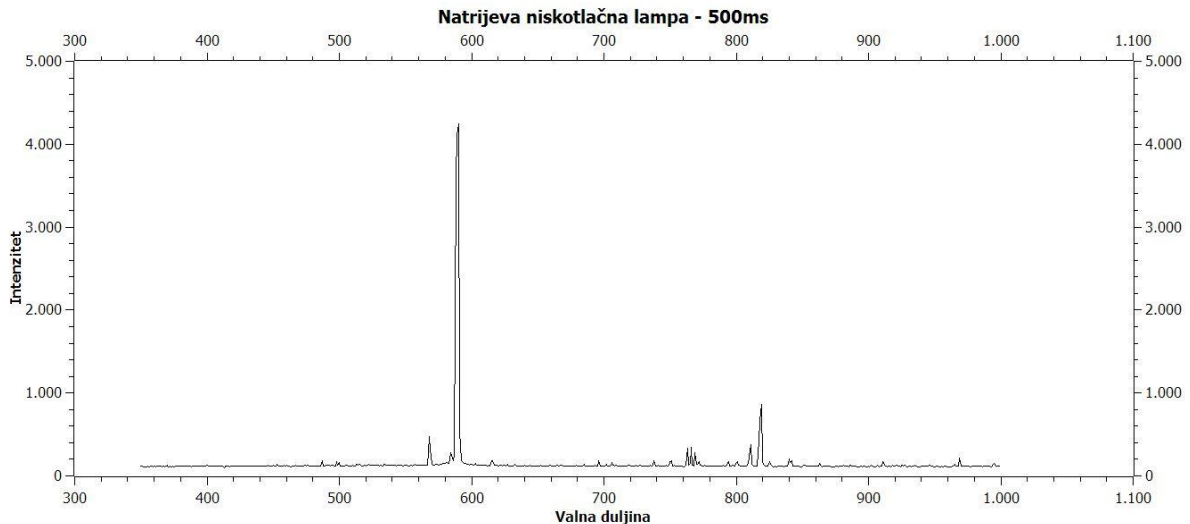


Slika 27a: Spektar Natrijeve niskotlačne spektralne lampe za vrijeme integracije od 3ms

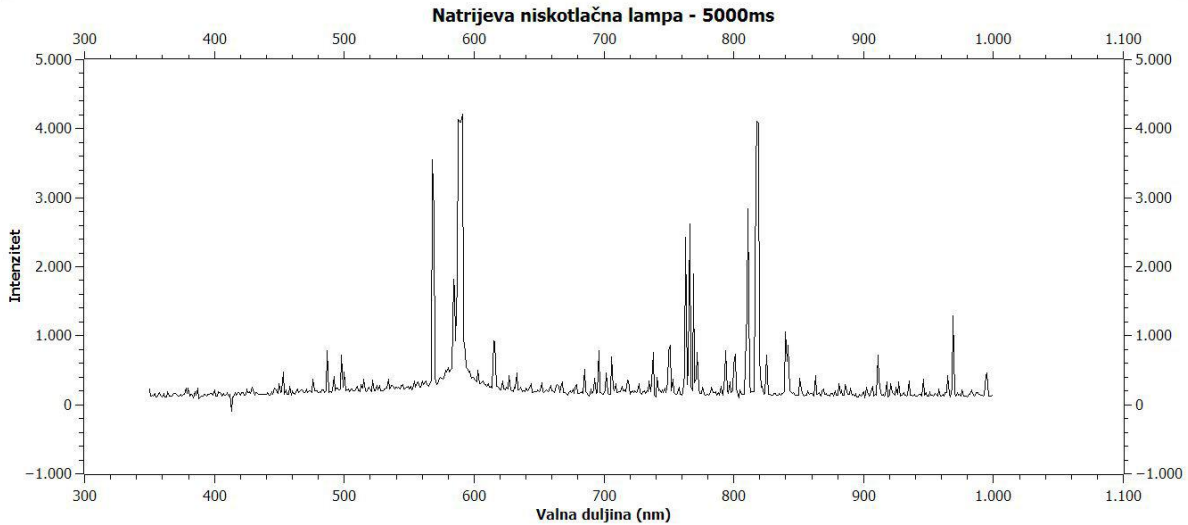


Slika 27b: Spektar Natrijeve niskotlačne spektralne lampe za vrijeme integracije od 50ms

Vidimo kako za povećano vrijeme integracije ne dobivamo gotovo nikakve nove informacije, iako smo s vremenom integracije od 50 milisekundi već došli do maksimalnog broja događaja za najizraženiju spektralnu liniju. Međutim, možemo uočiti kako se na valnoj duljini od oko 820 nanometara javlja određeni poremećaj, ali za njega ne možemo sa sigurnošću reći predstavlja li pravu spektralnu liniju. Zbog toga ćemo dalje povećavati vrijeme integracije zbog čega će doći do saturacije kod valnih duljina bliskih najizraženijoj spektralnoj liniji.



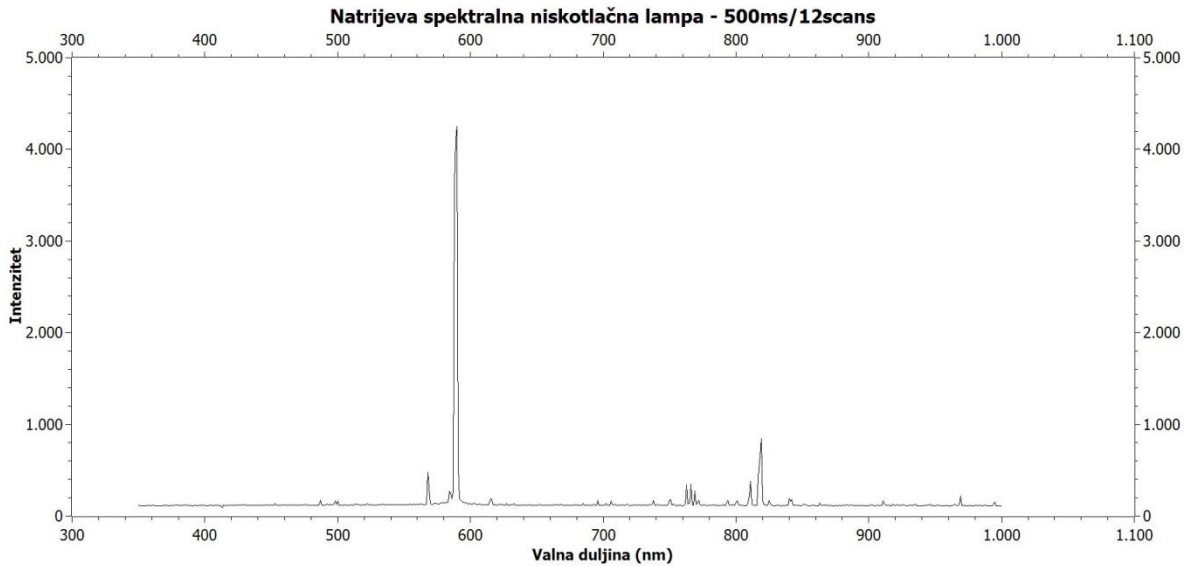
Slika 27c: Spektar Natrijeve niskotlačne spektralne lampe za vrijeme integracije od 500ms



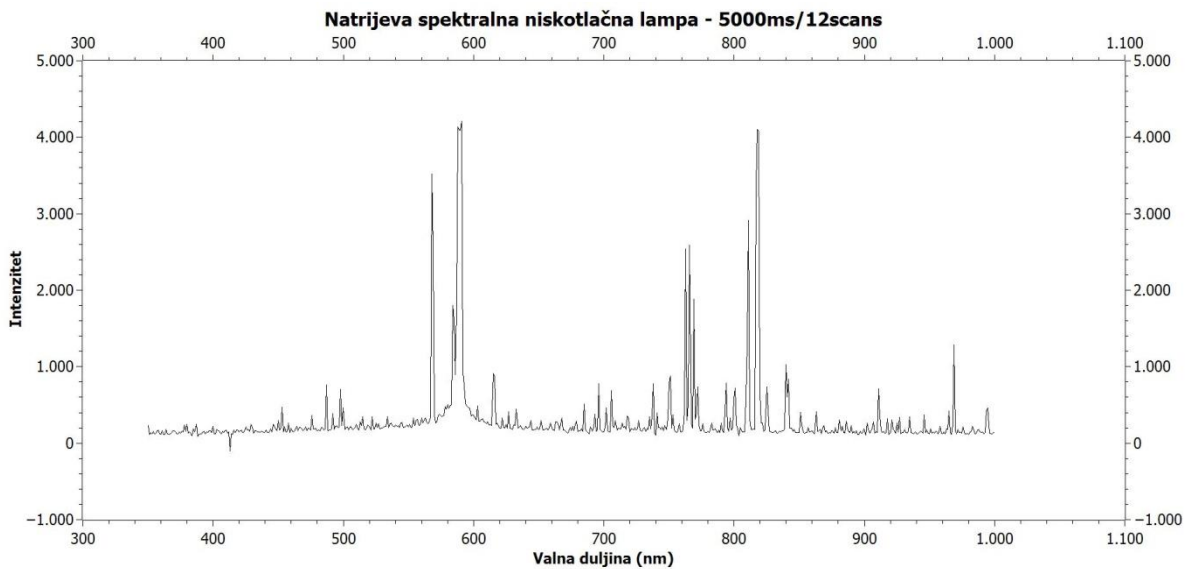
Slika 27d: Spektar Natrijeve niskotlačne spektralne lampe za vrijeme integracije od 5s

Povećavanjem vremena integracije na pola sekunde uočavamo kako na valnoj duljini od 820nm zaista imamo pravu spektralnu liniju, a uz nju uočavamo i još nekoliko novih spektralnih linija. Dodatnim povećanjem vremena integracije na 5 sekundi dolazi do izražene saturacije, ne samo na najizraženijoj, nego i na drugoj uočenoj spektralnoj liniji, ali zato jasno uočavamo dodatne slabe spektralne linije. Zanimljiva je i pojava negativne vrijednosti na valnoj duljini od 414 nanometara. Radi se, naravno, o grešci do koje je došlo kod mjerenja.

Nakon ovoga promotrit ćemo što se na promatranim vremenima integracije događa kod povećanja broja spektara koje potom usrednjujemo.



Slika 28a: Spektar Natrijeve niskotlačne spektralne lampe za vrijeme integracije od 500ms i 12 usrednjenih spektara



Slika 28b: Spektar Natrijeve niskotlačne spektralne lampe za vrijeme integracije od 5s i 12 usrednjenih spektara

Ponovno možemo primijetiti kako povećanje broja spektara koje potom usrednjavamo za najdulje vrijeme integracije dovodi do poboljšanja odnosa signal-šum, odnosno do uklanjanja neželjenog šuma. Ponovno pojava negativnog rezultata kod 12 usrednjenih spektara upućuje na zaključak kako se možda radi o grešci hardverskog tipa.

4 Detektori svjetlosti

4.1 Fotomultiplikator (PMT)

Fotomultiplikatorske cijevi, fotomultiplikatori, ili skraćeno PMT-i (od engl. *photomultipliers*) vakuumske su cijevi ekstremno osjetljive na ultraljubičasto, infracrveno i vidljivo zračenje elektromagnetskog spektra. Fotomultiplikatori povećavaju struju proizvedenu od dolazećeg svjetla za iznose do reda veličine stotinu milijuna puta, time omogućavajući detekciju individualnih fotona kada je tok svjetla vrlo nizak.

Zbog sposobnosti detekcije vrlo malenih iznosa svjetlosti u kombinaciji s niskim vrijednostima neželjenog šuma te vrlo brzim odzivom, fotomultiplikatori danas su nezamjenljivi u atomskoj i molekularnoj spektroskopiji, nuklearnoj i čestičnoj fizici, astronomiji, medicinskoj dijagnostici, skeniranju filmova itd. Elementi korišteni u fotomultiplikatorima temelj su mnogih uređaja za noćni vid. [19]

4.1.1 Povijesni razvoj fotomultiplikatora

Razvoj fotomultiplikatora omogućila su dva velika povijesna otkrića: fotoelektrični efekt i sekundarna emisija elektrona. O fotoelektričnom efektu već smo detaljnije pisali, a sekundarna emisija je fenomen u kojem elektroni u vakuumskoj cijevi udaranjem u elektrodu uzrokuju emisiju dodatnih elektrona. 1902. godine Austin i Starke primijetili su kako metalne površine u koje udaraju elektroni emitiraju veći broj elektrona od upadnih. Primjena ovog otkrića za pojačavanje signala prvi put je predložena tek 1919. godine u patentu čiji je autor bio Joseph Stepan (radio je u puno poznatijem Westinghouseovom uredu).¹

Prvi fotomultiplikatori imali su samo jednu dinodu korištenu za sekundarnu emisiju elektrona. Sastojali su se od jedne polucilindrične fotokatode, jednog sekundarnog emitera i kolektorske mreže koja je okruživala sekundarni emiter. Ovi početni fotomultiplikatori davali su otprilike osam puta više elektrona od upadnih, a radili su na frekvencijama višim od 10 kHz.

¹ Primarni cilj većine ljudi koji su radili na ranom razvoju fotomultiplikatora bilo je stvaranje prve praktične televizijske kamere. Konstrukcija televizijske kamere bila je pokušavana desetljećima prije predstavljanja prve praktične kamere (ikonoskopa) 1934. godine. Rani prototipi televizijskih kamera nisu imali dovoljnu osjetljivost, a postizanje dovoljne osjetljivosti kod ikonoskopa omogućio je upravo fotomultiplikator.

Nakon početnih modela 1934. godine, glavni cilj bio je povećati broj dobivenih elektrona u odnosu na broj upadnih. Zbog ovoga su uvedeni fotomultiplikatori koji su korišteni u više etapa. Glavni izazov bio je usmjeriti elektrone na prvu elektrodu s većim naponom, umjesto da odmah otputuju direktno na posljednju elektrodu (koja se nalazi na najvećem naponu). U početku je ovaj izazov riješen korištenjem jakih magnetskih polja koja su savijala putanje elektrona, što je označilo razvoj magnetskih fotomultiplikatora.

Kasnih 30-ih godina 20. stoljeća, Jan Rajchman iz RCA laboratorija na Princetonu prvi je pokazao primjer elektrostatskog fotomultiplikatora koji više nije morao koristiti magnetska polja. Prvi masovno proizvedeni fotomultiplikator "Type 931" bio je elektrostatskog tipa te je to postala osnova za sve buduće fotomultiplikatore.

Fotomultiplikatori tipično koriste napon od 1000 do 2000 volta da bi ubrzali elektrone kroz lanac dinoda. Najnegativniji napon spojen je na katodu, a najpozitivniji na anodu. Konstrukcija lanca koji raspodjeljuje napon može se prilagoditi pojedinoj svrsi za koju je konkretni fotomultiplikator namijenjen. Neki instrumenti koji koriste fotomultiplikatore imaju potencijometar koji kontrolira napon na anodi pa time mijenja odnos broja konačnih i broja početnih elektrona.

Dok se nalaze pod visokim naponom, fotomultiplikatori moraju biti zaštićeni od svjetla u okruženju da bi se spriječio mogući dolazak previše svjetla na fotokatodu. Kod nekih modela ovo se postiže mehanički dodavanjem zatvarača koji štite cijev kada je fotomultiplikatorski dio otvoren. Druga mogućnost je dodavanje zaštitnog kruga koji snižava voltažu kada ona na anodi dođe do neke unaprijed dogovorene sigurne granice.

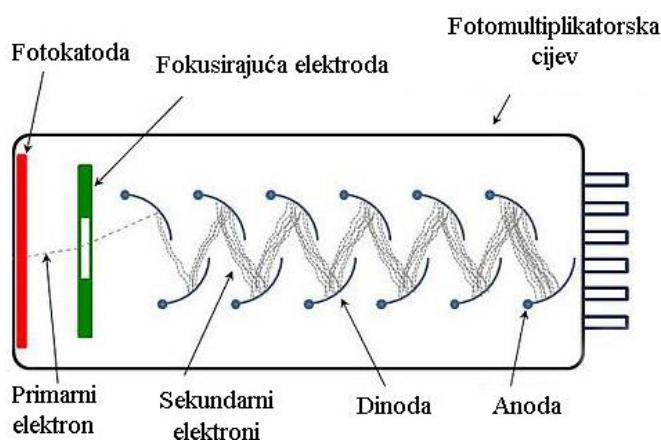
Ako se koriste na lokaciji sa snažnim magnetskim poljima koja bi mogla skrenuti elektrone, fotomultiplikatori moraju biti i magnetski oklopljeni, najčešće tankim slojem željeza. Ovaj oklop često se drži na potencijalu katode. Fotomultiplikatori kod kojih postoje velike udaljenosti između fotokatode i prve dinode izuzetno su osjetljivi na vanjska magnetska polja.

Neke tipične primjene fotomultiplikatora uključuju detekciju prekida zrake svjetlosti (tzv. "električno oko" koristi se primjerice kod otvaranja vrata garaža). U kombinaciji sa scintilatorom koriste se za detekciju ionizirajućeg zračenja, a u medicini npr. kod analize krvi

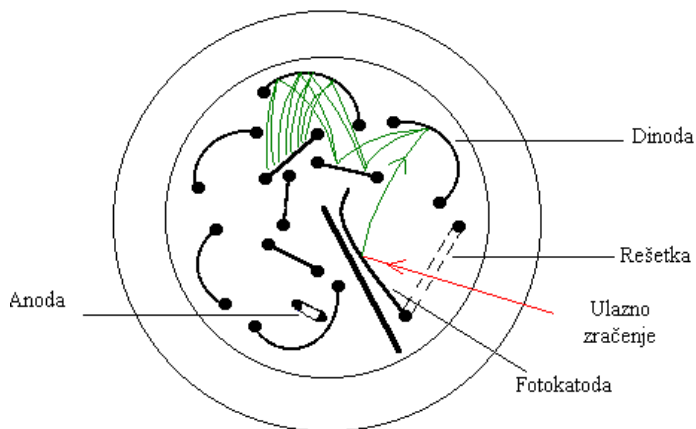
u kombinaciji s optičkim filterima. Naravno, nama je najbitnija primjena u spektrofotometrima.

4.1.2 Struktura i način rada fotomultiplikatora

Fotomultiplikatori koriste staklena vakuumirana kućišta, a tipične konstrukcije prikazane su na slikama 29a i 29b. Unutar kućišta nalazimo fotokatodu, više dinoda i anodu. Dolazeći fotoni udaraju u fotokatodu iz koje zatim izlaze elektroni procesom fotoelektričnog efekta. Ovi elektroni potom su usmjereni fokusirajućom elektrodom prema elektronskom multiplikatoru (sastavljenom od dinoda), gdje se elektroni umnožavaju procesom sekundarne emisije.



Slika 29a: Shematski prikaz tipičnog “end-on” fotomultiplikatora, preuzeto iz [20]

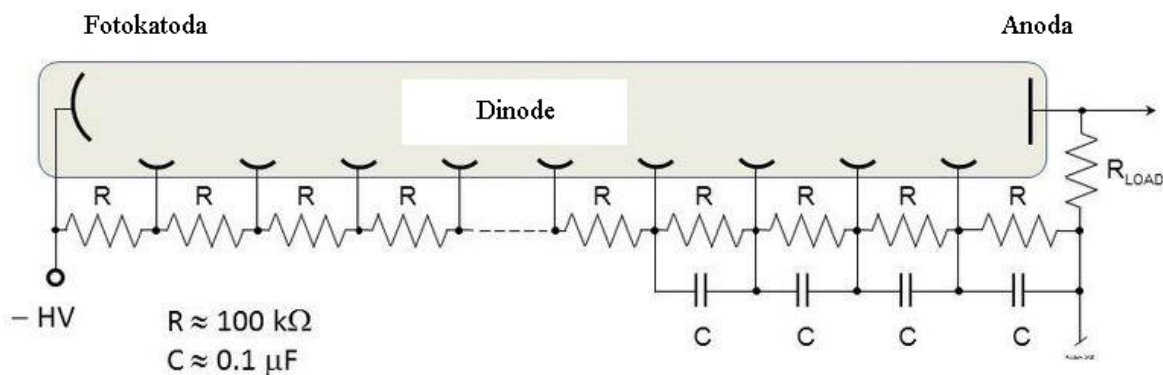


Slika 29b: Fotomultiplikator “kružnog” dizajna “side-on” koji smanjuje dimenzije, kao i put od katode do prve dinode (što smanjuje osjetljivost na vanjska magnetska polja), preuzeto iz

[21]

Elektronski multiplikator sastoji se od niza elektroda koje nazivamo dinodama. Svaka dinoda nalazi se na višem potencijalu od prethodne, za vrijednost reda veličine 100 Volta. Početni elektron izlazi iz fotokatode s energijom ulaznog fotona, što iznosi cca 3 eV za “plave” fotone. Malena grupa primarnih elektrona stvorena je dolaskom grupe početnih fotona. Primarni elektroni kreću se prema prvoj dinodi jer su ubrzani električnim poljem. Oni dolaze na dinodu s kinetičkom energijom reda veličine 100 eV. Nakon udaranja u prvu dinodu, emitira se još niskoenergetskih elektrona koji su potom ubrzani prema drugoj dinodi. Geometrija dinodnog lanca je takva da broj elektrona raste eksponencijalno na svakom koraku. Npr, ako se na svakoj dinodi za svaki dolazeći elektron proizvede pet novih elektrona te ako imamo dvanaest dinoda, onda na zadnjem koraku za svaki primarni elektron možemo očekivati $5^{12} \approx 10^8$ elektrona. Na zadnjem mjestu nalazi se anoda. Veliki broj elektrona koji dolazi na anodu znači jaki puls struje koji je lako detektirati, primjerice osciloskopom.

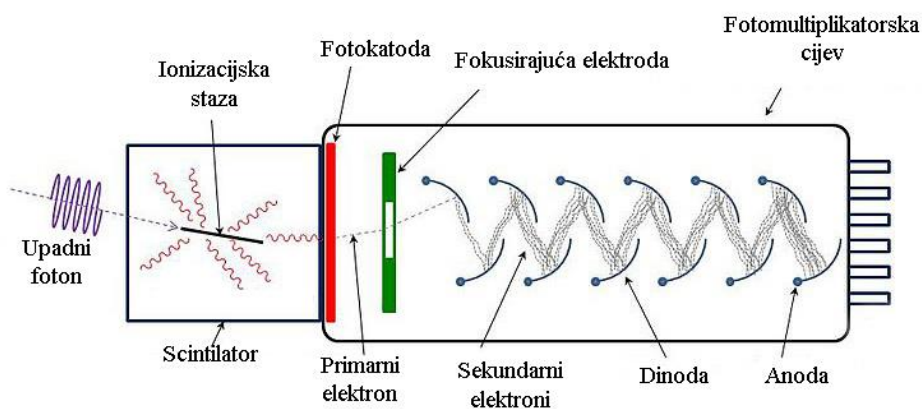
Distribucija napona koja je potrebna za seriju dinoda stvara se lančanim djeliteljem napona, kako je prikazano na slici 30. U konkretnom primjeru, fotokatoda se drži na negativnom visokom naponu reda veličine 1000 Volta, dok je anoda vrlo blizu potencijalu uzemljena. Kondenzatori koji su spojeni preko nekoliko posljednjih dinoda imaju ulogu rezervoara naboja i pomažu održavanju napona na dinodama dok se elektroni šire kroz cijev. Ovaj dizajn izričito je ilustrativan, a u praksi se koriste različita rješenja.



Slika 30: Lanac otpornika i kondenzatora koji služi za podjelu napona na dinodama, preuzeto sa [22]

U atomskoj i molekularnoj spektroskopiji na fotokatodu dolaze upadni fotoni vidljive svjetlosti. Međutim, u nuklearnoj i čestičnoj fizici fotoni ili čestice najčešće su znatno viših

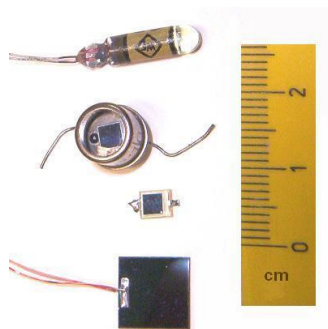
energija, dovoljno visokih da fotokatoda na njih ne može ispravno reagirati. Zbog toga se u nuklearnoj i čestičnoj fizici ispred fotokatore dodaje scintilator koji ima ulogu konverzije visokoenergetskih upadnih fotona u fotone vidljive svjetlosti. Konstrukcija fotomultiplikatora s dodanim scintilatorom prikazana je na slici 31.



Slika 31: Fotomultiplikator sa scintilatorom, preuzeto sa [20]

4.2 Fotodioda

Fotodioda je poluvodički uređaj koji pretvara svjetlost u električnu struju. Struja se generira kada fotodioda apsorbira fotone, a malena količina struje proizvodi se i kada ne postoji nikakvo prisutno svjetlo. Fotodiode mogu sadržavati optička vlakna i ugrađene leće te mogu imati manju ili veću površinu. Vrijeme odziva najčešće raste s površinom, a tipičan primjer izrazito velikih fotodioda su svima poznate solarne ćelije.



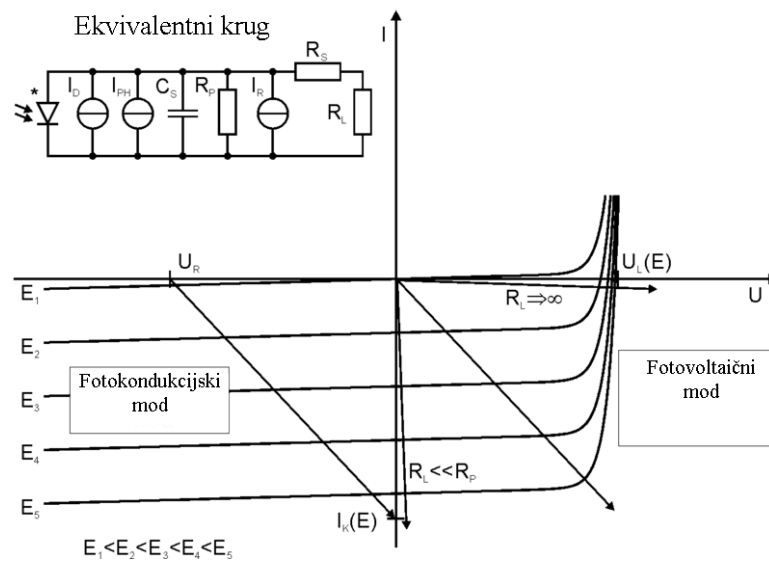
Slika 32: Nekoliko tipičnih fotodioda, preuzeto sa [24]

Konstruktivski su fotodiode uvelike slične klasičnim poluvodičkim diodama, s iznimkom da mogu imati ili otvorenu fotoosjetljivu površinu, ili ista površina može biti skrivena iza prozora ili optičkog vlakna. [20]

4.2.1 Princip rada fotodiode

Kada foton dovoljno visoke energije udari u diodu, on kreira elektron-šupljina par. Ovaj mehanizam također je poznat i kao unutrašnji fotoelektrični efekt. Ako se apsorpcija dogodi u području osiromašenja, nositelji naboja se ugrađenim električnim poljem odvede dalje. Šupljine se kreću prema anodi, a elektroni prema katodi, što znači stvaranje električne struje. Ukupna struja kroz fotodiodu jednaka je sumi ove novostvorene fotostruje, te tzv. “tamne struje” koja nastaje čak i u odsustvu svjetla. Očito je kako tamna struja mora biti što niža da bi osjetljivost fotodiode bila veća.

Jedan tip fotodiode je i fototranzistor koji je u principu običan tranzistor u kombinaciji s fotodiodom. Najčešće se radi o bipolarnom tranzistoru smještenom u prozirno kućište, tako da svjetlo može doći do fotoosjetljivog dijela. Kod njega se elektroni generirani u fotodiodi ubacuju u bazu tranzistora pa se proizvedena struja potom može pojačati. Fototranzistori imaju bolji odziv na uvjete s malo svjetla u odnosu na obične fotodiode, ali imaju i značajno duža vremena odziva.



Slika 33: I-V Graf tipične fotodiode, preuzeto sa [25]

4.2.2 Karakteristike fotodiode

Fotodiode možemo ocjenjivati po nekoliko parametara bitnih za rad: odziv (engl. *responsivity*), tamna struja, vrijeme odziva i snaga ekvivalentna šumu.

Spektralni odziv fotodiode omjer je generirane fotostruje u odnosu na snagu dolazećeg svjetla, a izražava se u amperima po wattu ($[A/W]$). Također, postoji i ovisnost o valnoj duljini dolazećeg svjetla koja se označava i kao kvantna efikasnost, tj. kao omjer broja fotogeneriranih nositelja naboja u odnosu na broj upadnih fotona, što je bezdimenzionalna veličina.

Druga karakteristika fotodiode je tamna struja, tj. struja generirana u fotodiodi u odsustvu svjetla. Tamna struja uključuje fotostruju generiranu pozadinskim zračenjem, kao i saturacijsku struju u poluvodiču. Tamna struja mora biti uzeta u obzir prilikom kalibriranja fotodiode, a također je izvor šuma kada se fotodiode koristi u sustavima optičke komunikacije.

Vrijeme odziva je treća bitna karakteristika fotodiode. Foton kojeg apsorbira poluvodič stvara par elektron-šupljina koji pod utjecajem električnog polja generira struju. Međutim, konačno trajanje ove struje poznato je kao tranzitno vrijeme. Ukupni naboj generiran na ovaj način jednak je e (a ne $2e$), a kombinacija otpora i kapaciteta fotodiode daje konstantno vrijeme odziva $\tau = RC$. Kada se koristi u sustavima optičke komunikacije, vrijeme odziva određuje koliko je podataka moguće prenijeti.

Četvrta karakteristika je minimalna potrebna optička snaga da bi se generirala fotostruja. Ova karakteristika određuje osjetljivost fotodiode jer govori o tome koliko energiju mora imati dolazeći foton da bi se struja uopće mogla stvoriti.

4.2.3 Primjene fotodiode

Fotodiode imaju sličnu primjenu kao i ostali fotodetektor, poput već spomenutih fotomultiplikatora ili CCD čipova. Mogu biti korištene za stvaranje izlazne struje ovisne o dolaznom osvjetljenju (primjerice za analogna mjerenja) ili za promjenu stanja strujnog kruga.

Fotodiode široko su korištene u kućnoj elektronici, npr. u *CD playerima*, detektorima dima te u prijemnicima infracrvenog zračenja koji su dio sveprisutnih daljinskih upravljača. U mnogim primjenama moguće je koristiti fotodiode isto kao i druge oblike fotodetektora.

Fotodiode se često kombiniraju s komponentom koja emitira svjetlo, najčešće LED diodom, da bi se detektiralo prisustvo mehaničke zapreke zrake svjetlosti.

Česta je i primjena fotodioda za precizna mjerenja intenziteta svjetlosti u znanosti i industriji, kao i u medicini. Primjerice, fotodiode se koriste u kombinaciji sa scintilatorima kao tomografski detektori.

PIN diode mnogo su brže i osjetljivije od klasičnih PN dioda pa se češće koriste u optičkoj komunikaciji. Primjena fotodioda u astronomiji, uređajima za gledanje u mraku i, nama najzanimljivije, u spektroskopiji, nešto je rjeđa. Glavni razlog za ovo je što fotodiode same po sebi nisu jako osjetljive na upadno svjetlo, iako ga mogu mjeriti vrlo precizno.

4.2.4 Usporedba fotodioda i fotomultiplikatora

Budući da se mogu koristiti za iste primjene, zanimljivo je usporediti fotodiode i fotomultiplikatore.

Prednosti fotodioda u usporedbi s fotomultiplikatorima su sljedeće: vrlo linearni izlaz struje kao funkcije upadnog svjetla, spektralni odziv od 190 nm do 1100 nm ako se koristi silicij (a s drugim materijalima moguće su i veće valne duljine), niska razina šuma, otpornost na mehaničke udarce, niska cijena, malene dimenzije i masa, dug vijek trajanja, nije potrebna visoka voltaža.

Nedostatci fotodioda u usporedbi s fotomultiplikatorima su sljedeći: malena površina, nema unutrašnjeg povećanja struje, znatno manja ukupna osjetljivost, brojanje fotona je moguće samo s posebno dizajniranim, najčešće hlađenim fotodiodama, dulje vrijeme odziva.

4.3 CCD senzori

4.3.1 Povijesni razvoj CCD-a

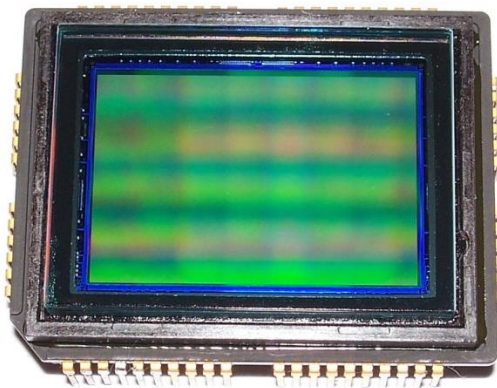
CCD čip (engl. *Charge-Coupled Device*) izumljen je 1969. godine u Bellovom laboratoriju, od strane Willarda Boylea i Georgea E. Smitha. Osnova njihovog dizajna bio je uređaj koji može prenositi naboj po površini poluvodiča, na način da ga prebacuje od jednog do drugog kondenzatora u kojem se naboj privremeno sprema. Koncept je u osnovi sličan principu rada

ranije razvijenog BBD (engl. *Bucket-Brigade Device*) čipa koji je razvijen u Philipsovom laboratoriju. [26]

U originalnom znanstvenom radu u kojem je opisan rad CCD-a, kao moguća primjena navedeno je korištenje CCD-a kao memorije, ali i kao uređaja za bilježenje slike. Prvi eksperimentalni prototip demonstrirao je princip rada CCD-a na redu blisko postavljenih metalnih kvadrata koji su se nalazili na oksidiziranoj silicijskoj podlozi.

Prvi funkcionalni CCD napravljen tehnologijom integriranih krugova bio je jednostavan 8-bitni registar. Ovaj uređaj imao je ulazne i izlazne strujne krugove, a mogao se koristiti kao uređaj za bilježenje slike – iako je bio linearan s rezolucijom od točno 8 piksela. Do 1971. godine u Bellovim laboratorijima uspjeli su razviti linearne (jednodimenzionalne) CCD detektore koji su se i u praksi mogli koristiti za bilježenje slike.

Nakon razvoja u Bellovim laboratorijima, mnoge velike tvrtke preuzele su razvoj CCD senzora. Tako je prvi digitalni fotoaparat razvijen 1975. godine u tada fotografskom gigantu Kodaku, a korišten je CCD senzor iz tvrtke Fairchild rezolucije 100*100 piksela. Krajem 1976. lansiran je KH-11 Kennan satelit koji je koristio CCD senzor rezolucije 800*800 piksela. Nakon ovoga razvoj CCD-a uvelike je preuzela tvrtka Sony, koja je i prva počela s masovnom proizvodnjom kamera temeljenih na CCD senzorima.



Slika 34: Tipičan moderni CCD senzor iz tvrtke Sony, preuzeto sa [27]

2009. godine Boyle i Smith dobili su Nobelovu nagradu za fiziku za svoj izum koncepta rada CCD-a. Danas se CCD senzori još uvijek koriste, iako su ih kod fotoaparata i video kamera gotovo u potpunosti zamijenili CMOS senzori o kojima će riječi biti nešto kasnije. Pomalo ironično, CCD senzori danas se koriste samo u najjeftinijim kompaktnim fotoaparatima i u najskupljim fotoaparatima srednjeg formata.

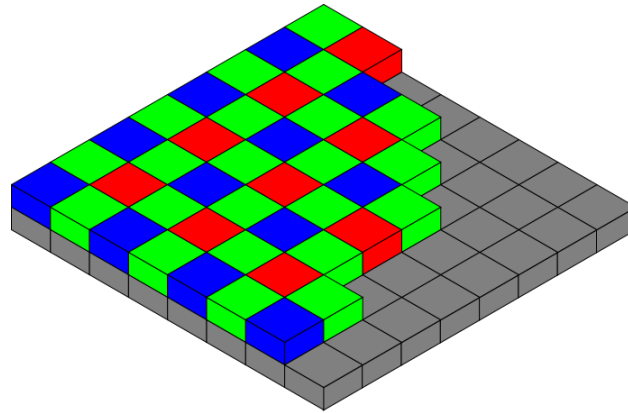
4.3.2 Princip rada CCD senzora

CCD senzor koji služi bilježenju slike može se podijeliti na fotoaktivni dio te transmisijski dio sastavljen od registara za očitavanje, što je zapravo ono što su Boyle i Smith izumili.

Slika se na senzor projicira lećom i pada na fotoaktivni dio sastavljen od mreže fotodioda iza kojih se nalaze kondenzatori. Što više svjetlosti padne na fotodiodu, to se više naboja akumulira u pratećem kondenzatoru. Nakon što je cijela mreža bila izložena svjetlosti (duljinu trajanja kontrolira zatvarač fotoaparata), kontrolni krug uzrokuje to da svaki kondenzator prebaci svoj sadržaj naboja svojem susjedu. Posljednji kondenzator u nizu prebacuje naboje u pojačalo koje ih konvertira u napon. Ponavljajući ovaj proces, kontrolni krug konvertira sadržaje čitave mreže u niz napona. U digitalnom fotoaparatu ili kameri ovi naponi se analiziraju i pohranjuju u memoriji.

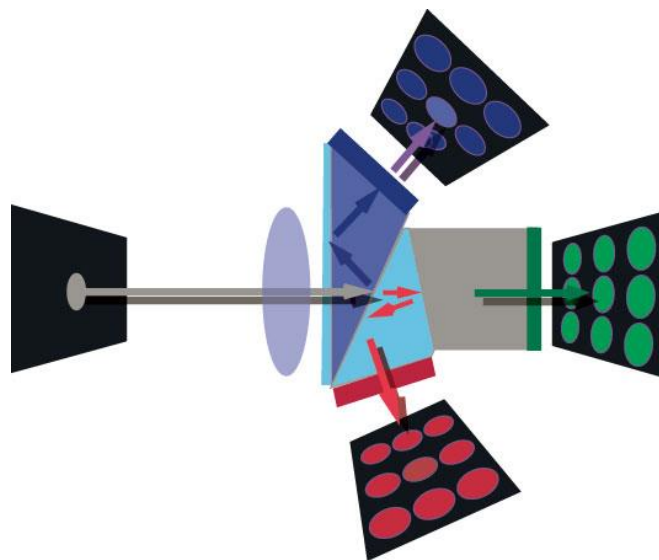
4.3.3 Stvaranje boje

Budući da CCD senzor bilježi samo podatak o broju elektrona (odnosno broju fotona) na pojedinom pikselu, logično je zapitati se kako na konačnoj slici dobivamo boje. Ovo se postiže stavljanjem tzv. Bayerovog filtera preko CCD senzora. Bayerov filter mreža je filtera koji omogućavaju prolaz samo crvenoj, zelenoj ili plavoj svjetlosti do samog senzora. Rezultat je da podatak o osvijetljenosti dobivamo na svakom pikselu, ali efektivna rezolucija je manja jer se podatak o boji svakog piksela mora aproksimirati koristeći podatke o svjetlini susjednih piksela do kojih je svjetlost došla kroz drukčije filtere. Razlog za korištenje dvostruko više zelenih filtera u odnosu na crvene i plave je taj što je ljudsko oko znatno osjetljivije na zelenu boju.



Slika 35: Bayerova mreža preko CCD senzora, preuzeto sa [28]

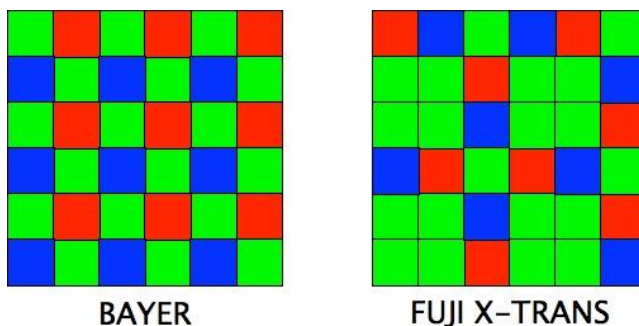
Alternativa Bayerovom konceptu su tri-CCD (3CCD) uređaji koji koriste prizmu za rastavljanje svjetla na tri komponente: crvenu, plavu i zelenu. Svaka komponenta svjetlosti tada pada na poseban CCD senzor koji je kalibriran da bilježi upravo tu boju. 3CCD senzori često se koriste u profesionalnim video kamerama, no ne i u fotoaparatom.



Slika 36: Princip rada 3CCD senzora, preuzeto sa [29]

Još jedna mana klasičnog Bayerovog dizajna je pojava tzv. Moire efekta. On se očituje kao pojava nepostojećih zakrivljenih linija na finim uzorcima poput teksture na tkaninama. Uzrok pojave je to što je uzorak koji se snima gušći od rezolucije senzora, a zbog ponavljajućeg uzorka senzora dolazi do neželjenih efekata. Kod klasičnih senzora ovo se rješava korištenjem dodatnog optičkog niskopropusnog filtera koji eliminira neželjeni Moire efekt, ali uzrokuje i gubitak rezolucije. Alternativno rješenje nedavno je razvila tvrtka Fuji koja umjesto klasičnog

Bayerovog uzorka koji se ponavlja u mrežama 2*2 piksela, koristi novi X-Trans uzorak koji se ponavlja u znatno većim mrežama od 6*6 piksela. Ovo eliminira potrebu za optičkim niskopropusnim filterom te povećava efektivnu rezoluciju, ali otežava proces dekodiranja slike programima za obradu.



Slika 37: Usporedba klasičnog Bayerovog sa Fujijevim X-Trans filterom, preuzeto sa [30]

4.4 CMOS senzori

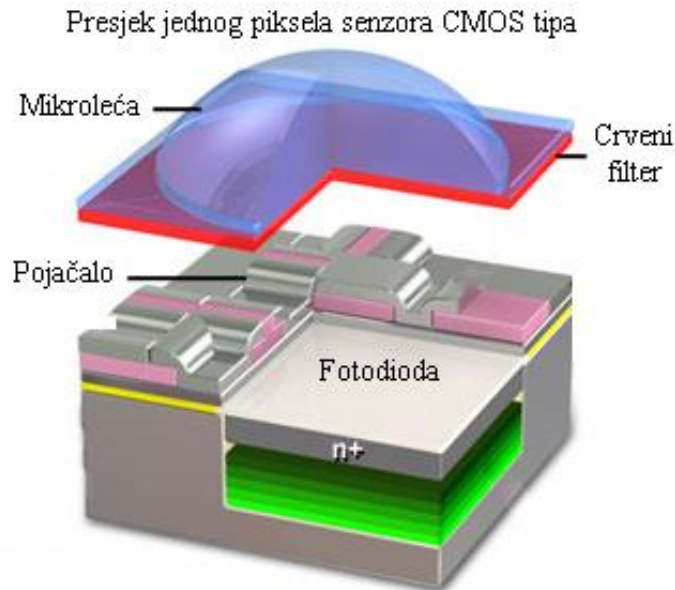
CMOS senzori su se u posljednjih nekoliko godina pojavili kao bolja alternativa CCD sensorima za većinu primjena, a temeljeni su na CMOS (engl. *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) tehnologiji integriranih krugova. Glavna razlika u odnosu na CCD senzore je što kod CMOS tipa svaki piksel sadrži fotodetektor s aktivnim pojačalom.

4.4.1 Povijesni razvoj CMOS senzora

Senzore za detekciju slike s pojačalima unutar piksela opisao je još Noble 1968. godine. MOS tranzistori tada su imali problem promjene varijabli tijekom vremena pa su u praktičnoj primjeni prevladali paralelno razvijeni CCD senzori.

Do kasnih 80-ih i ranih 90-ih godina 20. stoljeća CMOS proces bio je usavršen i stabiliziran te je postao osnovni proces za izradu gotovo svih mikroprocesora. S druge strane, u svijetu senzora, CCD senzori bili su znatno bolje razvijeni te su u masovnoj proizvodnji počeli mijenjati analogni film.

Jači razvoj CMOS senzora počeo je sredinom 1990-ih godina kada su razvijeni prvi funkcionalni prototipovi koji su unatoč primitivnom dizajnu imali dobre performanse s količinom šuma te brzinom čitanja podataka sa senzora.



Slika 38: Presjek tipičnog piksela CMOS senzora, preuzeto sa [31]

U 21. stoljeću CMOS senzori gotovo su u potpunosti zamijenili CCD senzore pa ih danas koriste svi DSLR (engl. *Digital Single Lens Reflex*) fotoaparati, kao i napredniji kompaktni fotoaparati. Jedina iznimka ostali su najjeftiniji zastarjeli fotoaparati i najskuplji srednjeformatni fotoaparati. Nedavno je razvijen i prvi srednjeformatni CMOS senzor koji proizvodi Sony, a u svojim modelima koriste ga trenutno svi proizvođači srednjeformatnih fotoaparata.

4.4.2 Prednosti i nedostaci CMOS senzora u odnosu na CCD senzore

CMOS senzori u praksi su prevladali nad sensorima CCD tipa najviše zbog toga što imaju bolji odnos signal/šum. Naime, kod tipičnih fotoaparata može se mijenjati osjetljivost senzora, što u praksi znači mijenjanje pojačanja signala koji dolazi iz senzora. Što se signal više pojačava, to više dolazi do lažnih očitavanja, a na fotografijama se to očituje kao pojava neželjenog digitalnog šuma. Međutim, pojačavanje signala često je vrlo poželjno jer omogućava kraća vremena izloženosti senzora svjetlu, kao i manji potreban otvor objektiva. Alternativno, uz fiksno vrijeme izloženosti svjetlu (brzina zatvarača) te fiksni otvor objektiva (blenda), veća osjetljivost senzora omogućava fotografiranje u uvjetima s manje svjetla. Ovaj problem rješava se i većim dimenzijama samog senzora zbog čega na njega pada više svjetla, ali to znači i veću cijenu. Zbog ovoga je teško uočiti razliku između dvije fotografije snimljene

fotoaparatom vrlo različite cijene u uvjetima s jako puno svjetla (npr. vani usred dana), ali je vrlo lako uočiti razlike ako su fotografije snimljene u uvjetima s malo svjetla.

CCD i CMOS senzori također imaju niz drugih prednosti i mana. Npr, kod CCD senzora u slučaju dolaska previše svjetla na senzor u jednoj točki elektroni mogu početi prelaziti na susjedne piksele koji se nalaze ispod onih na kojima bi se trebali zadržati, što znači pojavu svijetlih crta na fotografiji na kojoj se nalazi jak izvor svjetla poput Sunca.

CMOS senzori s druge strane najčešće sliku čitaju red po red, pri čemu čitanja međusobno kasne pa može doći do pojave efekta tzv. “kotrljajućeg zatvarača” (engl. *rolling shutter*). Ovo u praksi znači da će objekti koji se tijekom snimanja pomiču biti krivo prikazani jer će neki njihovi dijelovi završiti na slici nakon drugih. Iz tog će razloga na video snimci napravljenom tipičnim fotoaparatom sa CMOS senzorom vlak koji se pomiče izgledati kao da je nagnut prema naprijed, a ravne elise helikoptera izgledat će zakrivljeno.

Još neke tipične karakteristike CCD i CMOS senzora prikazane su u tablici:

Usporedba CCD i CMOS senzora		
Karakteristika	CCD senzor	CMOS senzor
Ugrađeno pojačalo	Za po jedan red piksela	Za svaki piksel
Brzina pohrane zapisa	-	+
Broj snimljenih slika u sekundi	-	+
Cijena proizvodnje	+	-
Odnos signal/šum	-	+
Potrošnja električne energije	-	+
Primjena u kamerama za video nadzor	+	-
Primjena u fotoaparatom i video kamerama	-	+
Kvaliteta slike	-	+

Tablica 1: usporedba karakteristika tipičnih senzora CCD i CMOS tipa

5 Izrada priručnog spektrometra

Spektrometar ne mora biti kompliciran uređaj za izradu, već ga je moguće sastaviti na vrlo jednostavan način. Zbog toga može biti lako primijenjen u školskoj nastavi, gdje ga unutar jednog školskog sata učenici sami mogu izraditi. Prikazat ćemo jedan takav model spektrometra vrlo jednostavne izrade.

Kućište spektrometra može se izraditi od raznih lako dostupnih materijala, a pukotina se može napraviti običnim skalpelom.

Međutim, detektor slike redovito je nešto kompliciraniji elektronski uređaj. Nasreću, najbolji spektrometri koriste CCD detektore koji su vrlo slični ili praktički isti kao i oni koji se koriste u fotoaparatom. Danas svaki novi pametni telefon sadrži barem jedan fotoaparat koji koristi sasvim solidan senzor CCD ili CMOS tipa visoke rezolucije. Prema tome, logično je pretpostaviti da se svaki fotoaparat ili uređaj poput mobitela s ugrađenim fotoaparatom može koristiti kao detektor u spektrometru.

Jedini “komplicirani” dio spektrometra ostaje difrakcijska rešetka. Difrakcijska rešetka trebala bi biti niz pukotina koje su vrlo blisko međusobno postavljene. Srećom, tipični CD ili DVD mediji u prozirnomoj sloju sadrže točno takvu rešetku. Idealna rešetka imala bi potpuno ravne pukotine, a kod CD i DVD medija one su zakrivljene, ali to u praksi ne predstavlja veliki problem.

Na internetu postoji niz različitih primjera koji opisuju laku i jeftinu izradu priručnog kućnog spektrometra koji kao detektor koristi fotoaparat ili mobitel. Uz različite upute za izradu može se pronaći i potpuno besplatni softverski paket za analizu dobivenih spektara, kao i relativno velika baza podataka koja uključuje različite spektre koje korisnici sami dodaju.

Jedan tipičan primjer takvog spektrometra kakav se može naručiti u *kit* izdanju s interneta prikazan je na slici 39 [32]. Ovakav spektrometar može otprilike pokriti područje vidljive svjetlosti (cca 400 – 900 nm), ima spektralnu rezoluciju između 5 i 10 nm, a ukupna cijena izrade manja od otprilike 100 kn čini ga prikladnim za izradu u školi.

Na istoj web lokaciji postoje i upute za izradu spektrometra kod kuće [32]. Potrebni dijelovi su:

- crni deblji papir
- DVD-R medij
- skalpel, škare, ljepljiva traka

Jednostavne upute objašnjavaju izradu spektrometra, a za početak potrebno je precizno izrezati crni papir prema pripremljenom uzorku. Spektrometar u izradi nakon završenog rezanja papirnog kućišta prikazan je na slici 40.

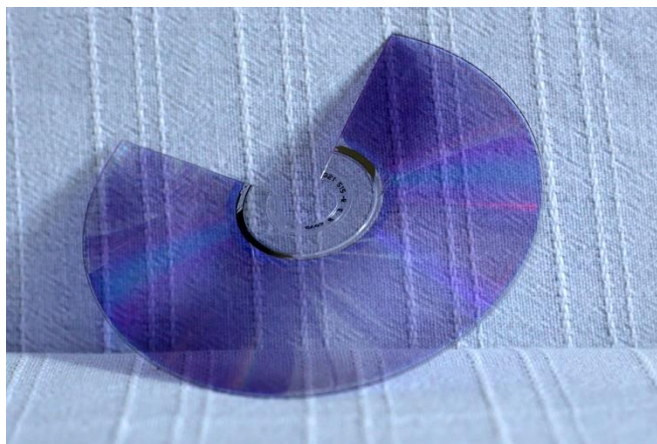


Slika 39: Tipičan pametni telefon s dodanim spektrometrom kućne izrade, preuzeto sa [32]



Slika 40: Kućni spektrometar u fazi izrade

Nakon rezanja papira potrebno je izrezati i rupe za optičku pukotinu te otvor na koji se montira difrakcijska rešetka dobivena iz DVD medija. Konstrukcija rešetke pokazala se pomalo problematičnom. Naime, DVD medij lako se razdvaja na dva dijela od kojih donji, prozirni, treba poslužiti kao difrakcijska rešetka. Međutim, kod dva korištena DVD medija, na oba je na prozirnog sloju ostao solidan i neravnomjerno raspoređen uzorak ljubičaste boje korištene pri proizvodnji. Nije poznato kojom metodom bi se ova boja mogla jednostavno ukloniti. Ipak, moguće je izabrati dio DVD medija na kojem je količina boje najmanja te pažljivo izrezati kvadratni dio koji će dimenzijama biti prikladan za lijepljenje na papirnati spektrometar.



Slika 41: Ostatak ljubičaste boje na DVD mediju

Izgled spektrometra nakon sastavljanja prikazan je na slikama 42 i 43.

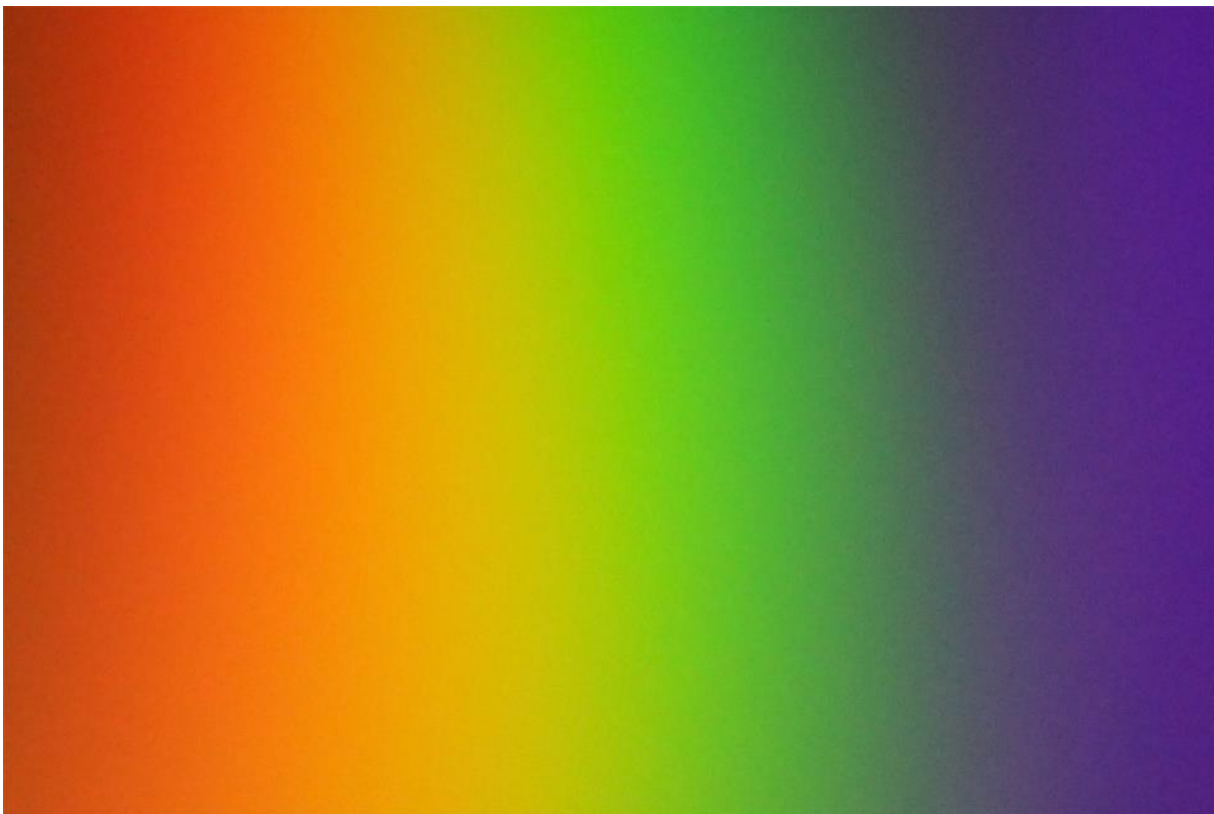


Slika 42: Spektrometar nakon sastavljanja - prednja strana



Slika 43: Spektrometar nakon sastavljanja – stražnja strana

Dobivanje spektra iz ovako sastavljenog spektrometra nije se pokazalo lakim i uspješnim kako je prikazano na web stranici s uputama za izradu. Naime, uz korištenje kamere na mobitelu (Apple iPhone 4) bilo je gotovo nemoguće dobiti dobro vidljiv spektar koji bi se kasnije mogao analizirati. Prihvatljiv spektar dobiven je tek korištenjem profesionalnog fotoaparata (Canon EOS 6D), i to na postavkama vremena ekspozicije 1/10 sekundi, blende f/2 i ISO osjetljivosti 6400. Ovakve postavke znače da na senzor fotoaparata upada otprilike 1000 puta više svjetlosti u odnosu na svjetlost koja bi na senzor pala da se koriste postavke koje osiguravaju ispravno eksponiranu sliku, primjerice u vanjskim uvjetima za sunčanog dana. Slične postavke trenutno nije ni približno moguće postići fotoaparatom ugrađenim u običan mobitel. S takvim postavkama fotoaparata te uz naknadnu obradu na računalu, na slici 44 prikazan je spektar obične kućne LED žarulje. LED žarulja odabrana je zbog mogućnosti primjećivanja tamnih pruga u spektru, što se u ovom slučaju nije dogodilo.



Slika 44: Spektar LED izvora.

Unatoč relativno lošem rezultatu, tj. nedostatku spektra koji se može lako analizirati, možemo zaključiti kako izrada ovakvog spektrometra ipak može biti jednostavan i primjenljiv projekt u školskoj nastavi fizike. Uz vodstvo nastavnika, spektrometar se može izraditi i testirati unutar jednog školskog sata. Korišteni materijali cjenovno su vrlo pristupačni, štoviše u mnogim školama se vjerojatno nalaze u postojećem inventaru. Čak i ako nije moguće postići dobre mjerljive rezultate, već dobivanje i bilježenje bilo kakvog spektra zanimljiv je pokus za školsku nastavu. Sudeći po dobivenim rezultatima, ovakav spektrometar nije moguće koristiti za detaljnu analizu spektara, ali može se koristiti za njihovo demonstriranje. Budući da bi se ovakvi spektrometri u razrednoj nastavi mogli izrađivati u grupama, kvaliteta između različitih spektrometara bi vjerojatno jako varirala. Zbog toga, s brojem napravljenih spektrometara raste mogućnost da nastanu i neki koji daju znatno bolje rezultate od ovdje prikazanog, a takvi bi se mogli zadržati i koristiti kao primjer idućim generacijama.

6 Zaključak

Svojstvo staklene prizme da bijelu svjetlost može rastaviti na spektar boja bilo je poznato još i Rimljanima. Trebalo je proći gotovo 2000 godina (17. stoljeće) da bi Isaac Newton utvrdio kako prizma zapravo ne mijenja svojstva bijele svjetlosti, nego je samo rastavlja na njene sastavne dijelove. Međutim, ni Newtonu, a još manje Rimljanima, vjerojatno nije bilo zamislivo koliko će dalekosežne biti posljedice tih otkrića.

Spektrometre danas bez problema možemo koristiti za primjene koje kreću od ocjene kvalitete obične kućne LED žarulje, a završavaju na analizi sastava udaljenih zvijezda. Moderni spektrometri to čine lakšim nego ikad. Spektrometar USB tipa kakav smo opisali i koristili u trećem poglavlju nema pomične dijelove te ne zahtijeva nikakvo namještanje nakon početne kalibracije, nego “jednostavno radi”. U petom poglavlju otišli smo još dalje te pokazali kako se relativno funkcionalan spektrometar danas bez problema može konstruirati čak i sklopu školske nastave od strane učenika, i to unutar jednog školskog sata.

Ovakav napredak uvelike je uz razvoj konstrukcije spektrometara omogućio i razvoj modernih detektora CCD tipa. Idući logičan korak je uvođenje CMOS detektora koji su znatno osjetljiviji na ulazno svjetlo. Ubrzani razvoj CMOS tehnologije u posljednjih nekoliko godina uvjetovalo je brzorastuće tržište fotoaparata i video kamera, a rezultati tog razvoja su zapanjujući. U vrijeme korištenja analognih fotoaparata te u početno vrijeme korištenja digitalnih (sve do prije desetak godina), filmovi i senzori nisu se mogli efikasno koristiti iznad ISO vrijednosti 800 jer bi šum postao preizražen. Početna vrijednost je ISO 100, a ISO 800 znači da je senzor (ili film) osam puta osjetljiviji na upadno svjetlo nego na osnovnoj vrijednosti. Danas postoje fotoaparati poput Sonyjevog A7S koji bez problema mogu snimati fotografije ili video zapis na vrijednosti ISO 409600, dakle na vrijednosti na kojoj je senzor preko 400 puta osjetljiviji na upadno svjetlo, nego na osnovnoj vrijednosti. U praksi ovo znači da je moguće snimati fotografije ili video zapis koristeći primjerice samo svjetlo mjesečine, a integracija ove tehnologije u spektrometre mogla bi značiti precizniju i lakšu spektrometrijsku analizu nego ikada do sada.

7 Literatura

- [1] Electromagnetic Waves,
http://www.srh.noaa.gov/jetstream/remote/remote_intro.htm, 15.6.2015.
- [2] Young, Hugh; Freedman, Roger; Sears, Francis; Zemansky, Mark. University Physics, Pearson Education, 2002.
- [3] Brković, Nada; Pećina, Planinka. Fizika u 24 lekcije, Element d.o.o., 2010.
- [4] Physics of the Universe, www.physicsoftheuniverse.com, 16.6.2015.
- [5] Džanić, Nenad; Begović, Mirza. Spektroskopija – Interakcije zračenja sa materijom, seminarski rad, Prirodoslovno - Matematički fakultet univerziteta u Tuzli, 2013.
- [6] Kemijski rječnik,
<http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=zra%C4%8Denje+crnog+tijela>, 17.6.2015.
- [7] Atoms – Spectra, <http://cronodon.com/Atomic/AtomTech3.html>, 17.6.2015.
- [8] Bohr, Niels. On the Constitution of Atoms and Molecules, Philos. Mag. 26, 1913. <http://web.ihep.su/dbserv/compas/src/bohr13/eng.pdf>, 15.6.2015.
- [9] Garrison, J.C., Chiao, R.Y. Quantum Optics, Oxford University Press, Oxford UK, 2008.
- [10] Wikipedia, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Spektroskopija>, 18.6.2015.
- [11] Demtröder W. Laser Spectroscopy, 3rd Ed., Springer, 2003.
- [12] Spectrographs,
<http://www.atnf.csiro.au/outreach/education/senior/astrophysics/spectrographs.html>, 18.6.2015.
- [13] Kirchoff Gustav, Bunsen Robert : Chemical Analysis by Observation of Spectra, Annalen der Physik und der Chemie (Poggendorff), Vol. 110 (1860), pp. 161-189, 1860.
- [14] Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Pellin%E2%80%93Broca_prism, 18.6.2015.

- [15] Zissis J. George : Dispersive Prisms and Gratings,
http://www.photonics.intec.ugent.be/education/IVPV/res_handbook/v2ch05.pdf,
 15.6.2015.
- [16] Wikimedia,
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spectrometer_schematic.gif, 18.6.2015.
- [17] Monochromators,
<http://www.shimadzu.com/an/uv/support/fundamentals/monochromators.html>,
 18.6.2015.
- [18] RedTideGuide manual, <http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/USB-650-Red-Tide-Installation-and-Operation-Instructions.pdf>, 19.6.2015.
- [19] Engstrom, Ralph W., Photomultiplier Handbook, RCA/Burle (1980),
http://psec.uchicago.edu/links/Photomultiplier_Handbook.pdf, 19.6.2015.
- [20] Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Photomultiplier>, 19.6.2015.
- [21] UV-Vis absorption spectroscopy,
<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab3.htm>, 20.6.2015.
- [22] Wikiwand, <http://www.wikiwand.com/en/Photomultiplier>, 20.6.2015.
- [23] Hyperphysics, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Electronic/photdet.html>, 20.6.2015.
- [24] Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Photodiode>, 20.6.2015.
- [25] Wikimedia,
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photodiode_operation.png, 21.6.2015.
- [26] Teledynedalsa, <https://www.teledynedalsa.com/imaging/knowledge-center/appnotes/ccd-vs-cmos/>, 22.6.2015.
- [27] Wikipedia, https://en.wiki2.org/wiki/Charge-coupled_device, 22.6.2015.
- [28] Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Bayer_filter, 22.6.2015.
- [29] Adept, http://www.adept.net.au/news/newsletter/201203-mar/article_3ccd_colour.shtml, 22.6.2015.
- [30] GRP, <http://grp.ph/x-trans-color-filter-array/>, 22.6.2015.
- [31] Olympus, <http://www.olympusmicro.com/primer/digitalimaging/cmosimagesensors.html>, 23.6.2015.
- [32] Public Lab, <http://publiclab.org/wiki/foldable-spec>, 23.6.2015.