

Instytut Fizyki  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Piotr Targowski i Bernard Ziętek

Pracownia Optoelektroniki

**FOTOMETRIA**  
**- POMIARY SPEKTROSKOPOWE**

Zadanie I

Zakład Optoelektroniki  
Toruń 2003

## I. Cel zadania

Celem zadania jest :

- zapoznanie się z postawami fotometrii,
- zapoznanie się z postawami fotometrii,
- opanowanie metody pomiarów absorpcji za pomocą spektrofotometru,
- poznanie techniki pomiarów spektroskopowych z zastosowaniem kamery CCD.

## II. Podstawy fotometrii obiektywnej

### II.A Moc promieniowania

**Moc promieniowania** pewnego źródła albo **strumień energii** wyraża się w watach [W] i odpowiada całkowitej emisji energetycznej  $Q_E$  źródła na jednostkę czasu:

$$\Phi_E = \frac{dQ_E}{dt} \quad [W] \quad (1)$$

Często istotna jest **spektralna gęstość** strumienia energii promieniowania:

$$\Phi_E(\lambda) = \frac{d\Phi_E}{d\lambda} \quad \left[ \frac{W}{nm} \right] \quad (1a)$$

Podobnie definiuje się gęstości spektralne pozostałych wielkości fotometrycznych - dla zwięzłości gęstości te zostaną dalej pominięte.

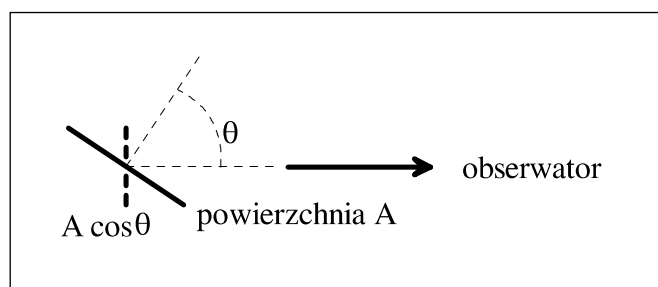
### II.B Natężenie promieniowania

Jeżeli źródło jest punktowe albo obserwator jest dostatecznie daleko, że źródło można przybliżyć do punktu - można zdefiniować **natężenie promieniowania** - strumień energii w jednostkowy kąt bryłowy:

$$I_E = \frac{d\Phi_E}{d\Omega} \quad \left[ \frac{W}{sr} \right] \quad (2)$$

### II.C Luminancja energetyczna

W przypadku źródła rozciągniętego istotnym jest, ile energii emitowane jest z jednostki powierzchni źródła w danym kierunku. Dodatkowo należy uwzględnić fakt, że jeżeli obserwator patrzy na źródło pod kątem  $\theta \neq 0$  do normalnej (Rys.1), to zamiast pola powierzchni źródła  $A$  widzi mniejszą powierzchnię  $A \cos(\theta)$ .



Rys.1. Pozorny rozmiar źródła zależy od kierunku obserwacji

Wówczas obserwowane natężenie promieniowania jest mniejsze:

$$dI_E = L_E(\theta) dA \cos \theta \quad \text{albo} \quad L_E(\theta) = \frac{dI_E}{dA \cos \theta} \quad \left[ \frac{W}{sr m^2} \right] \quad (3)$$

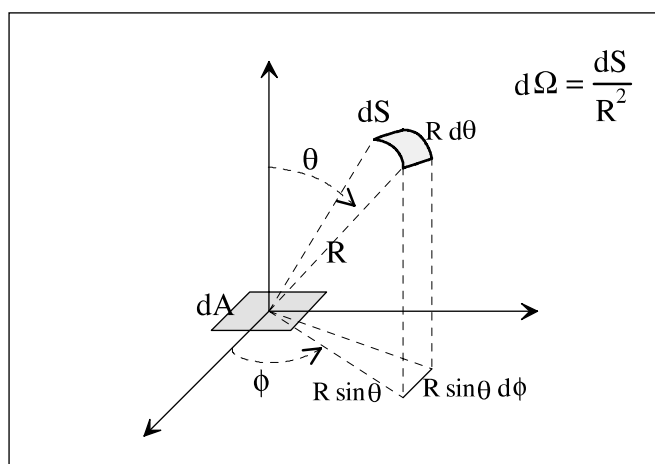
$L_E(\theta)$  nazywa się **luminancją energetyczną** i opisuje emisję źródła *niezależnie od kierunku obserwacji*. Oczywiście  $L_E(\theta)$  może zależeć od kierunku emisji  $\theta$ . Należy tutaj odróżnić własność źródła (opisywaną przez  $L_E(\theta)$ ) od trywialnego efektu pozornej zmiany powierzchni źródła (opisywanego przez  $\cos(\theta)$ ).

Jeżeli  $L_E$  **nie zależy** od kierunku emisji to takie źródło jest **typu Lamberta**. Oczywiście dla takiego źródła natężenie promieniowania  $I_E$  będzie zależeć od kąta obserwacji  $\theta$  jak funkcja cosinus. Jeżeli jest inaczej, to  $L_E$  zależy od kierunku emisji i źródło nie jest typu Lamberta.

### II.D Emitancja energetyczna

W odróżnieniu od luminancji, **emitancja** opisuje całkowity strumień energii emitowany z jednostki powierzchni źródła we wszystkich kierunkach. Oblicza się ją więc przez wycałkowanie luminancji po półpełym kącie bryłowym (Rys.2) :

$$M_E = \frac{d\Phi_E}{dA} = \int L_E(\theta, \phi) \cos \theta d\Omega \quad \left[ \frac{W}{m^2} \right] \quad (4)$$



Rys.2. Konstrukcja geometryczna dla wyznaczenia kąta bryłowego emisji

$$M_E = \int L_E(\theta, \phi) \cos \theta \frac{R d\theta R \sin \theta d\phi}{R^2} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} L_E(\theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (5)$$

Jeżeli **źródło jest typu Lamberta**, tzn.  $L_E$  nie zależy od  $\phi$  i  $\theta$ , to luminancję można wyłączyć przed znak całki i wykonać całkowanie. W rezultacie:

$$M_E = \pi L_E \quad (6)$$

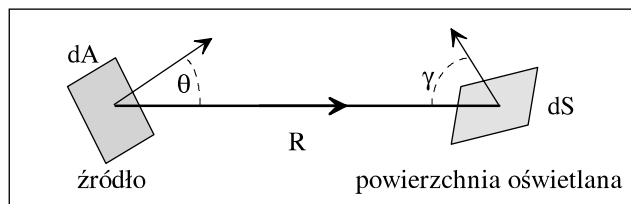
### II.E Podstawowe prawo fotometrii

**Oświetleniem** nazywa się strumień energii świetlnej na jednostkę powierzchni oświetlonej. Jednostką oświetlenia jest oczywiście  $[W/m^2]$ . Jeżeli dane jest źródło rozciągnięte o powierzchni  $A$  i luminancji  $L$  (Rys. 3), to oświetlenie powierzchni  $S$  odległej o  $R$  wyraża się wzorem:

$$E_E = \frac{d\Phi_E}{dS} = L_E(\theta) \frac{A \cos \theta \cos \gamma}{R^2} \quad (7)$$

gdzie kąty  $\theta$  i  $\gamma$  leżą pomiędzy promieniem łączącym i odpowiednimi normalnymi. Jeżeli źródło jest punktowe, wzór ten upraszcza się do:

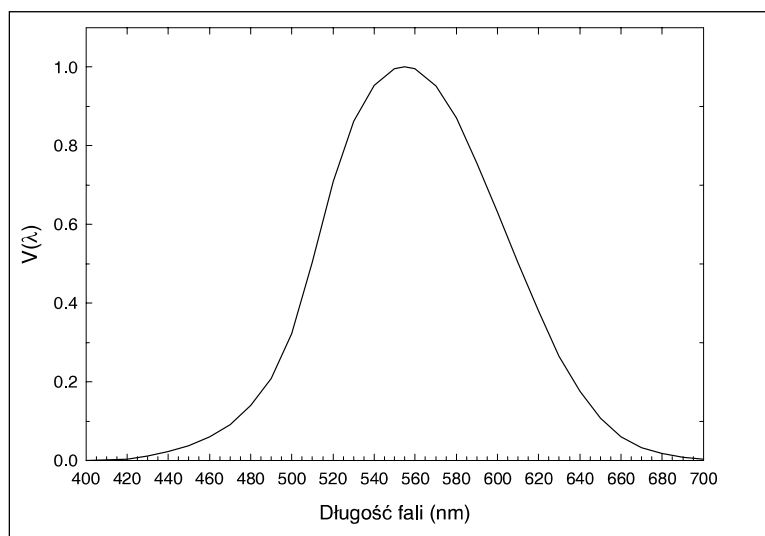
$$E_E = I_E \frac{\cos \gamma}{R^2} \quad (8)$$



Rys.3. Źródło  $dA$  oświetla powierzchnię  $dS$

### III. Fotometria subiektywna

Fotometria subiektywna opisuje wrażenia wzrokowe czyli oddziaływanie światła na oko ludzkie. Można zdefiniować wielkości fotometryczne analogiczne do wielkości występujących w fotometrii obiektywnej ( Tabela 1) jednak w tym przypadku tylko promieniowanie z zakresu widzialnego jest brane pod uwagę ze standardową wagą  $V(\lambda)$  zwaną Międzynarodową Krzywą Czułości Oka (Rys. 4). Wyznaczono ją w oparciu o przeciętne oddziaływanie światła na oko w warunkach widzenia fotopowego (przy silnym oświetleniu).



Rys.4. Międzynarodowa Krzywa Czułości Oka

Aby wyznaczyć subiektywny strumień świetlny  $\Phi$  rejestrowany przez oko należy więc obliczyć całkę:

$$\Phi = \left(683 \frac{\text{lm}}{\text{W}}\right) \times \int_0^{\infty} V(\lambda) \Phi_E(\lambda) d\lambda \quad [\text{lm}] \quad (9)$$

gdzie  $\Phi_E(\lambda)$  jest spektralną gęstością strumienia energii w  $[\text{W}/\text{nm}]$ . Należy zauważyć, że  $V(555 \text{ nm})=1$ . Współczynnik 683 wynika nowej definicji kandeli w układzie jednostek SI:

## Wielkości fotometryczne

fotometria obiektywna (radiometria)			fotometria subiektywna		
wielkość fizyczna	wzór definiujący	jednostka	wielkość fizyczna	wzór definiujący	jednostka
Energia promieniowania	$Q_E$	$J$			
Gęstość energii promieniowania	$W_E = \frac{dQ_E}{dV}$	$\frac{J}{m^3}$			
Moc promieniowania (strumień energii)	$\Phi_E = \frac{dQ_E}{dt}$	$W$	Strumień świetlny ( <i>light flux</i> )	$\Phi(\lambda)d\lambda = 683 \Phi_E(\lambda) V(\lambda)d\lambda$	
Natężenie promieniowania ( <i>radiant intensity</i> )	$I_E = \frac{d\Phi_E}{d\Omega}$	$\frac{W}{sr}$	Światłość ( <i>luminous intensity</i> )	$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$	
Luminancja energetyczna ( <i>radianace</i> )	$L_E = \frac{dI_E}{dA \cdot \cos\theta}$	$\frac{W}{sr m^2}$	Luminancja ( <i>luminance or brightness</i> )	$L = \frac{dI}{dA \cdot \cos\theta}$	
Emitancja energetyczna zdolność emisyjna ( <i>excitance</i> )	$M_E = \frac{d\Phi_E}{dA}$	$\frac{W}{m^2}$	Emitancja ( <i>luminous excitance</i> )	$M = \frac{d\Phi}{dA}$	
Oświetlenie	$E_E = \frac{d\Phi_E}{dS}$	$\frac{W}{m^2}$	Natężenie oświetlenia	$E = \frac{d\Phi}{dS}$	

A - pole powierzchni źródła

S - pole powierzchni oświetlanej

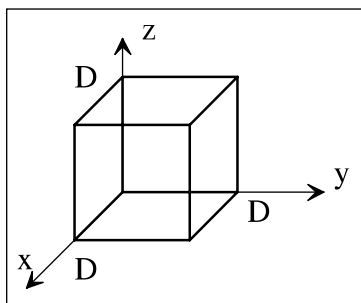
***Kandela jest to światłość, jaką ma w określonym kierunku źródło emitujące promieniowanie monochromatyczne o częstotliwości  $540 \cdot 10^{14}$  Hz ( $\lambda = 555$  nm w próżni) i którego energetyczne natężenie promieniowania w tym kierunku wynosi  $1/683$  W/sr.***

Funkcja  $V(\lambda)$  może oczywiście służyć do bezpośredniego przeliczania pozostałych wielkości obiektywnych na subiektywne w sposób analogiczny do (9) jeżeli znane są ich *spektralne* rozkłady energetyczne.

## IV Emisja promieniowania przez ciało doskonale czarne

### IV.A Gęstość modów

Rozpatrzmy wnękę sześcienną (Rys. 5) wypełnioną promieniowaniem elektromagnetycznym.



Rys. 5. Wnęka z promieniowaniem

Długości wektorów ( $U$ ) natężenia pól elektrycznego i magnetycznego wewnątrz wnęki spełniają równanie falowe:

$$\frac{\partial^2 U(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U(x,y,z,t)}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U(x,y,z,t)}{\partial t^2} \quad (10)$$

z warunkami brzegowymi:

$$U(0, y, z) = U(D, y, z) = U(x, 0, z) = U(x, D, z) = U(x, y, 0) = U(x, y, D) = 0 \quad (11)$$

Jedynym rozwiązaniem jest funkcja:

$$U(x, y, z, t) = U_0 \sin(2\pi v_x \frac{x}{c}) \sin(2\pi v_y \frac{y}{c}) \sin(2\pi v_z \frac{z}{c}) \sin(2\pi v t) \quad (12)$$

przy czym:  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ ,  $v_0 = \frac{c}{2D}$ ,  $v_x = \frac{c}{2} \frac{n_x}{D}$ ,  $v_y = \frac{c}{2} \frac{n_y}{D}$ ,  $v_z = \frac{c}{2} \frac{n_z}{D}$

gdzie  $n_x$ ,  $n_y$  i  $n_z$  są liczbami całkowitymi i definiują mod wnęki, zaś częstość drgań  $v$  we wnękę wyraża się poprzez częstość podstawową  $v_0$ :

$$v = v_0 \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad (13)$$

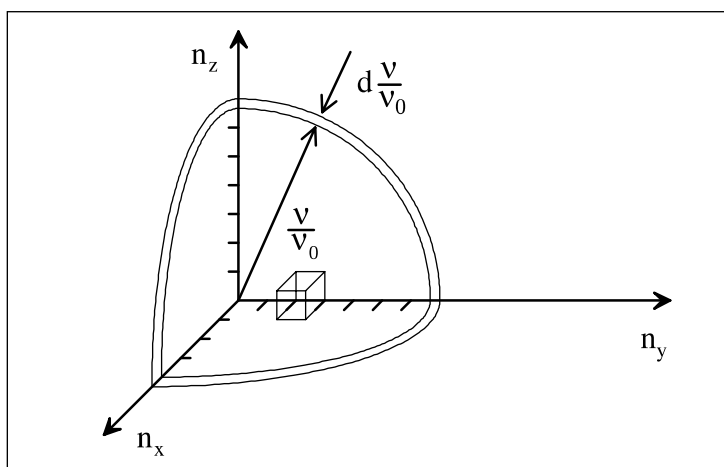
Tak więc w przestrzeni modów ( $n_x, n_y, n_z$ ) mody węgki o danym  $\nu$  leżą na powierzchni wycinka kuli o promieniu  $\nu/\nu_0$  (Rys.6).

Oznaczmy przez  $n$  ilość modów węgki o częstościach z przedziału  $\nu \div \nu + \delta\nu$ . W takim przypadku :

$$n = \frac{\text{objętość warstwy o promieniu } \nu/\nu_0 \text{ i grubości } d\nu/\nu_0}{\text{objętość komórki zajmowanej przez jeden mod } (= 1)}$$

a więc:

$$n = \frac{1}{8} 4\pi \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2 d\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right) = \frac{4\pi\nu^2}{c^3} D^3 d\nu \quad (14)$$



Rys.6. Powłoka o promieniu  $\nu/\nu_0$  i grubości  $d(\nu/\nu_0)$  w przestrzeni modów

Przykładowo oznaczono objętość zajmowaną przez 1 mod (1,3,1).

Gęstość  $N_\nu$  modów o częstości  $\nu$  i polaryzacjach wyraża się więc wzorem:

$$N_\nu d\nu = 2 \frac{n}{D^3} = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} d\nu \quad (15)$$

#### IV.B Średnia energia modu

Zakładamy, że mody mają dyskretne energie i różnią się ilością fotonów o energii  $h\nu$  (postulat Plancka). Tak więc energia  $Q_n$  modu o  $n$  fotonach wynosi  $Q_n = n h\nu$ .

Oznaczmy przez  $P(Q_n)$  prawdopodobieństwo (względne, tj. nie unormowane) wystąpienia modu o energii  $h\nu$  i założmy, że opisywane jest ono rozkładem Boltzmanna:

$$P(Q_n) = \exp\left(-\frac{Q_n}{k_B T}\right) \quad , \quad (16)$$

gdzie:  $k_B$  jest stałą Boltzmanna, a  $T$  - temperaturą w skali bezwzględnej.

Przy powyższych założeniach średnia energia modu będzie równa:

$$\bar{Q} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} Q_n P(Q_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(Q_n)} = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \exp(-n \frac{h\nu}{k_B T})}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n \frac{h\nu}{k_B T})} = h\nu \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1} \quad (17)$$

#### IV.C Średnia gęstość energii we wnęce

Łącząc razem wzory (15) i (17) uzyskuje się wyrażenie na średnią gęstość energii we wnęce:

$$\bar{w}(\nu) = N_\nu \bar{Q} = 8\pi h \frac{\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1} \quad (18)$$

W powyższym wyrażeniu częstość  $\nu$  można zastąpić przez długość fali  $\lambda$  :

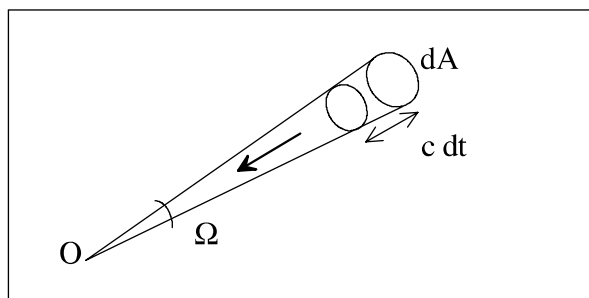
$$\nu = \frac{c}{\lambda}; \quad \frac{d\nu}{d\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2}; \quad \bar{w}(\nu) d\nu = \bar{w}(\nu(\lambda)) d\lambda \frac{d\nu}{d\lambda} \quad (19)$$

albo:

$$\bar{w}(\lambda) d\lambda = 8\pi h \frac{c}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T}) - 1} d\lambda \quad (20)$$

#### IV.D Emitancja energetyczna ciała doskonale czarnego

Jeżeli pewien punkt we wnęce otoczony jest powierzchnią o luminancji energetycznej  $L_E$  to w czasie  $dt$  dopłynie do niego energia  $dQ$  wypromieniowana z powierzchni  $dA$  i zajmująca objętość  $dV = dA c dt$  (Rys. 7).



Rys.7. Energia dopływająca do punktu O z kąta bryłowego  $\Omega$

Zgodnie z definicją luminancji, energia ta wyraża się wzorem:

$$dQ = L_E dA d\Omega dt = L_E d\Omega \frac{dV}{c} \quad (21)$$

Tak więc ze wszystkich kierunków dopłynie energia:

$$dQ_c = \int L_E \frac{dV}{c} d\Omega \quad (22)$$



Wnętrze wnęki ciała doskonale czarnego jest izotropowe ( $L_E$  nie zależy od kierunku). Oznaczając przez  $dV'$  całą objętość, z której energia dopływa do punktu O w czasie  $dt$  uzyskuje się:  $dQ_c = A_c c dt$  i w konsekwencji:

$$\frac{dQ_c}{dV'} = \bar{w} = L_E \frac{1}{c} \int d\Omega = L_E \frac{1}{c} 4\pi \quad (23)$$

czyli :

$$L_E(\lambda) d\lambda = \frac{c}{4\pi} \bar{w}(\lambda) d\lambda \quad \left[ \frac{W}{m^2 sr} \right] \quad (24)$$

Zwykle jednak istotna jest emitancja  $M(\lambda)$  ciała doskonale czarnego. Zakłada się, że opisana powyżej wnęka z polem elektromagnetycznym zaopatrzona jest w otworek dostatecznie mały, aby jego obecność nie zmieniała gęstości energii wewnątrz wnęki. Ponieważ otwór w wnęcie można uważać za źródło typu Lamberta, to związek z luminancją jest następujący:

$$M(\lambda) = \pi L(\lambda) \quad (25)$$

Tak więc ostatecznie, spektralna emitancja energetyczna (albo zdolność emisyjna) ciała doskonale czarnego o temperaturze  $T$  [K] wyraża się wzorem:

$$M_E(\lambda) d\lambda = 2\pi h \frac{c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T}) - 1} d\lambda \quad \left[ \frac{W}{m^2} \right] \quad (26)$$

Uwaga: znając więc rozmiary powierzchni emitującej ciała doskonale czarnego i jego temperaturę można "odtworzyć" starą definicję kandeli:

***Kandela jest to światłość, jaką ma w kierunku prostopadłym pole o powierzchni  $1/60 \text{ cm}^2$  ciała doskonale czarnego, promieniującego w temperaturze krzepnięcia platyny pod ciśnieniem  $101\,325 \text{ Pa}$  ( $2045.2 \text{ K}$ ) .***

Obliczając całkowite subiektywne natężenie promieniowania  $I$  w kierunku prostopadłym (wzór (3)) na podstawie luminacji ciała doskonale czarnego (24) i (20) uzyskuje się:

$$\begin{aligned} I = LA &= A \int_0^{\infty} V(\lambda) L_E(\lambda) d\lambda = A \int_0^{\infty} V(\lambda) \frac{c}{4\pi} \bar{w}(\lambda) d\lambda = \\ &= A \int_0^{\infty} V(\lambda) 2h \frac{c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T}) - 1} d\lambda \quad \left[ \frac{W}{sr} \right] \end{aligned} \quad (27)$$

Podstawiając  $A=1/60 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$  oraz  $T=2045.2 \text{ K}$  uzyskuje się  $I = \frac{1}{683} \frac{W}{sr} = 1 \text{ cd}$ .

## V Pomiary fotometryczne

### V.A Pomiary bezwzględne:

Przedmiotem pomiaru bezwzględnego może być:

- wielkość obiektywna (radiometryczna) wyrażona w watach i jednostkach pochodnych.
- wielkość subiektywna wyrażona w kandelach i jednostkach pochodnych.

W obu wypadkach przyrząd pomiarowy wymaga **bezwzględnej** kalibracji, to jest porównania ze źródłem o znanej emisyjności - na przykład wzorcem kandel. Taka kalibracja wymaga bardzo kosztownego źródła i wykonywana jest zwykle w warunkach fabrycznych. W praktyce laboratoryjnej kalibracji dokonujemy poprzez porównanie odczytów skalibrowanego miernika i kalibrowanego układu pomiarowego. Przykładami skalibrowanych mierników fabrycznych są miernik mocy lasera KB 6301 dla pomiarów obiektywnych i luxomierz dla pomiarów subiektywnych.

Dobry miernik mocy lasera posiada element całkowicie pochłaniający podające promieniowanie (niezależnie od jego długości fali). Energia promienista zamienia się na ciepło i wzrost temperatury (a ściślej temperatura równowagi pomiędzy dyssypacją do otoczenia a podgrzewaniem padającym promieniowaniem) przeliczana jest na strumień energii promienistej. Proste mierniki mają zwykle element fotoelektryczny o możliwie płaskiej charakterystyce czułości od  $\lambda$ , jednak skalibrowane są dla jednej długości fali (miernik KB 6301 dla lasera He-Ne).

Proste luksomierze wykonane są w ten sposób, że krzywa czułości zastosowanego fotodetektora pokrywa się z Międzynarodową Krzywą Czułości Oka (Rys. 4).

### V.B Pomiary względne

Przykładem względnego pomiaru obiektywnego jest pomiar *widma* emisji pewnego źródła jeżeli przedmiotem zainteresowania jest kształt widma (przebieg zależności od długości fali promieniowania lub jego liczby falowej), a nie bezwzględna wartość strumienia energii. Pomiary takie są znacznie prostsze od bezwzględnych, jednak mimo tego dostarczają bardzo dużo informacji. Aby taki pomiar pozostał obiektywnym, to znaczy nie zależał od własności zastosowanego detektora, należy dokonać **korekcji** na spektralną czułość detektora. W tym celu wystarczy zmierzyć widmo o znanym kształcie i przez porównanie z otrzymanym wynikiem obliczyć współczynniki korekcji dla kolejnych długości fal. Jako źródła wzorcowego używa się często żarówki z włóknem wolframowym (nie halogenowej!) o znanej temperaturze. Kształt widma takiego źródła jest dobrze opisywany przez widmo ciała doskonale czarnego. Najczęściej funkcja takiej korekcji wbudowana jest w oprogramowanie spektrografu.

## VIPomiar absorpcji i transmisji

Mierzone wielkości to:

**absorpcja:**

$$A_b = \log_{10} \frac{I_o}{I} \quad (28)$$

oraz **transmisja:**

$$T = \frac{I}{I_o} \cdot 100\% \quad (29)$$

Związek pomiędzy tymi wielkościami jest więc następujący :

$$Ab = -\log_{10}(T) \quad (30)$$

oraz z prawa Lamberta - Beera:

$$Ab = \varepsilon(\nu)[M]d. \quad (31)$$

gdzie:  $\varepsilon(\nu)$  nazywa się absorbcją danej substancji albo molowym współczynnikiem absorpcji jeżeli stężenie  $[M]$  wyrażone jest w molach/litr,  $d$  jest grubością warstwy absorbentu, a więc najczęściej jest długością kuwety.

## VII Literatura

1. J. Lakowicz - "Osnowy fluorescentnej spektroskopii"
2. J. Minczewski, Z. Marczenko - "Chemia analityczna - analiza instrumentalna" str 32
3. J. Wilson, J.F.B. Hawkes "Optoelectronics - An introduction" str 26
4. J.R. Meyer-Arendt "Wstęp do optyki" - s. 290, s.394
5. G. S. Hobson, "Przyrządy z przenoszeniem ładunku",
6. A. Pawlacyk "Elementy i układy optoelektroniczne"