

## ניסוי ספקטרוסקופיית ראמאן. מעבדה מתקדמת בכימיה פיזיקלית ב'

### תקציר:

בניסוי תוצג שיטת מדידה אופטית המבוססת על אינטרקציית קרני אור עם רמות אנרגיה וויברציוניות של חומר בתהליך שנקרא פיזור ראמאן. במהלך הניסוי ילמדו הסטודנטים את העקרונות התאורטיים של השיטה ויכירו לעומק את המערכת הניסיונית הבנויה ממיקרוסקופ, מקור לייזר, ספקטרוגרף וגלאים רגישים. הסטודנטים יאפיינו באמצעות המערכת חמרים שונים ביניהם שכבות אטומית בודדת של גרפן וננו-צינוריות פחמן. בנוסף הסטודנטים ינטרו טמפרטורה בהתקנים אלקטרוניים תוך מדידת איכלוס רמות האנרגיה. המעבדה תקנה כלים חשובים למחקר ולתעשייה בתחום האופטיקה.

### ספקטרוסקופיית ראמאן:

כאשר אור מונוכרומטי בעל מספר גל  $\tilde{\nu}_i$  עובר בתווך, חלקו הגדול מתפזר כמעט ללא כל שינוי, תופעה שמכונה פיזור ריילי (Rayleigh scattering), על שם הלורד Rayleigh שהסביר ב-1871 את התופעה לראשונה במונחים של הפיסיקה הקלאסית<sup>1</sup>. ניתוח הספקטרום של האור המפוזר, מעלה כי לאור שהתפזר ללא שינוי משמעותי, התווספה כמות קטנה מאוד של אור בעל מספרי גל מן הצורה  $\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_i \pm \tilde{\nu}_m$ , כאשר  $\tilde{\nu}_m$  תואם את המעברים בין הרמות האנרגטיות של המולקולות בתווך. סוג כזה של פיזור נקרא פיזור ראמאן (Raman scattering) על שם המדען ההודי Raman, שגילה את האפקט<sup>2</sup> בשנת 1928 (וזכה על כך בפרס נובל בפיסיקה לשנת 1930). כחמש שנים לפני כן, נובאה התופעה הזאת על בסיס תיאורטי<sup>3</sup> על ידי Smekal.

פיזור ריילי נובע מן האינטראקציות האלסטיות (אינטראקציות בהן כמעט ואין מעבר אנרגיה) בין הפוטונים לבין המולקולות, ולכן נקרא פיזור ריילי גם הפיזור האלסטי (elastic scattering). יש לציין כי פיזור ריילי נצפה תמיד כאשר נצפה פיזור ראמאן, ויש לכך גם יתרון מעשי, היות וכך מתאפשר לראות באופן ישיר את  $\tilde{\nu}_i$ , שביחס אליו נחשב את  $\tilde{\nu}_m$  (אותם אנו מחפשים) מתוך  $\tilde{\nu}'$ , אותו אנו מודדים בספקטרוסקופיה. החיסרון בנוכחותו של פיזור ריילי יחד עם פיזור ראמאן טמון בכך כי זה מפריע לצפות בפיקים המתארים את התנודות המולקולריות בתדירויות נמוכות, ומגבילה בכך את היישומים של ספקטרוסקופיית ראמאן.

לעומתו של פיזור ריילי, בעת פיזור ראמאן מתרחש מעבר של אנרגיה בין הפוטון לבין המולקולה, ולכן מדובר בפיזור לא-אלסטי (inelastic scattering). הפוטון יכול למסור קוונטום של אנרגיה למולקולה של התווך (ואז נקבל פיזור בעל אנרגיה נמוכה יותר  $\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_m$ ), או לקבל אותו ממנה (אז נקבל אור באנרגיה גבוהה יותר  $\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_i + \tilde{\nu}_m$ ). כאשר הפוטון מקבל אנרגיה בעת האינטראקציה שלו עם המולקולה, זה סימן כי המולקולה הייתה מלכתחילה במצב מעורר (ובעקבות האינטראקציה חזרה למצב היסוד). היות ובטמפרטורת החדר קיימת רק כמות קטנה ביותר של מולקולות המאכלסות רמות מעוררות, התופעה של פיזור האור בעל אנרגיה גבוהה יותר

מזאת של האור הפוגע חלשה יחסית. כתוצאה מכך, יהיו קווי הספקטרום המתארים את המצב בו יש איבוד אנרגיה על ידי הפוטון, המכונים קווי סטוקס (Stokes lines), חזקים משמעותית מן הקווים המתארים את קבלת האנרגיה על ידי הפוטון, המכונים קווי אנטי-סטוקס (anti-Stokes lines).

ניתן לתאר את אפקט ראמאן בשיטה סמי-קלאסית בדרך הבאה. ניקח את השדה האלקטרומגנטי  $\vec{E}$ , שמתאר לנו את הקרינה בעלת תדר  $\omega_i$  הפוגעת בתווך:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_i t \quad (1)$$

שדה זה יגרום למומנט דיפול מושרה  $\vec{\mu}$  במולקולה של התווך:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos \omega_i t \quad (2)$$

כאשר  $\alpha$  מתאר את הפולריזיביליות (polarizability) של המולקולה. ממשוואה (2) אנו רואים כי הדיפול פועם בתדר  $\omega_i$ , ולכן תיפלט ממנו קרינה באותו התדר, קרי, המשוואה תתאר לנו את פיזור ריילי. אבל, במידה והמולקולה המוקרנת תהיה בעלת ויברציה בתדר  $\omega_v$ , ייווצר שינוי מחזורי בפולריזיביליות של אותה המולקולה:

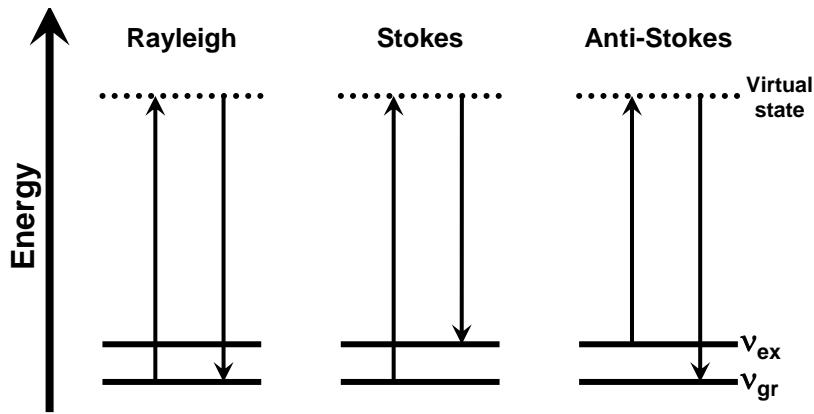
$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_v \cos \omega_v t \quad (3)$$

כאשר  $\alpha_0$  מתאר את הפולריזיביליות "הסטטית" של המולקולה המוקרנת, אשר מביאה לפיזור ריילי.

מתוך (2) עם התיקון של (3) נובע כי ניתן לכתוב כעת את המשוואה עבור מומנט הדיפול של המולקולה בצורה הבאה:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= (\alpha_0 + \alpha_v \cos \omega_v t) \vec{E}_0 \cos \omega_i t = \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_i t + \alpha_v \vec{E}_0 \cos \omega_i t \cos \omega_v t = \\ &= \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_i t}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_v \vec{E}_0 \cos(\omega_i + \omega_v) t}_{\text{anti-Stokes}} + \underbrace{\frac{1}{2} \alpha_v \vec{E}_0 \cos(\omega_i - \omega_v) t}_{\text{Stokes}} \end{aligned} \quad (4)$$

מתוך משוואה (4) ניתן לראות בנקל כי מדובר בדיפול אשר פולט קרינה בשלושה תדרים, המתוארים על ידי שלושת האיברים של משוואה: פיזור ריילי מתואר על ידי  $\alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_i t$ , פיזור ראמאן באנרגיה נמוכה יותר (סטוקס) על ידי  $\frac{1}{2} \alpha_v \vec{E}_0 \cos(\omega_i - \omega_v) t$ , ופיזור ראמאן באנרגיה גבוהה יותר (אנטי-סטוקס) על ידי  $\frac{1}{2} \alpha_v \vec{E}_0 \cos(\omega_i + \omega_v) t$ . בנוסף, ניתן לראות מכאן כי במידה ואופן הוויברציה איננו משנה את הפולריזיביליות של המולקולה ( $\alpha_v = 0$ ) פיזור ראמאן לא יופיע כלל. את הפיתוח המפורט יותר ניתן לראות בספרו של Long הדרן בספקטרוסקופיה ראמאן<sup>4</sup>.



איור 2.1 תיאור התהליך פיזור ריילי ופיזור ראמאן

איור 2.1 מדגים את שלושת תהליכי הפיזור המתרחשים. המולקולה שבה הקרינה פוגעת עוברת למצב אלקטרוני "וירטואלי" מעורר, ונמצאת בו זמן קצר בלבד. לאחר מכן המולקולה חוזרת למצב היסוד (האלקטרוני), וכאן קיימות שלוש אפשרויות למה שיתרחש. במרבית המקרים, תחזור המולקולה למצב הקודם שלה, דבר שיביא לפליטת פוטון באורך גל זהה לזה של האור הפוגע (פיזור ריילי). אפשרות נוספת היא שהמולקולה תגיע למצב ויברציוני מעורר, ובמידה כזאת ייפלט פוטון בעל אנרגיה פחותה (קווי סטוקס). ובמידה והמולקולה הייתה מלכתחילה במצב ויברציוני מעורר, היא יכולה לסיים במצב יסוד ויברציוני (מצב אנרגטי נמוך יותר מן המצב ההתחלתי), וכתוצאה מכך ייפלט פוטון בעל אנרגיה גבוהה יותר (קווי אנטי-סטוקס).

אמנם פיזור ראמאן התגלה ונחקר במחצית הראשונה של המאה ה-20, בשלב הראשון לא התפתחה הטכנולוגיה באופן משמעותי. רק הופעתו של הלייזר, מקור קרינה מונוכרומטית בעוצמה גבוהה, ושיפורים משמעותיים בטכנולוגיות הגילוי של קרינה נתנו דחיפה משמעותית לשיטה זאת, וספקטרוסקופית ראמאן הפכה לכלי זמין מאוד למחקר ספקטרוסקופי, כמו ספקטרוסקופית הבליעה בתחום האינפרא-אדום (ספקטרום IR). בשלב זה גדל משמעותית מספר המאמרים בנושא, אך המגבלה העיקרית של ספקטרוסקופית ראמאן נשארה העוצמה הנמוכה של האות, הנובעת מחתך הפעולה הקטן מאוד של תהליך ראמאן. חתך הפעולה של הפיזור הלא-אלסטי הוא מסדר גודל של כ-  $10^{-29}$ - $10^{-31}$   $\text{cm}^2/\text{molecule}$ , קטן יחסית לחתך הפעולה של פלואורסנציה (עד כ-  $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{molecule}$ )<sup>5</sup>, או זה של הפיזור האלסטי (מסדר גודל של  $10^{-25}$ - $10^{-27}$   $\text{cm}^2/\text{molecule}$ )<sup>6</sup>. התוצאה של היחס בין חתך הפעולה של פיזור ראמאן לזה של פיזור ריילי, היא שהאות של פיזור ראמאן ויברציוני יהווה רק כ- 0.1% מכלל האור המפוזר (תופעה שבאה לידי ביטוי ביחס האות לרעש).

## תיאור קוונטי:

The selection rules for Raman scattering is turn out to depend not only on the electric dipole moment (E), but on the matrix elements of the molecular polarizability.

The physical displacement  $dQ$  of the atoms about their equilibrium position due to the particular vibration mode may be expressed as

$$dQ = Q_0 \cos(\omega_v t) \quad (5)$$

where  $Q_0$  is the maximum displacement about the equilibrium position.

The displacements are typically small and there amplitude is around 10% of the bond length. For such small displacements, the polarizability may be approximated by a Taylor series expansion:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} (Q - Q_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} (Q - Q_0)^2 \quad (6)$$

Were  $\alpha_0$  is the polarizability of the molecular mode at equilibrium.

For the 1<sup>st</sup> order approximation of the polarizability Taylor series the vibration transition integral is:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\nu'} | \alpha | \Psi_{\nu} \rangle &= \langle \Psi_{\nu'} | \alpha_0 | \Psi_{\nu} \rangle + \left\langle \Psi_{\nu'} \left| \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_{(Q=0)} * Q \right| \Psi_{\nu} \rangle \\ &= \alpha_0 \langle \Psi_{\nu'} | \Psi_{\nu} \rangle + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \langle \Psi_{\nu'} | Q | \Psi_{\nu} \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

The 1<sup>st</sup> expression  $\alpha_0 \langle \Psi_{\nu'} | \Psi_{\nu} \rangle$ , is non zero only when,  $\nu' = \nu$ , which is Rayleigh scattering. From the second expression the Raman selection rules can be seen:

The condition,  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0$ , means that the polerezabilty changes as a result of the vibration.

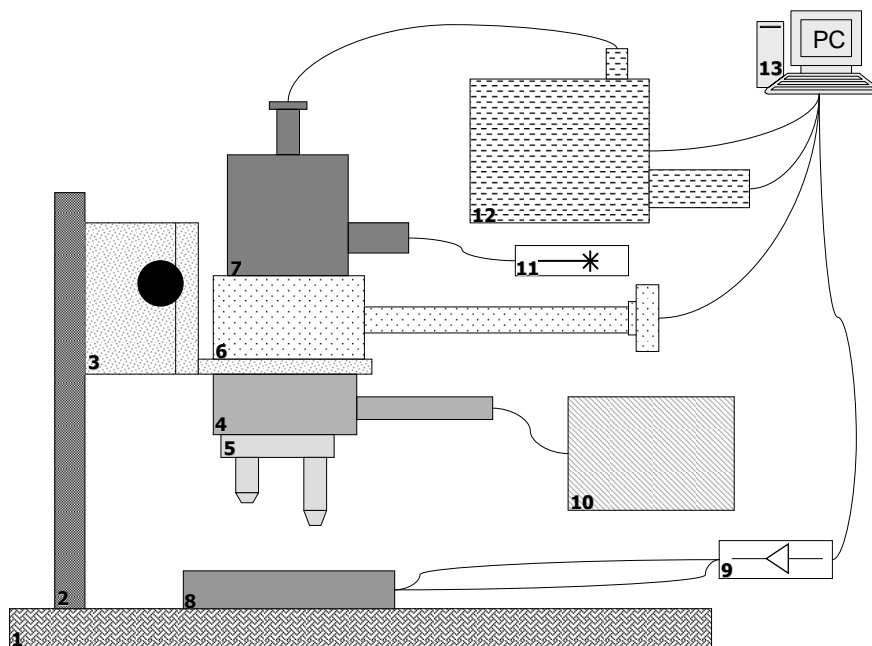
The second selection rule can be extracted from the integral  $\langle \Psi_{\nu'} | Q | \Psi_{\nu} \rangle$  and is know to be  $\Delta \nu = \pm 1$ .

## המערכת הניסיוני:

### תיאור כללי:

המטרה שלנו היא לקבל את ספקטרום ראמאן של המשטח הנבחן בכל נקודה ונקודה. לשם כך בנינו מיקרוסקופ ראמאן קונפוקלי (Confocal Raman Microscope) שבאמצעותו ניתן יהיה לסרוק את המשטח, לבחון אותו בכל נקודה ונקודה וכך לאפיינו. הדגש העיקרי הוא על האיסוף של המקסימום האפשרי של האור הנפלט.

להלן ניתן לראות תרשים שמתאר באופן כללי את מרכיבי המערכת:



### מקרא:

1. השולחן האופטי
2. העמוד הנושא
3. יחידת המיקוד
4. מכלול ההארה
5. האובייקטיבים
6. מכלול הצפייה
7. מכלול ראמאן
8. מעמד הדוגמא
9. בקר הנעה
10. מקור ההארה
11. הלייזר
12. הספקטרוגרף
13. המחשב

איור 3.1 תיאור כללי של המערכת

### בידוד התנודות:

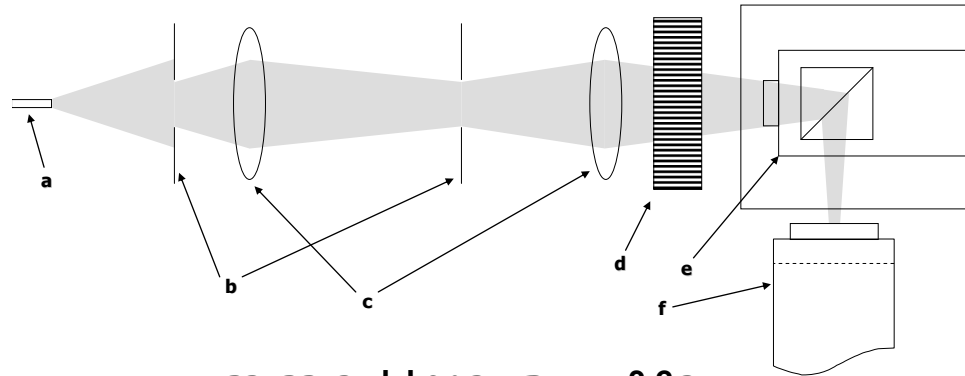
לבידוד של תנודות יש חשיבות רבה במערכת שנבנתה. ראשית כל, המיקרוסקופ שנמצא מעל הדוגמא חייב להיות יציב ולהישאר מעל נקודה קבועה. בנוסף, גם על הדוגמא לשמור על יציבות ולא לזוז יחסית לאובייקטיב המיקרוסקופ.

לצורך כל אלה נבנתה המערכת כולה על גבי תחנת עבודה עם שולחן אופטי המאפשר בידוד מפני הזעזועים המועברים מן הרצפה. בנוסף, העמוד הנושא (2) של המיקרוסקופ גם הוא מרוסן (מתוצרת חברת NRC).

על מנת לבודד את המערכת גם מן הזעזועים המועברים מן המכשירים המחוברים לחשמל (ספק הכוח של הלייזר, מקור האור, הכבלים אל המחשב וכד') כל החוטים והסיבים האופטיים המתחברים אל המערכת עוברים דרך מתקן, אשר מרסן את הויברציות העוברות דרך החוטים.

## המיקוד וההארה:

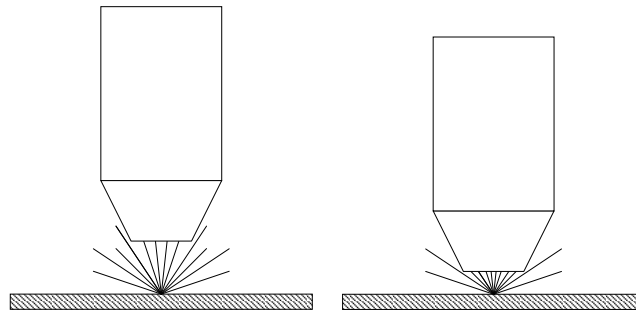
המיקוד של המיקרוסקופ נעשה באמצעות יחידת המיקוד הסטנדרטית (3) של חברת Olympus (יחידת מיקוד BXFM-F עם מחזיק הארה BXFM-ILHS).



בתחתית יחידת המיקוד מותקן מכלול ההארה (4), אשר נבנה על ידינו. האור מגיע ממקור האור (10) של חברת Mille-Luce (M1000 Fiber Optic Illuminator) באמצעות סיב אופטי. בתוך גוף מכלול ההארה נמצאת מסילה ועליה מודבק מפצל קרן (beam splitter). בעזרת הידית ניתן להעביר את מפצל הקרן מן המצב בו איננו נמצא כלל במסלול האופטי של המיקרוסקופ (מצב העבודה) אל המצב בו ניתן להעביר את האור ממקור ההארה אל הדוגמא שמתחת לאובייקטיב. ניתן לראות את מסלול קרן ההארה באיור 3.2 שלהלן: האור יוצא מקצה הסיב (a) ועובר דרך מערכת של שני צמצמים (b) ושתי עדשות (c) הנמצאת בתוך צינור שאורכו נשלט באמצעות התקן זום (d). מפצל הקרן (e) היושב על גבי המסילה שבתוך מתקן ההארה מכוון את הקרן אל גב האובייקטיב, שאליו במגיעה הקרן בקוטר (2.8 מ"מ) ובזווית הפתיחה (0.06 NA) האופטימליים להארת שדה הראיה (על פי מאפייני האובייקטיבים).

## האובייקטיבים:

לדופן התחתונה של מכלול ההארה מחוברת המסילה הנושאת את האובייקטיבים (5) מתוצרת Mitutoyo. בעזרת הידית ניתן להעביר בין שני האובייקטיבים, תוך שמירה על האזור הנצפה על פני הדוגמא. האובייקטיב בעל ההגדלה הקטנה (M Plan Apo 5x) משמש לאיתור ראשוני של האזור הנבחן בדוגמה, והאובייקטיב השני (M Plan Apo 100x) משמש לאיתור מדויק של המקום הנבדק, מיקוד הלייזר על הדוגמא ואיסוף האור.



**איור 3.3 איסוף האור על ידי אובייקטיב**

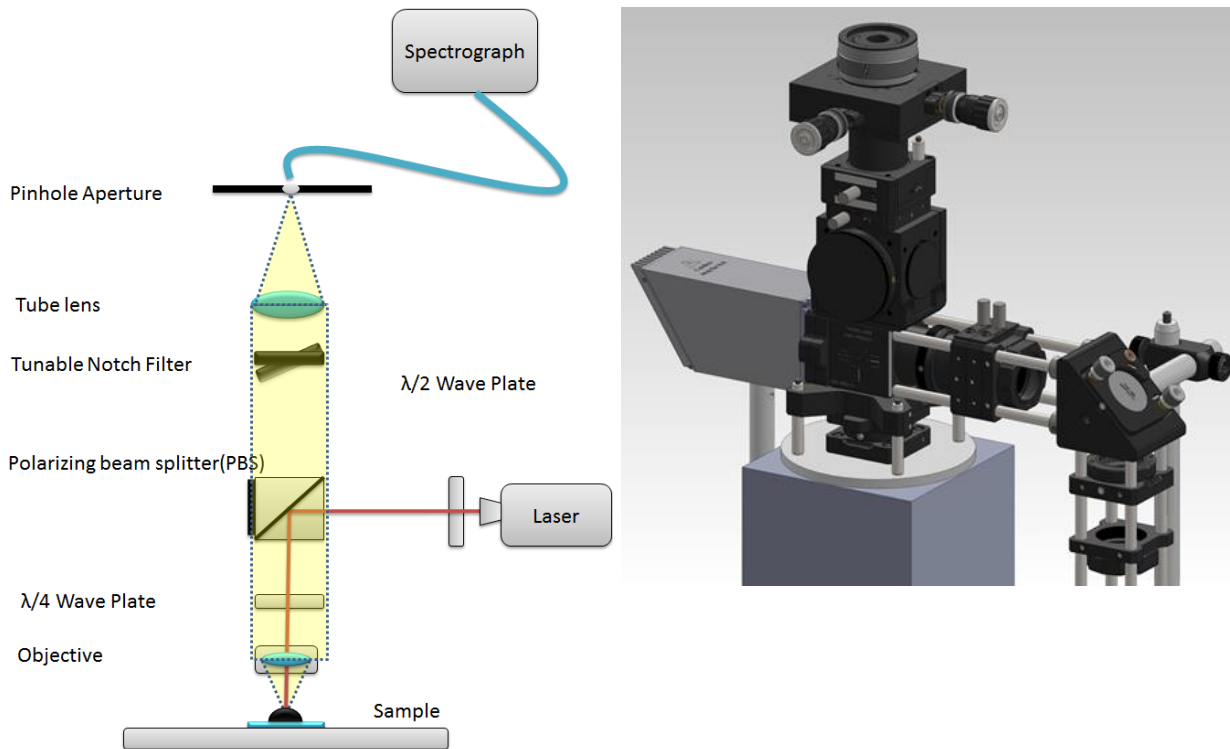
האובייקטיב M Plan Apo 100x נבחר כאובייקטיב העבודה העיקרי בגלל שילוב של שתי תכונות בולטות, זווית איסוף האור הרחבה (NA 0.70) יחד עם מרחק העבודה הגדול יחסית (6 מ"מ). זווית איסוף האור גדולה יותר, פירושה שניתן לאסוף יותר מהאור הנפלט ממוקד הלייזר על הדוגמא וכך יתקבל אות חזק יותר. ניתן לראות זאת מודגם באיור 3.3, כאשר האובייקטיב הימני בעל NA גדול יותר (וכתוצאה מכך גם מרחק עבודה קטן יותר) מסוגל לאסוף את האור הנפלט מן הדוגמא בזווית מרחבית רחבה יותר מאשר האובייקטיב בעל NA קטן (משמאל) מרחק עבודה (WD) גדול מאפשר מרחב שבו ניתן לעבוד מתחת לאובייקטיב, לחבר אלקטרודות ולהוסיף רכיבים נוספים.

### **מכלול הצפייה:**

על גבי מחזק ההארה של יחידת המיקוד נמצא מכלול הצפייה (6) שיעודו לאפשר צפייה בדוגמא שמתחת לאובייקטיב באמצעות המצלמה. המכלול מבוסס על יחידת פיצול קרן סטנדרטית של חברת Olympus (דגם U-DP). בתוך היחידה קיימת מסילה עם ידית שמאפשרת מעבר בין שני מצבים: מצב בו לא קיימת כל הפרעה למסלול הקרן (מצב העבודה) ומצב בו מוכנס למסלול התקן ועל גביו רכיבים אופטיים. במערכת שלנו הותקנו על גביו מפצל קרן (90/10) ו- neutral density filter – שתפקידו הוא לצמצם את מעבר קרן הלייזר (על ידי הקטנת העוצמה), כאשר מתבצעת צפייה בדוגמא, וזאת על מנת למנוע פגיעה במצלמת הצפייה. תפקידו של מפצל הקרן להפנות 90% מהאור המגיע מן האובייקטיב אל המצלמה. המצלמה (עם חיישן C-MOS בגודל 1/2" ובעלת רזולוציה של 2 מגה-פיקסל מתוצרת BDR) מורכבת על חיבור C-mount שמיועד לכך ומחוברת למחשב באמצעות כבל USB2. הצפייה בדוגמא שמתחת למיקרוסקופ היא עם התוכנה של BDR.

## מכלול ראמאן:

מעל מכלול הצפייה מורכב מכלול ראמאן (7). מדובר בחלק המרכזי של המערכת שמאפשר לשלב את קרן הלייזר במערכת, לכוונה באופן המדויק ביותר אל מרכז שדה הראיה, ולמקד את האור הנפלט לתוך הסיב המוליך אל הספקטרוסקופ. הלייזר (11) שנעשה בו השימוש הוא לייזר מצב מוצק רציף (בעל קרן באורך גל של 532nm) מתוצרת B&W Tek (מס' דגם BWN-532-20E) ובעוצמה של 20 מיליוואט, המצומד לסיב אופטי המעביר את הקרן. את התרשים המתאר את מבנה מכלול ראמאן ניתן לראות באיור 3.4 שלהלן



### איור 3.4 : שמאל, ציור סכמתי של מהלך הקרניים במכלול הראמאן. ימין, שרטוט מכאני חיצוני של מכלול הראמאן.

קרן הלייזר יוצאת מסיב אופטי דרך קולימטור שמוציא אלומה מקבילה בקוטר של 3 מ"מ. האלומה עוברת דרך הפילטר (ZX000041 של Iridian) שמעביר רק את אורך הגל של הלייזר על מנת מנוע כניסת הפרעות, ודרך צמצם שמקטין את קוטרה ל- 2.8 מ"מ (הקוטר של הפתח האחורי של האובייקטיב).

שילוב קרן הלייזר במקרוסקופ מתבצע ע"י מניפולציות על הקיטוב השדה החשמלי של הלייזר. אלומת הלייזר, בקיטוב ליניארי, פוגעת בפלטת חצי אורך גל, היושבת על גבי דרגה סיבובית ומאפשרת סיבוב של הקיטוב הלייזר. לאחר מכן פוגעת הקרן ב polarizing beam splitter (PBS) אשר מחזיר, בזווית של  $90^{\circ}$ , את כל האור בקיטוב P ומכוון אותו ישירות למטה אל האובייקטיב כך. האור בקיטוב S מועבר ונבלע ע"י פילטרים מתאימים למניעת החזרות.



האור בקיטוב ליניארי P עובר בפלטת רבע אורך גל אשר הופכת את הקיטוב שלו מליניארי למעגלי. הלייזר מגיע לאובייקטיב, ממוקד על הדוגמה ועובר ומתפזר ממנה. כאשר האור (הנפלט מן הדוגמה) חוזר דרך האובייקטיב, הוא עובר שוב דרך פלטת רבע אורך הגל והקיטוב שלו הופך ממעגלי למקוטב ליניארי S. כעת, במעבר ב PBS כל האור, עובר את PBS ועולה מעלה במכלול האופטי.

האור המפוזר מגיע ל notch filter, אשר מחזיר את כל האור באורך הגל של הלייזר ומעביר למעלה את כל שאר האור הנפלט (ובתוך כך את פיזור ראמאן מן הדוגמא). זווית מחזיק הפילטר יחסית לאלומת האור, ניתנת לכוונון כדי לאפשר שליטה בתגובת התדר של הפילטר תוך שמירה על תכונותיו (צפיפות אופטית ותחום החסימה ספקטרלי התלויים בזווית הפגיעה של האלומה כך שסיבוב הפילטר מניצבות מסיט את אורכי הגל שבהם פועל הפילטר כלפי אורכי גל נמוכים יותר). לצורך חסימה נוספת של פיזור ריילי נשתמש בשני notch filters אשר עיקרון בפעולתם זהה.

אלומת האור שעברה את הפילטר ממוקדת על ידי עדשה אכרומטית אל תוך הסיב האופטי (בעל קוטר של 50 מיקרון) המוביל אל הספקטרוגרף (12). העדשה הינה בעלת מרחק מוקד של 45 מ"מ, כדי שהאלומה תגיע בזווית קטנה מספיק לאפשר כניסת כל האור אל הסיב. הקצה של הסיב נמצא על גבי טרנסלטור XY שמאפשר מיקום מדויק ביותר של קצהו בתוך המוקד של העדשה. השליטה על המיקום היא באמצעות ברגים דיפרנציאליים (דגם DM22 של Thorlabs), בעלי הפרדה של 25 מיקרון לסיבוב, והבאתו של הסיב אל מישור המוקד מושגת על ידי התקן הזום (תנועה של 250 מיקרון לסיבוב שלם, דגם SM1ZM של Thorlabs). המיקום של קצה הסיב בתוך מוקד העדשה הושג על ידי צפייה בשינויי העוצמה באור המגיע לספקטרוגרף, ככל שהאות התחזק, סימן שהסיב קרוב יותר לנקודת המוקד. הכוונון נעשה כאשר האובייקטיב צופה אל המראה (במקום הדוגמא), וקרן הלייזר ממוקדת על פני המשטח. כך ניתן להבטיח שבעת הסריקה האור הנכנס אל האובייקטיב נאסף בצורה יעילה ועובר אל הספקטרוגרף.

### **הספקטרוגרף:**

הספקטרום מתקבל באמצעות הספקטרוגרף (Andor™ Shamrock 303i) בשילוב מצלמת CCD מקוררת (Andor™ Newton DU971N-BV). חלק נוסף מן המערכת הוא מכלול הכנסת האור אל הספקטרוגרף, אשר נבנה באופן עצמאי.

האור מגיע אל הספקטרוגרף מסיב אופטי בעל קוטר של 50 מיקרון. האור יוצא בזווית פתיחה רחבה יחסית (NA 0.22) ויש צורך בשינויה על מנת לא לאבד אור בכניסה אל הספקטרוגרף (בעל f-number של ¼, התואם ל-NA קטן בערך פי שתיים). לשם כך, עוברת אלומת האור דרך עדשה אכרומטית נוספת (בעלת מרחק מוקד של 30 מ"מ) שמכפילה את גודל דמות קצה הסיב, וכך מקטינה גם את זווית הפתיחה של אלומת האור. החיסרון הוא בכך שיש צורך בעבודה סביב גודל סדק (slit) של 100 מיקרון על מנת לא לאבד אור, דבר שמקטין מעט את ההפרדה הספקטרלית של הספקטרוגרף. יחד עם זאת, כאשר לוקחים בחשבון את ההקטנה המשמעותית של איבוד האות,

הירידה בהפרדה סבירה למדי. מיקומו של קצה הסיב יחסית לעדשה נעשה כאן באופן דומה למכלול ראמאן: על ידי התקן זום וטרנסלטור XY בעל ברגים דיפרנציאליים.

בתוך הספקטרוגרף נמצא צריח (turret) ועליו שלושה סריגי עקיפה (diffraction gratings) שניתן להחליף ביניהם על מנת לקבל הפרדות ספקטרליות שונות (הסריגים הם בני 300, 1200 ו-1800 קווים למ"מ, כאשר קווים צפופים יותר – ההפרדה טובה יותר). האור העובר דרך הספקטרוגרף מגיע לחיישן (מצלמת CCD). בגלל תופעת העקיפה המתרחשת על גבי הסריגים, האור באורכי גל שונים מגיע למקומות שונים על גבי השבב של החיישן. למעשה, המצלמה רואה את האור בכל אורכי הגל בצורה דומה, ואורך הגל של כל פוטון נקבע על פי המקום על גבי המצלמה אליו הוא הגיע. בצורה כזאת ניתן לראות את הטווח הספקטראלי הרצוי כולו בו-זמנית באמצעות המצלמה ואין צורך בסריקתו יש צורך בכיול המערכת עם מקור אור רציף בעל ספקטרום מדויק וידוע, כדי לדעת מראש את פיזור הספקטרום על פני שבב המצלמה. הכיול נעשה על ידי מנורת כיול רציפה (Ocean Optics HG-1) Hg-Ar.

על פני שבב החיישן של מצלמת CCD יש מערך של 1600 על 400 פיקסלים (1600 לרוחב, 400 לגובה) בגודל של 16x16 מיקרון. בנוסף המצלמות ניתנות לקירור עד  $-110^{\circ}\text{C}$ , וזאת על מנת למזער את הזרם הנובע מפליטה תרמית של אלקטרונים (הזרם האפל), דבר שמגדיל את הרעש ומקטין משמעותית את רגישות החיישן. למצלמה גם קיימת האפשרות להפעלה תוך הכפלת אלקטרונים (EMCCD – Electron Multiplying CCD), דבר שמאפשר את הגברת המטען בכל פיקסל לפני הקריאה ומביא את המצלמה לרגישות מכסימלית (עד כדי גילוי של פוטון בודד). המצלמה מאפשרת יעילות קוונטית של עד כ- 95% (בטווח אורכי גל של 500-600 ננומטר), מה שמבטיח יעילות גילוי גבוהה במיוחד של האות. המצלמה גם מאפשרת קצבי קריאה מהירים (עד 2.5 מגה הרץ) והפרדה טובה של האות (16 ביט).

## אפיון כימי של חמרים

במעבדה נאפיין את החומרים הבאים :

1. סיליקון
2. פוליקרבונט
3. מוליבדנט
4. יהלום
5. גרפיט
6. Carbon nano tubes
7. גרפן
8. גופרית
9. MoO<sub>3</sub>

יש להכיר את החומרים הנ"ל מבחינת מבנה כימי ומאפיינים ספקטרוסקופיים.

## ניטור טמפרטורה באמצעות ספקטרוסקופיית ראמאן

Temperature measurements based on the Raman spectroscopy can be performed in two methods; the ratio of the Stokes to anti-Stokes intensities, and the Raman peak frequency shift. The temperature dependent ratio of the Stokes to anti-Stokes peaks in the case of non-resonance Raman scattering is given by

$$\frac{I_{As}}{I_s} = \frac{\nu_0 - \nu_{vib}}{\nu_0 + \nu_{vib}} e^{\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right)} \quad (8)$$

This equation is dependent on the temperature, scattering cross-section, and absorptivity (not shown) of the material of interest. The ratio of these two Raman intensities are related to the availability of phonon states which is governed by the Boltzman distribution and is a sole function of temperature.

## Bibliography

1. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **XLI**, 274, 447 (1871).
2. C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928).
3. A. Smekal, *Naturwiss.* **11**, 873 (1923).
4. D. A. Long, *Raman Spectroscopy* (McGraw-Hill, 1977).
5. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *J. Phys.: Condens. Matt.* **14**, R597 (2002).
6. M. Snee, W. Ubachs, *J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **92**, 293 (2005).