



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

NÁVRH KOMPAKTNÍHO SPEKTROMETRU S TRANSMISNÍ MŘÍŽKOU A POSUVNÝM SPEKTRÁLNÍM ROZSAHEM

DESIGN OF COMPACT SPECTROGRAPH WITH SHIFTABLE SPECTRAL RANGE BASED ON
TRANSMISSION GRATINGS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Malina

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Novotný, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Student:	Bc. Jan Malina
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Výroba automobilových světel a technických svítidel
Vedoucí práce:	Ing. Jan Novotný, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Návrh kompaktního spektrometru s transmisní mřížkou a posuvným spektrálním rozsahem

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Spektrometry využívající k rozkladu spektra transmisní mřížky vykazují zpravidla vyšší úroveň detekovaného signálu, než mají srovnatelné spektrometry s mřížkou odraznou. Vysoká hodnota signálu vůči šumu je klíčový parametr detekčních systémů vhodných pro aplikace v oblasti spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). Na trhu však není dostupný spektrometr, který by v kompaktním těle disponoval transmisní mřížkou s možností rotace a vhodným CMOS detektorem.

Cíle diplomové práce:

Návrh spektrometru s transmisní difrakční mřížkou s možností rotace, osazeného CMOS detektorem, vyhovujícího požadavkům metody spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS).

Seznam doporučené literatury:

MIZIOLEK, A. W., V. PALLESECHI a I. SCHECHTER, ed. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 05-21-5274-9.

SMITH, W. J. Modern optical engineering: the design of optical systems. 4th ed. New York: McGraw Hill, 2008. ISBN 00-714-7687-3.

MOORE, J. H. Building scientific apparatus. 4th ed. Cambridge University Press. 2009. ISBN 9780521878586.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je návrh kompaktního spektrometru s transmisní mřížkou a posuvným spektrálním rozsahem pro metodu spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). Práce v teoretické části obsahuje základní popis spektroskopie a spektroskopické metody LIBS, spektrometru a jeho jednotlivých částí. V praktické části je popsán postup návrhu spektrometru, představeny vybrané komponenty a okomentován důvod jejich výběru. Vybrané komponenty jsou složeny do finálního podoby spektrometru, který je dále za pomoci simulačního programu testován, aby se potvrdila jeho funkčnost.

Výsledkem práce je ucelený přehled o jednotlivých komponentech spektrometru, aspektech jeho stavby společně s návodem a radami na jeho sestavení zároveň s příkladem v podobě navržené sestavy z běžně dostupných katalogových komponent.

Klíčová slova

Spektrometr, spektroskopie, LIBS, difrakční mřížka

Summary

The aim of this diploma thesis is to design a compact spectrometer with a transmission grating and a shiftable spectral range for the method of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). The work in the theoretical part contains a basic description of spectroscopy and spectroscopic methods of LIBS, spectrometer and its individual parts. The practical part describes the spectrometer design procedure, introduces selected components and comments on the reason for their selection. Selected components are assembled into the final form of a spectrometer, which is further tested with the help of a simulation program to confirm its functionality.

The result of the work is a comprehensive overview of the individual components of the spectrometer, aspects of its construction together with instructions and advice on its assembly, along with an example in the form of a designed set of commonly available catalog components.

Keywords

Spectrometer, spectroscopy, LIBS, diffraction grating

Bibliografická citace

MALINA, Jan. *Návrh kompaktního spektrometru s transmisní mřížkou a posuvným spektrálním rozsahem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie, 2020. 87 stran. Vedoucí práce Ing. Jan Novotný, Ph.D.

Čestné prohlášení

Tímto prohlašuji, že předkládanou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Brně dne 11. 9. 2020

.....
Podpis

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu panu Ing. Janu Novotnému, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

Obsah

Obsah.....	13
Úvod	17
1 Spektroskopie.....	18
1.1 Obecné metody spektroskopie	19
1.2 Atomová spektroskopie	21
1.3 Molekulová spektroskopie	21
2 Spektroskopie laserem buzeného plazmatu	22
2.1 Princip LIBS.....	22
2.2 Laserová ablace	23
2.3 Základní instrumentace LIBS aparatury	24
2.4 Zpracování signálu LIBS	25
2.5 Výhody a nevýhody LIBS	26
2.5.1 Výhody LIBS	26
2.5.2 Nevýhody LIBS	26
2.6 Použití v praxi.....	27
2.6.1 Příruční LIBS (Handheld LIBS)	28
3 Optický zobrazovací spektrometr	29
3.1 Konfigurace optických spektrometrů pro LIBS.....	29
3.1.1 Ebert-Fastie spektrometr	29
3.1.2 Czerny-Turner spektrometr	30
3.1.3 Echelle spektrometr	30
3.1.4 Paschen-Rungeho spektrometr	31
3.2 Další druhy spektrometrů	32
3.2.1 Interferometrické spektrometry	32
3.2.2 Disperzní spektrální analýza	32
3.2.3 Spektrometry pro vzdálené spektrální oblasti	32
3.3 Optické prvky spektrometru.....	33
3.3.1 Čočky	33
3.3.2 Zrcadla.....	33
3.3.2.1 Sférická zrcadla.....	33
3.3.2.2 Asférická zrcadla	33
3.4 Difrakční mřížka.....	34
3.4.1 Difrakce.....	35
3.4.1.1 Fraunhoferova difrakce.....	35
3.4.1.2 Fresnelova difrakce	35

3.4.2	Rovnice mřížky	36
3.4.3	Řády difrakce	37
3.4.4	Disperze.....	38
3.4.4.1	Úhlová disperze.....	38
3.4.4.2	Lineární disperze.....	39
3.4.5	Rozlišovací schopnost mřížky.....	39
3.4.6	Littrow konfigurace.....	40
3.4.7	Druhy difrakčních mřížek	41
3.4.7.1	Reflexní mřížka	41
3.4.7.2	Transmisní mřížka	41
3.5	Detektor.....	42
3.5.1	Pixel	43
3.5.2	CCD čip.....	45
3.5.3	CMOS čip.....	45
3.6	Rozlišení spektrometru.....	46
3.6.1	Optické vady systému	46
3.6.1.1	Sférická aberace (otvorová/kulová vada)	46
3.6.1.2	Asymetrická aberace (Koma)	47
3.6.1.3	Astigmatismus a zklenutí obrazu	48
3.6.1.4	Chromatické aberace (Barevné vady)	49
3.6.1.5	Aberace v důsledku vlnové povahy světla.....	50
3.6.2	Spektrální rozlišení	51
3.6.3	Pásmová propustnost (Instrumental bandpass).....	51
3.6.4	Rozlišení mřížky.....	52
3.6.5	Rozlišení detektoru	52
3.6.6	Celková rozlišovací schopnost spektrometru	52
4	Vývoj vlastního spektrometru	53
4.1	Stavba zobrazovacího optického spektrometru	54
4.1.1	Požadavky na optické prvky v LIBS	57
4.1.2	Ochranný hliníkový povlak pro UV zrcadla.....	58
4.2	Postup návrhu spektrometru	59
4.2.1	Realizace spektrometru s konkrétními parametry komponent:	61
4.3	Vybrané komponenty.....	65
4.3.1	Fokusační a kolimační optické prvky	65
4.3.2	Difrakční mřížka	65
4.3.3	Detektor	66
4.3.4	Řídící elektronika detektoru	67

4.4	Výpočtový program pro spektrometr.....	68
4.5	Optický návrh spektrometru v programu ZEMAX	71
4.6	Konstrukční návrh aparatury v programu INVENTOR	73
4.7	Kvalita zobrazení spektrometru a jeho celkové rozlišení	75
4.8	Celková cena komponent navrhované sestavy	77
	Závěr	78
	Seznam použitých zdrojů.....	79
	Seznam použitých zkratk a symbolů	86

Úvod

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) se v poslední době stala velmi populární a žádanou metodou, a to nejen v laboratorním prostředí, ale i v různých odvětvích průmyslu. A to z toho důvodu, že se v průmyslu stále zvyšují nároky na použité materiály, tudíž se musí stále vyvíjet jejich nové druhy, aby těmto nárokům vyhověli, což klade i na ověřovací metodu a na použité přístroje v ní stále vyšší požadavky na rychlost a efektivitu.

Na dostupných trzích se vyskytuje pouze omezené množství komerčních druhů spektrometrů, jejichž variabilita už není dostačující pro potřeby laboratoří a možnost nechat si vyrobit spektrometr na míru je již příliš nákladná. Laboratoře se proto snaží tento deficit na trhu nahradit vývojem a výrobou vlastních spektrometrů, které budou vyhovovat jejich požadavkům. Pro sestavení se sice opět použijí komponenty z dostupných trhů, ale celková variabilita, kterou trh s komponenty umožňuje a samotná možnost měnit parametry a vytvářet dodatečné funkce přístroje během jeho návrhu je mnohonásobně výhodnější a atraktivnější než zakázková výroba.

Tato práce vznikla pro laboratoř laserové spektroskopie, která tímto reaguje právě na onu díru na trhu, kde chybí cenově dostupný spektrometr, který disponuje kompaktními rozměry a transmisní difrakční mřížkou, kterou lze dle potřeby rotovat tak, aby rozšířila pole měřených vlnových délek.

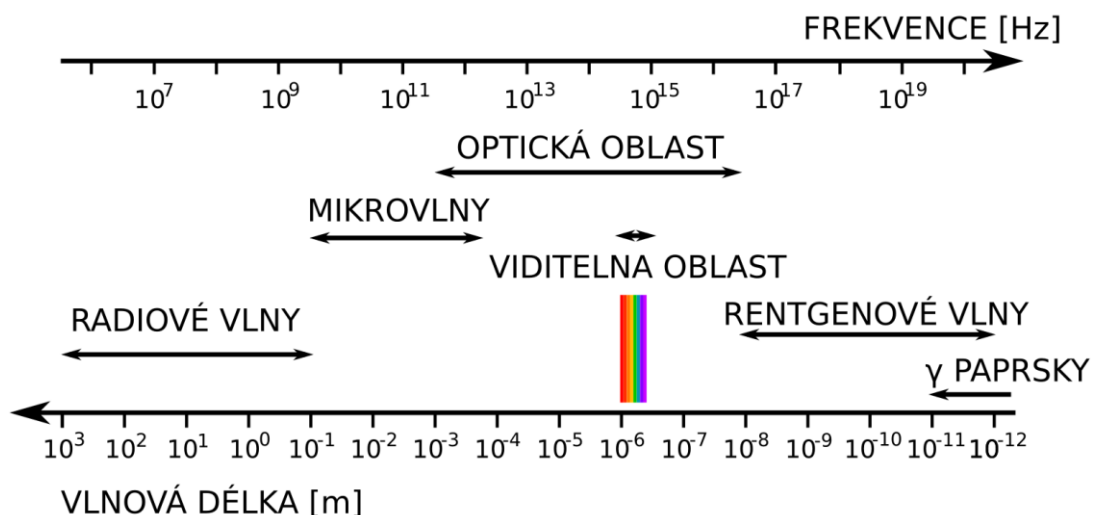
V teoretické části práce je ve zkratce vysvětlen pojem spektroskopie a jaké má odvětví, vysvětlen základní princip metody LIBS a její instrumentace, dále je zde popsán princip zobrazovacího spektrometru a rozbor všech jeho komponent. V praktické části se práce věnuje návrhu samotného přístroje, kde je popsán celý postup vývoje od prvotně zadaných parametrů, přes teoretické výpočty a hledání jednotlivých možností konstrukce a až po finální návrh podoby spektrometru s výčtem všech komponent, ze kterých se bude skládat. Simulace optického návrhu byla provedena v programu **Zemax** a jeho konstrukční návrh vymodelován v programu **Inventor**.

1 Spektroskopie

Spektroskopie je studium absorpce a emise záření (např. elektromagnetického záření), které je vyzařováno hmotou, ve vztahu k závislosti těchto procesů na vlnové délce záření. Spektroskopická analýza byla rozhodující při vývoji nejzákladnějších teorií fyziky, a to i včetně kvantové mechaniky, speciální a obecné teorie relativity či kvantové elektrodynamiky. Spektroskopie byla klíčovým nástrojem při rozvoji vědeckého poznání nejen elektromagnetických sil, ale i silných a slabých jaderných sil.

Různé druhy spektroskopie byly použity prakticky ve všech vědeckých a technologických odvětvích. Radiofrekvenční spektroskopie jader v magnetickém poli byla použita v lékařské technologii zvané magnetická rezonance (MRI) pro vizualizaci vnitřní měkké tkáně těla s dosud nevídaným rozlišením. Mikrovlnná spektroskopie byla použita k objevu takzvaného „*třístupňového černého záření*“, tedy zbytku velkého třesku, ze kterého se předpokládá vznik vesmíru. Vnitřní struktura protonu a neutronu a stav raného vesmíru až do první tisícininy vteřiny jeho existence jsou objasněny spektroskopickými technikami, které využívají velké urychlovače částic při srážkách s vysokou energií. Složky vzdálených hvězd nebo i prvotní zastoupení prvků před vytvořením prvních hvězd může být určena optickou, rádiovou a rentgenovou spektroskopií. Optická spektroskopie se však běžně používá k identifikaci chemického složení hmoty a ke stanovení její fyzické struktury.

Techniky spektroskopie jsou velmi citlivé. Jednotlivé atomy, a dokonce i různé izotopy stejného atomu mohou být detekovány mezi 10^{20} či více atomy jiného druhu. Stopová množství znečišťujících látek nebo kontaminujících látek jsou často detekována nejučinněji právě díky spektroskopii. Některé typy mikrovlnné, optické a gama-paprskové spektroskopie jsou schopny měřit infinitesimální frekvenční posuny v úzkých spektroskopických liniích. Frekvenční posuny malé jako jedna část z 10^{15} měřené frekvence mohou být pozorovány laserovými technikami s vysokým rozlišením.



Obrázek 1: Spektrum elektromagnetických vln. [2]

Spektroskopie dnes pokrývá značnou část elektromagnetického spektra. **Obrázek 1** shrnuje elektromagnetické spektrum ve frekvenčním rozsahu více jak 14 ti řádů. Spektroskopie se však neomezuje pouze na elektromagnetické záření, protože energie fotonu E (kvantum světla) souvisí s jeho frekvencí f vztahem $E = hf$, kde h je Planckova konstanta. Spektroskopie ve skutečnosti zkoumá míru interakce fotonů s hmotou jako funkcí fotonu energie. V případech, kdy zkoumaná částice není foton, se spektroskopie zabývá měřením toho, jak částice interaguje s testovanou částicí nebo materiálem jako funkce energie zkoumané částice.

Příkladem částicové spektroskopie je technika povrchové analýzy známá jako spektroskopie ztráty elektronové energie (EELS – Electron energy loss spectroscopy), která měří energii ztracenou, když se nízkoenergetické elektrony (obvykle elektrony s 5–10 eV) srazí s povrchem. Sražený elektron občas ztrácí energii excitací povrchu, měřením energetické ztráty elektronu tak lze měřit vibrační excitace spojené s povrchem. Na druhém konci energetického spektra, pokud se elektron srazí s jinou částicí při mimořádně vysokých energiích, vytvoří se množství subatomárních částic. Většina toho, co je známé v částicové fyzice, bylo získáno analýzou celkové produkce částic nebo produkcí určitých částic jako funkce dopadajících energií elektronů a protonů.

Následující podsekcce krátce shrnují metody elektromagnetické spektroskopie, zejména tedy optické spektroskopie. Ačkoli většina ostatních forem spektroskopie není podrobně popsána, mají stejný společný základ jako optická spektroskopie. [1]

1.1 Obecné metody spektroskopie

Produkce a analýza spektra obvykle vyžaduje následující atributy:

- a) zdroj světla (nebo jiného elektromagnetického záření)
- b) disperzní prvek pro rozdělení záření na jeho jednotlivé vlnové délky
- c) detektor pro snímání rozptýleného záření

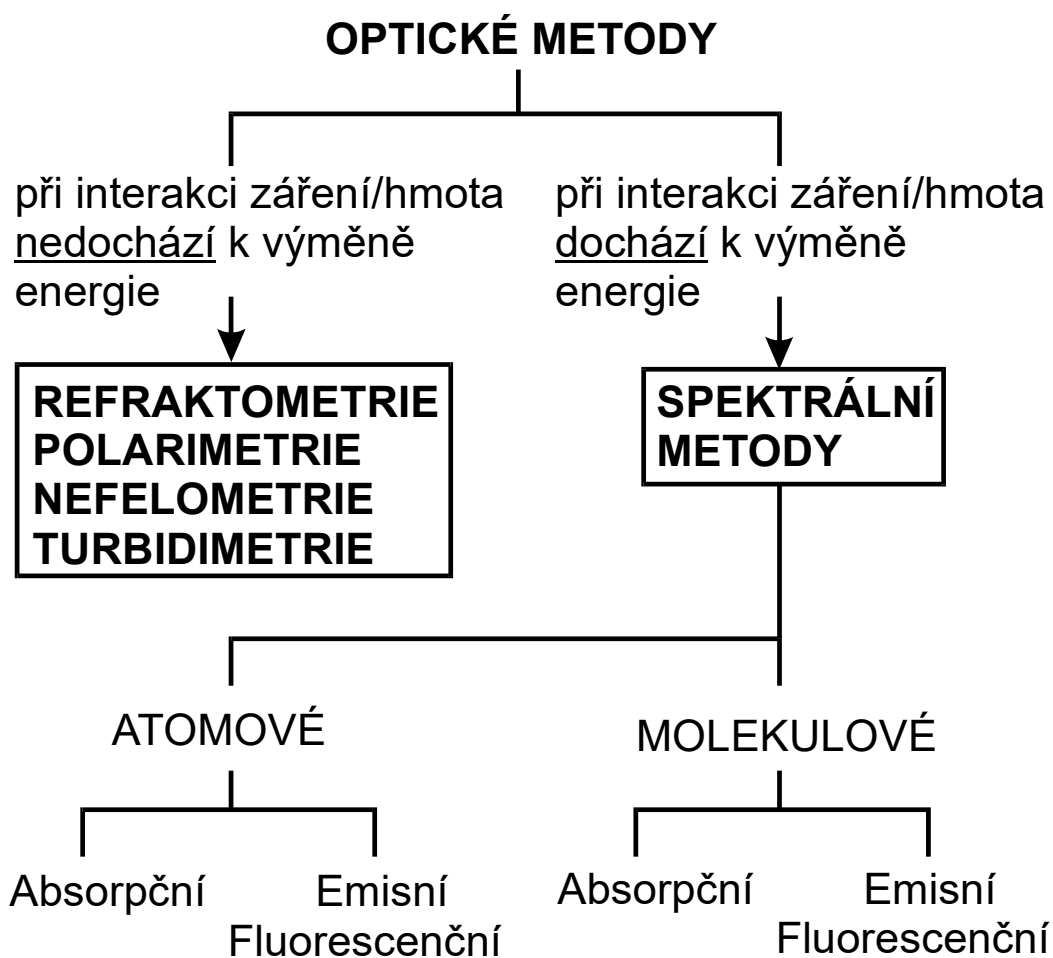
Přístroj používaný k zachycení záření, jeho rozdělení na jednotlivé složky vlnových délek a detekování spektra na detektoru se nazývá spektrometr. Spektra mohou být získána buď ve formě emisních spekter, která ukazují jednu nebo více jasných čar či pruhů na tmavém pozadí, nebo absorpčních spekter, která mají nepřetržitě jasné pozadí s výjimkou jedné nebo více tmavých linií.



Obrázek 2: Balmerova řada vodíku zobrazena spektrometrem s nízkým rozlišením. [1]

Absorpční spektroskopie měří ztrátu elektromagnetické energie poté, co je osvětlen zkoumaný vzorek. Například, pokud je zdroj světla se širokým pásmem vlnových délek namířen na pár atomů, iontů nebo molekul, absorbují částice ty vlnové délky, které je mohou excitovat z jednoho kvantového stavu do druhého. Ve výsledku budou absorbované vlnové délky z původního světelného spektra chybět poté, co projdou vzorkem. Protože většina atomů a mnoho molekul má jedinečné a relativně přesně identifikovatelné energetické úrovně, měření chybějících absorpčních linií umožňuje identifikaci absorbujících druhů. Je také možná absorpce v kontinuálním pásmu vlnových délek. To je zvláště běžné, když existuje vysoká hustota absorpčních linií, které byly rozšířeny silnými poruchami okolních atomů (např. kolize v plynu pod vysokým tlakem nebo vliv blízkých sousedních atomů v pevné či kapalné látce).

Druhý hlavní typ spektroskopie je emisní spektroskopie, která používá různé metody k excitaci sledovaného vzorku. Jakmile jsou atomy nebo molekuly excitovány, relaxují na nižší energetické úrovně a při tom vyzařují záření odpovídající rozdílu energie, $\Delta E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda}$, mezi různými energetickými hladinami kvantového systému. Při použití jako analytického nástroje je toto fluorescenční záření doplňkem chybějících vlnových délek v absorpční spektroskopii. Emisní linie tak budou mít charakteristický „otisk prstu“, který může být spojen s jedinečným atomem, iontem či molekulou. Analýza emisních čar se provádí se stejnými typy spektrometrů, jaké se používají ve spektroskopii absorpční. [1]



Obrázek 3: Základní rozdělení interakce elektromagnetického záření se zkoumanou látkou (vzorkem). [3]

1.2 Atomová spektroskopie

Atomová spektroskopie zahrnuje řadu analytických technik používaných k určení elementárního složení vzorku pozorováním jeho elektromagnetického spektra nebo jeho hmotnostního spektra. Lze detekovat koncentrace prvku miliontinu (ppm) nebo jednu miliardtinu části (ppb) vzorku.

Atomová spektroskopie zahrnuje techniky atomové absorpční spektroskopie (AAS – Atomic absorption spectroscopy), atomové emisní spektroskopie (AES – Atomic emission spectroscopy), atomové fluorescenční spektroskopie (AFS – Atomic fluorescence spectroscopy), rentgenové fluorescence (XRF – X-ray fluorescence) a anorganické hmotnostní spektroskopie (MS – Inorganic mass spectroscopy). AAS, AES a AFS využívají interakce mezi UV-viditelným světlem a valenčními elektrony volných plyných atomů. V XRF se vysokoenergetické nabitě částice srazí s elektrony vnitřního obalu atomu, čímž se zahájí přechody s případnou emisí rentgenových fotonů. Pro anorganickou MS jsou ionizované analytické atomy separovány v magnetickém poli podle jejich poměru hmotnost m na náboj $z \left(\frac{m}{z}\right)$. [4]

1.3 Molekulová spektroskopie

Molekula je soubor pozitivně nabitých atomových jader obklopených oblakem negativně nabitých elektronů. Její stabilita je výsledkem rovnováhy mezi přitažlivými a odpuzivými silami jader a elektronů. Molekula je charakterizována celkovou energií vyplývající z těchto interakčních sil.

Molekulární spektra jsou výsledkem absorpce nebo emise elektromagnetického záření, protože molekuly podléhají změnám z jednoho kvantového energetického stavu do druhého. Zapojené mechanismy jsou podobné mechanismům pozorovaných u atomů, ale jsou o poznání komplikovanější. Další složitosti jsou způsobeny interakcemi různých jader mezi sebou navzájem a s elektrony, což jsou jevy, které neexistují v jednotlivých atomech. Aby bylo možné analyzovat molekulární spektra, je nutné současně vzít v úvahu účinky všech příspěvků různých typů molekulárních pohybů a energií. [1]

Existují dvě primární sady interakcí, které můžeme v molekulárních spektrech pozorovat:

- a) První sada zahrnuje vnitřní pohyby jaderného rámce molekuly a přitažlivé a odpuzivé síly mezi jádry a elektrony.

Mezi první sadu interakcí se řadí: Mikrovlnná spektroskopie [5], Infračervená spektroskopie [1, 6], Ramanova spektroskopie [1], Fotoelektronová spektroskopie [1], Laserová spektroskopie [1] a Spektroskopie omezená Dopplerovým jevem [1].

- b) Druhá sada zahrnuje interakce jaderných magnetických a elektrostatických momentů s elektrony a vzájemně interakce mezi sebou.

Mezi druhou sadu interakcí se řadí: Rentgenová spektroskopie [7], Radiofrekvenční spektroskopie [1], Rezonančně-ionizační spektroskopie [1] a Rezonanční ionizační hmotnostní spektrometrie [1].

2 Spektroskopie laserem buzeného plazmatu

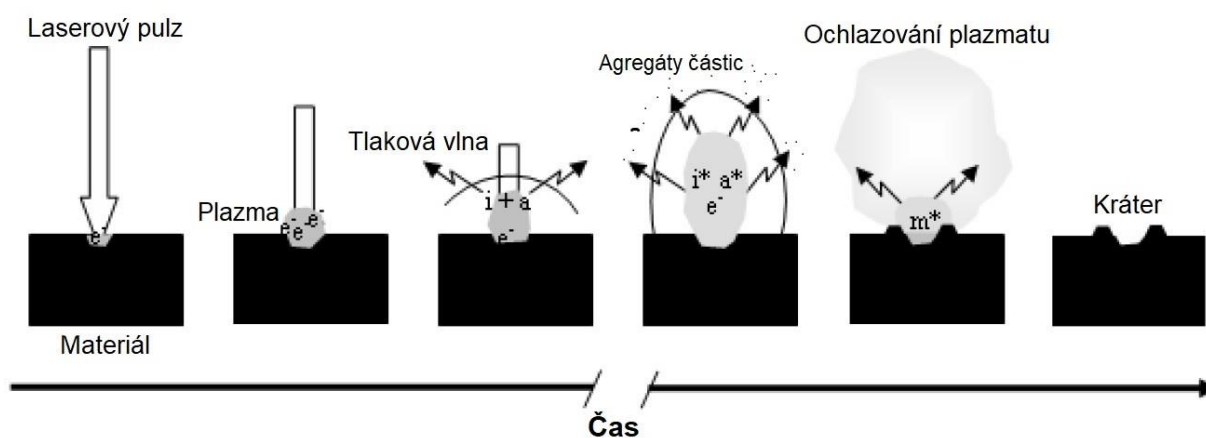
Spektroskopie laserem buzeného plazmatu neboli LIBS (z anglického názvu Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) je výkonná analytická technika, kterou lze použít k detekci a charakterizaci materiálů všech skupenství.

V LIBS je zaostřený laserový paprsek používán pro generování oblaku plazmatu na povrchu pevných a kapalných vzorků nebo uvnitř objemu vzorku plynů, kapalin či aerosolů. Plazma může být vytvořeno buďto pomocí jednoho laserového pulzu anebo pomocí několika opakujících se laserových pulzů. Díky tomu lze snadno získat lokalizovanou mikroanalýzu s informacemi o chemickém složení vzorku, a to jak kvalitativním, tak i kvantitativním. Každý excitovaný atom v plazmě emituje jedinečnou sadu spektrálních čar, díky čemuž je snadno identifikovatelný. V dnešní době existují již celé databáze emisních čar, kde pro identifikaci prvku slouží vlnová délka emisní čáry. Intenzita čáry pak umožňuje při správné kalibraci definovat jaké množství prvku je v materiálu zastoupeno. U LIBS je možné materiál snímat dálkově, protože pro vyhodnocení informací potřebujeme pouze fotony přicházející od vzorku. Tato schopnost provádět analýzu vzorků s odstupem je zvláště důležitá při zacházení s nebezpečnými materiály, vzorky umístěnými v nebezpečném prostředí nebo ve fyzicky nepřístupných místech. LIBS má výraznou výhodu oproti mnoha jiným technikám, protože před analýzou je nutná pouze velmi malá nebo dokonce žádná příprava vzorků a lze ji tedy použít pro rychlou analýzu v reálném čase, a to nejen v laboratorních podmínkách, ale i mimo ni. [8, 9, 10, 16]

2.1 Princip LIBS

Laserový paprsek na povrchu vzorku ablatuje materiál (viz **Obrázek 4**), nastává zde tedy odpařování, atomizace a excitace vzorku. Průběh ablace vzorku ovlivňuje přesnost, citlivost a prostorové i časové rozlišení výsledného měření. Odpařený materiál je emitován z místa dopadu excitačního paprsku, a to ve formě částic pevných, kapalných nebo jako plazmový oblak. Množství materiálu, které se odpaří závisí především na energii, kterou materiál absorbuje. LIBS lze použít k analýze jak vodivých, tak i nevodivých pevných vzorků. U pevných materiálu se laserová ablace skládá ze tří hlavních procesů. Prvním z nich je rozvoj mikroplazmatu začínající fotonovou absorpcí, která je následována ohřevem a fotoionizací. K excitaci polovodivých a nevodivých materiálů společně přispívají elektrony i ionty. U polovodičů může při multifotonové absorpci vzniknout pár elektron – díra, protože je jejich vodivostní pás obsazen elektrony alespoň částečně, což u nevodivých materiálů nelze, protože jejich vodivostní pás není obsazen vůbec. Při vysokých hodnotách zářivého výkonu se ve vodivostním pásu může objevit potřebný počet elektronů a může tak docházet ke generování volných elektronů, které se společně šíří s ionizovanými atomy a v okolní atmosféře vzniká tlaková vlna. Po interakci laserového paprsku s materiálem bude energie paprsku absorbována volnými vodivostními elektrony, které dále předají energii iontům v mřížce, a tím dojde k ohřevu na povrchu materiálu. Vývoj plazmatu závisí na intenzitě samotného paprsku, jeho vlnové délce a tlaku okolního plynu. Pokud laserový pulz trvá pouze několik nanosekund, může být pozdější část laserového pulzu absorbována laserem indukovaným plazmatem, což se označuje jako plazmové stínění. Následujícím procesem je expanze a ochlazování mikroplazmatu. Během ochlazování plazmatu z něj vychází spojitě záření tvořené

především brzdným zářením elektronů, které jsou vyraženy z valenční vrstvy atomů při jejich ionizaci a charakteristickým zářením jednotlivých prvků, vznikající de-excitací elektronů, které byly pomocí energie plazmatu excitovány do vyšších energetických hladin. U každého typu atomu indukují různé energetické úrovně určité fotonové energie pro každý jeden druh atomů, čehož se využívá u měření a získávání spektra pro LIBS. Průběh těchto procesů je dále ovlivněn jak počátečními vlastnostmi plazmatu (po ukončení laserového pulzu), tak i expanzním médiem. Vlastnosti jako elektronová hustota, teplota či rychlost expanze plazmatu zpočátku velmi závisí na daném typu laseru. Následné ochlazování materiálu podporuje tvorbu agregátů a klastrů. Posledním procesem je ablace částic, množství materiálu, které je odpařeno jako částice vytváří kondenzované páry, které však záření neemitují. Odpařený materiál se spolu s materiálem roztaveným nachází okolo kráteru, jehož výsledné rozměry a tvar budou záviset na vlastnostech měřeného vzorku a parametrech laseru (počet pulzů, šířka pulzu, vlnová délka laseru). [8, 10, 11, 15, 16, 22]



Obrázek 4: Posloupnost událostí po dopadu krátkého fokusovaného laserového pulzu (cca 5 ns) na povrch pevného vzorku. (e^- - volné elektrony, i - iontové částice, a - atomové částice, m - molekulové částice, * - excitované částice). Převzato a upraveno z [18]

2.2 Laserová ablace

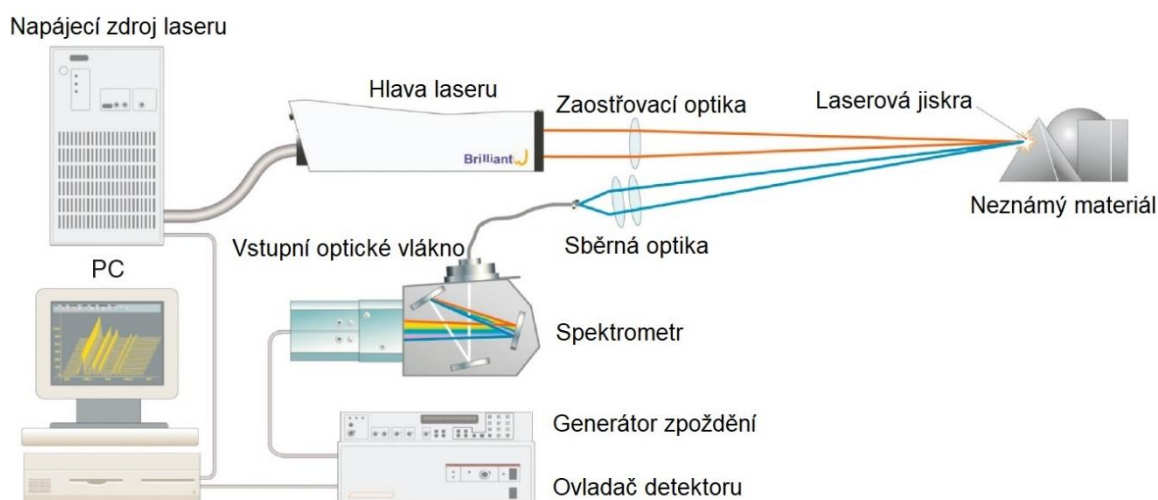
Laserová ablace je proces odběru vzorků v LIBS, jež se používá na pevné nebo kapalné vzorky. Omezuje množství složek, které budou laserovým pulsem odděleny od vzorku a budou přidány do indukovaného plazmatu, čímž přispívají k formování a expanzi dodáváním neutrálních a iontových částic, které spolu s volnými elektrony budou udržovat plazma pomocí laserové absorpce (multifotonová ionizace nebo inverzní brzdné záření). Ve skutečnosti, pokud je plazma vytvářeno v okolním prostředí plyných látek s vysokým ionizačním potenciálem (např. helium), jediný způsob, jak může být udrženo, je díky přítomnosti ablatovaného materiálu.

Ablace je předmětem mnoha studií, teoretických i experimentálních, jejichž hlavním cílem je porozumět vztahu mezi různými parametry laseru (trvání laserového pulzu, vlnová délka laseru, pulzní ozařování a jeho plynulost), charakteristikami vzorku (tepelná vodivost, tepelná difuzivita, odrazivost povrchu, koeficient optické absorpce, bod tání a bod varu), složení okolního atmosférického prostředí a samotné množství ablatovaného materiálu. Pozoruhodné rozdíly jsou pozorovány, pokud je doba trvání pulzu zkrácena z nanosekund na pikosekundy a femtosekundy. U kratších impulsů se časová míra blíží nebo je pod dobou relaxace fononu.

To znamená, že energie laserového pulzu musí být přenesena do materiálu předtím, než dosáhne tepelné rovnováhy. Ablací proces souvisí spíše s foto-fyzikálním roztržením vazby než s tepelným táním, varem a odpařováním zjištěným v nanosekundové časové míře. Je doporučeno, že ablace produkovaná takovými krátkými laserovými pulzy může zabránit nebo alespoň minimalizovat frakcionaci a přispět k reprodukovatelnosti signálu LIBS. Další zajímavou charakteristikou femtosekundových pulzů je to, že indukovaná plazma se rozpíná minimálně o řád rychleji než u nanosekundových pulzů, protože není znovu zahřívána absorpcí laserového paprsku. Intenzita emisní čáry se samozřejmě také rozkládá rychleji přes zanedbatelné pozadí (nízká emise brzdného záření), což eliminuje nutnost použití časově odlišných detektorů. [14, 18]

2.3 Základní instrumentace LIBS aparatury

Pro instrumentaci LIBS aparatury (viz **Obrázek 5**) lze použít různé typy laserů, které se od sebe liší hlavně vlnovou délkou, výkonem nebo délkou trvání pulzu. Nejčastějším druhem laseru, který se v praxi používá je nanosekundový Nd:YAG laser operující na vlnové délce 1064 nm, což je laser využívající aktivní prostředí ve formě krystalu yttrito-hlinitého granátu ($Y_3Al_5O_{12}$) dopovaného ionty neodymu (Nd^{3+}). Jako další lasery použitelné pro metodu LIBS lze zmínit plynové lasery: N_2 laser (337.1 nm), rubínový laser (694.3 nm) nebo excimerové lasery: XeCl laser (308 nm), KrF laser (248 nm) a ArF laser (193 nm). Pokud chceme získat vysokoenergetické pulzy, musíme použít tzv. Q-spínání (Q-switch). Jedná se o prvek fungující na principu uzávěrky, který moduluje jakost rezonátoru. Tento prvek propouští laserové záření až po nárůstu inverzní populace v aktivním prostředí laseru nad určitou specifikovanou mez. Q-spínání můžeme dále rozdělit na spínání aktivní a pasivní. U aktivního Q-spínání jsou ztráty modulovány aktivním prvkem (např. akusto-optický prvek, elektro-optický prvek), zatímco u pasivní Q-spínání (vlastní Q-spínání) jsou ztráty automaticky modulovány satureovatelným absorbérem.

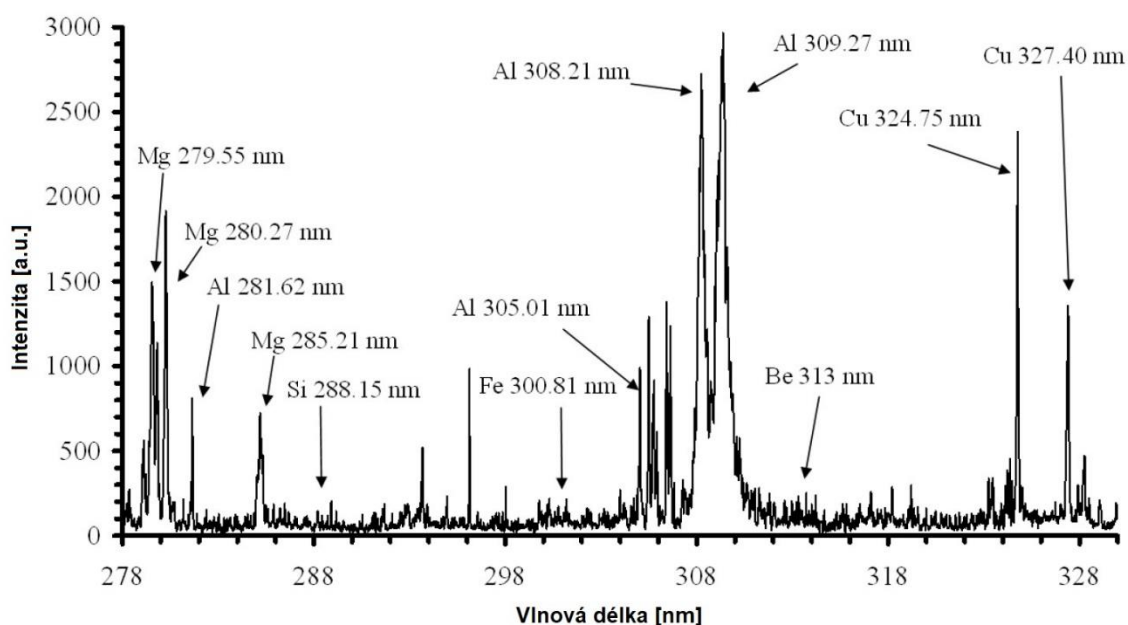


Obrázek 5: Schéma typické laboratorní sestavy LIBS. Převzato a upraveno z [8].

Jako zaostřovací člen laserového paprsku můžeme použít čočku, nebo soustavu čoček s adekvátní ohniskovou vzdáleností, antireflexní povrchovou úpravou a propustností. Sběrné optické prvky spolu s optickým vláknem (optické vlákno při použití pro dálkové snímání) mají potom co nejefektivněji přivést záření od vzorku na vstupní štěrbinu spektrometru, který rozdělí polychromatické bílé světlo na jednotlivé vlnové délky (spektrometr bude blíže popsán v následující kapitole). Vlnové délky jsou pak zachyceny pomocí světlocitlivého čipu a převedeny do binárního kódu, který následně vyhodnotí počítač s vhodným softwarem. [8, 10, 11, 16, 18]

2.4 Zpracování signálu LIBS

Jako výstup z měření LIBS dostáváme spektrum, které představuje závislost intenzity záření emitovaného plazmatem na vlnové délce. Vlnová délka zde představuje údaj kvalitativní, zatímco dle hodnoty intenzity záření pak lze určit obsahy jednotlivých prvků obsažených v měřeném vzorku, což je údaj kvantitativní. [15, 20]



Obrázek 6: Ukázka typického LIBS spektra vzorku hliníkové slitiny AL 7010. Energie laseru byla 100 mJ při vlnové délce 1064 nm. Převzato a upraveno z [21].

Každý materiál má díky svému chemickému složení jedinečné spektrum, podle kterého jde identifikovat. Na **Obrázku 6** lze vidět typickou ukázkou LIBS spektra hliníkové slitiny s označenými čarami většiny stěžejních prvků obsažených v materiálu. Naměřená spektra materiálu se mohou před dalším zpracováním jak pro kvalitativní, tak i kvantitativní analýzu různě upravovat. Jedním z prvních kroků může být normalizace, což je převedení intenzit relativně k vybrané spektrální čáře, k hodnotě pozadí, k jednotkové či celkové intenzitě spektra. Metoda, u které se vztahuje hodnota intenzity spektrální čáry na hodnotu jiné čáry, jež náleží prvku známé koncentrace se nazývá metoda porovnávacího prvku. Odečtení pozadí není vždy nutným postup, avšak při analýze koncentrací je obvyklý a provádí se pro každou čáru zvlášť. Pro zpřesnění výsledků se tvar čáry prokládá pseudo-Voigtovým profilem a intenzita je počítána jako plocha pod ním. U kvantitativní analýzy se postupuje sestavením

kalibrační křivky, tedy aplikací vybraných chemometrických metod mnohorozměrné analýzy (např. PLS – Partial least squares), nebo bezkalibračním přístupem.

Spektra, která jsou chystaná k použití pro další různá statistická zpracování, lze upravit i škálováním proměnných k jednotkovému rozptylu (což ukazuje změnu měřítka souřadného systému, jenž obsahuje také změnu vzdálenosti objektů), centrováním (mean-centering) což je posun centra souřadného systému beze změny vzdálenosti mezi jednotlivými objekty nebo některou ze složitějších transformací. Nicméně s těmito metodami je potřeba zacházet opatrně, protože ne vždy jsou užitečné pro potřebný výsledek. Například škálování může zvýšit váhu proměnných s velmi malým rozptylem, čímž zahrne do dalších výpočtů nezanedbatelnou chybu. [15]

2.5 Výhody a nevýhody LIBS

Díky zlepšení instrumentálních schopností a znalostí o základních aspektech laserem indukované plazmatické spektroskopie umožnilo velké rozšíření do laboratorních aplikací. Výsledkem je, že LIBS dnes konkuruje jiným běžným laboratorním technikám, přičemž si stále drží některé z níže uvedených výhod, ale zároveň by se analytický výkon, tedy přesnost, opakovatelnost a reprodukovatelnost této techniky mohla zlepšit, aby byla skutečně konkurenceschopná v porovnání s jinými zavedenými technikami. [17]

2.5.1 Výhody LIBS

Velký úspěch LIBS je způsoben řadou výhod, díky nimž je tato analytická technika jedinečná. Jednou z největších výhod této techniky je bezesporu možnost ji aplikovat na téměř všechny druhy materiálů, a to ve všech skupenstvích (pevné látky, kapaliny, plyny nebo aerosoly) zároveň je použitelná i pro analýzu polovodičů, supravodivých materiálů nebo extrémně tvrdých materiálů, které by šlo jen s velkými obtížemi převádět do měřitelných roztoků. Při úpravě takto složitých vzorků by mohlo dojít k jejich kontaminaci a degradaci, což by zapříčinilo změnu chemického složení vzorku. Díky LIBS lze provádět víceprvkovou analýzu, lokalizovanou mikroanalýzu nebo analýzu povrchu. Samotné vzorky pak vyžadují pouze velmi malou nebo dokonce žádnou úpravu před měřením, což společně s rychlou odezvou systému, možností dálkového snímání pro maximální bezpečnost během měření dělá z této techniky velmi rychlou a efektivní metodu použitelnou jak v laboratořích, tak i v terénu. [11, 22]

2.5.2 Nevýhody LIBS

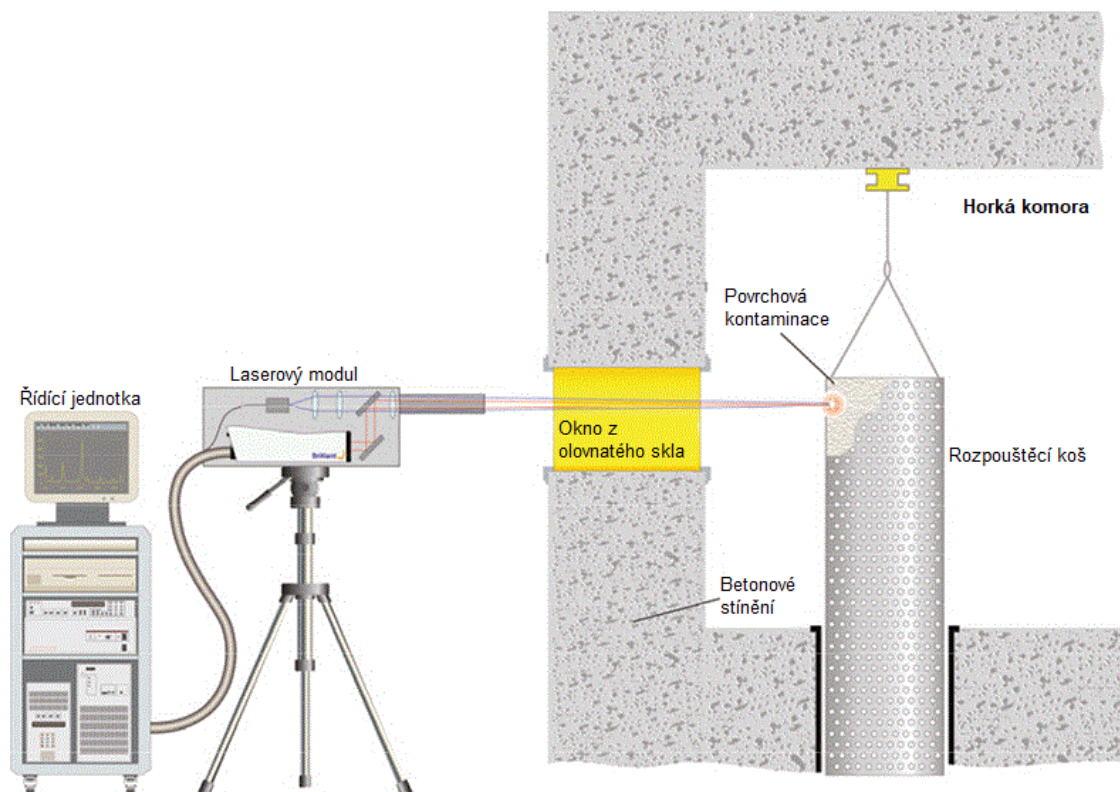
Pokud srovnáme LIBS například s hmotnostní spektroskopií s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP MS) nebo s optickou emisní spektroskopií s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP OES) uvidíme, že největším omezením LIBS jsou vysoké hodnoty limitu detekce a nízká reprodukovatelnost měření. Jako hlavní důvod těchto vad můžeme označit velké množství experimentálních parametrů ovlivňujících analytický signál (výkon laseru a jeho vlnová délka, úhel dopadu mezi měřeným povrchem a laserovým paprskem, délka pulzu a vliv okolní atmosféry). Pokud chceme co nejvíce zvýšit výkonnost musíme tyto nežádoucí faktory co nejvíce eliminovat např. pomocí ablační komory ve které můžeme regulovat atmosféru v okolí měřeného vzorku nebo za použití dvoupulzního uspořádání LIBS (double pulse – DP LIBS) a metodou reheating. [11, 22]

2.6 Použití v praxi

V praxi je u analytických přístrojů neocenitelnou vlastností hlavně rychlá odezva a možnost měření v terénu, což se dá využít především při monitorování životního prostředí, zkoumání objektů a památek kulturního dědictví, geologických průzkumů a v oblasti bezpečnosti (detekce a identifikace nebezpečných chemických/biologických látek nebo výbušnin). [15]

Označení jednotlivých druhů metody LIBS pro dálkovou detekci se v pramenech různí. Nejvhodnějším označením je rozdělení na dvě základní uspořádání pro dálkové měření:

- **remote LIBS** – U tohoto typu uspořádání najdeme vždy vláknové optické části sloužící k vedení záření laseru ke vzorku a záření plazmatu do spektrometru. Nejčastější použití této metody je v obtížně přístupných nebo nebezpečných oblastech (jaderné elektrárny, slévárny apod.). Metodou lze měřit také i pod vodou (*underwater LIBS*). [15, 23]



Obrázek 7: Schématické znázornění rozložení teleskopického přístroje LIBS v továrně na zpracování tepelného oxidu. Převzato a upraveno z [25].

- **stand-off LIBS** – V tomto uspořádání jsou laserový svazek i záření plazmatu vedeny skrz otevřenou atmosféru, což tuto metodu dělá jedinečnou. Tato ojedinělá výhoda má však svá omezení právě v průchodu záření atmosférou, která může mít vliv na výsledky měření (vlhkost a tlak vzduchu, rychlost větru, jiná blízká tepelná záření apod.) a zároveň potřebujeme výkonnější laser ve srovnání s laboratorním měřením. [15, 23]



Obrázek 8: rLIBS mobilní laboratoř LIBS od CEITEC VUT – počítačem řízené modulární zařízení schopné provádět analýzu na dálku (vzdálenost i více jak 20 m). [26]

2.6.1 Příruční LIBS (Handheld LIBS)

Díky nedávným technologickým pokrokům bylo možné zkonstruovat lehkou a kompaktní verzi přístroje pro LIBS, která je schopna v podobě větší pistole snadno a rychle identifikovat vzorky v laboratoři, skladu, nakládacím doku či přímo v terénu. Její snadná obsluha zároveň dovoluje i netechnickým pracovníkům spolehlivě zjistit složení daného materiálu, což pomáhá například k urychlení toku materiálu během životního cyklu výroby. Na **Obrázku 9** můžeme vidět příklad Handheld LIBS přístroje Rigaku KT-100S od japonské firmy RIGAKU, který slouží pro rychlou a přesnou identifikaci kovu. [27]



Obrázek 9: Příruční LIBS analyzátor kovů a slitin RIGAKU KT-100S. [27]

3 Optický zobrazovací spektrometr

Pod pojmem optický zobrazovací spektrometr nalezneme přístroj, do něhož vstupní štěrbinou vstupuje elektromagnetické záření a který vytváří na výstupní rovině (fotodetektor) obraz vstupní štěrbinu, jehož poloha je závislá na konkrétní vlnové délce záření. Tato závislost polohy obrazu na vlnové délce vzniká za pomoci disperzního prvku, který je hlavní součástí spektrometru. Disperzním prvkem může být optický hranol nebo difrakční mřížka, která se v současné době používá častěji. [28]

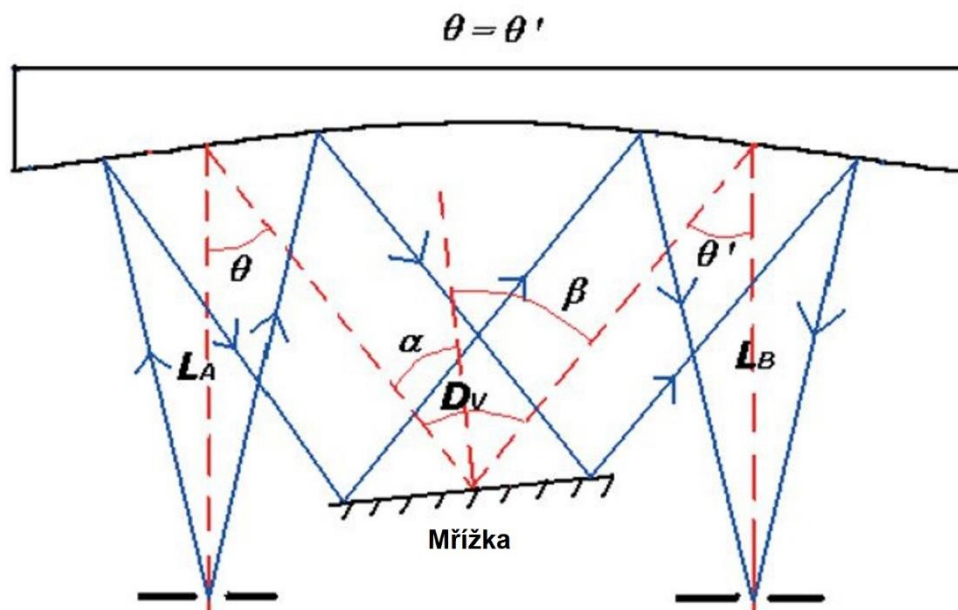
U spektrometru se určují dvě důležité vlastnosti. První z těchto vlastností je rozlišení, jež je minimální vzdáleností mezi dvěma sousedními vlnovými délkami, které je spektrometr schopen od sebe rozeznat. Druhou vlastností je, jak velkou šířku spektra je možno spektrometrem pozorovat. [47]

V této kapitole budou popsány jednotlivé konfigurace vhodné pro použití v LIBS společně s pár dalšími druhy spektrometrů. Dále se tato kapitola bude zabývat jednotlivými hlavními komponenty samotného spektrometru společně se základními principy, na kterých fungují.

3.1 Konfigurace optických spektrometrů pro LIBS

3.1.1 Ebert-Fastie spektrometr

Ebert-Fastie konfigurace se skládá z jednoho velkého sférického zrcadla a difrakční mřížky. Část zrcadla nejprve kolimuje světlo, které dopadne na mřížku, následně samostatná část zrcadla zaostřuje rozptýlené světlo z mřížky na výstupní rovinu. Toto uspořádání je však poněkud nepraktické, jedinou výhodou tak může být pouze absence vyrovnávání dvou zrcadel. [49, 51]



Obrázek 10: Schéma Ebert-Fastie konfigurace. Převzato a upraveno z [51].

3.1.2 Czerny-Turner spektrometr

Czerny-Turner spektrometr se skládá ze dvou konkávních zrcadel a difrakční mřížky. Ačkoli obě zrcadla fungují na stejném principu jako jediné sférické zrcadlo v konfiguraci Ebert-Fastie (nejprve první zrcadlo kolimuje světelný zdroj a druhé pak zaostřuje rozptýlené světlo z mřížky), je geometrie zrcadel v konfiguraci Czerny-Turnera mnohem flexibilnější. Výsledný rozptyl konfigurace je popsán rovnicí:

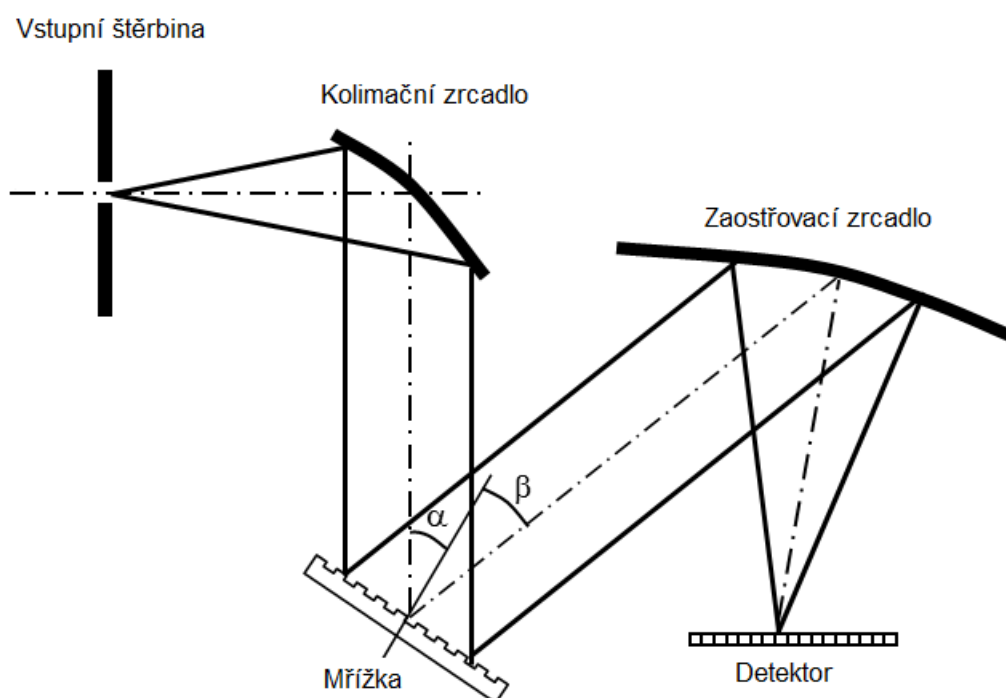
$$d_g(\sin \alpha + \sin \beta) = n\lambda, \quad (3.1)$$

kde d_g je mřížková perioda, α je úhel dopadu, β je úhel difrakce, n je difrakční řád a λ je vlnová délka. Rozlišovací schopnost spektrometru je pak dána pomocí vztahu:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN, \quad (3.2)$$

kde $\Delta\lambda$ je rozdíl mezi dvěma sousedními rozlišitelnými vlnovými délkami a N je celkový počet osvětlených vrypů na mřížce.

Použití asymetrické geometrie má Czerny-Turnerova konfigurace mnohem menší rozměry než konfigurace Ebert-Fastie a zároveň díky vysokému rozlišení a jednoduché konstrukci je v LIBS tento typ nepoužívanější. [47, 51, 52]



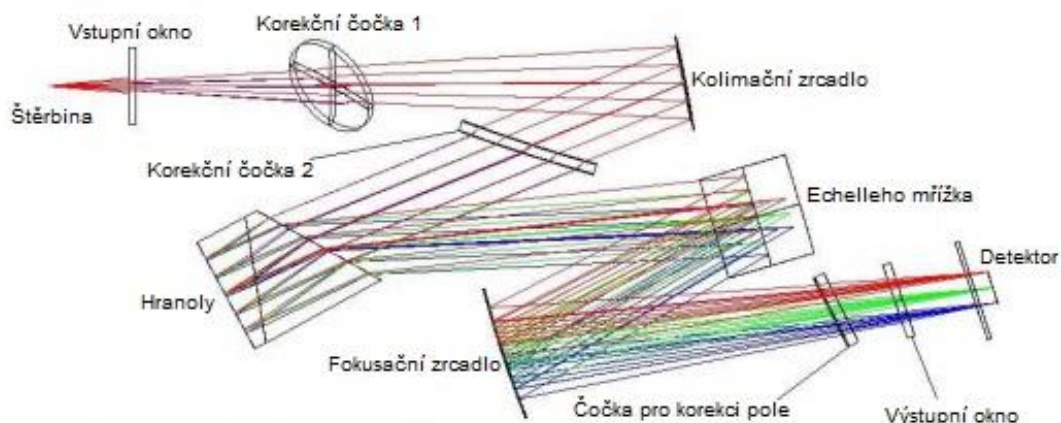
Obrázek 11: Schéma Czernyho-Turnerova spektrometru. Převzato a upraveno z [50].

3.1.3 Echelle spektrometr

V některých ohledech jsou echelle spektrometry podobné Czerny-Turner spektrometrům, ale mají dvě disperzní složky, kterými mohou být buď dvě mřížky, dva hranoly nebo nějaká jejich kombinace. Dva disperzní prvky jsou uspořádány pro

rozptylování světla ve dvou kolmých nebo pravoúhlých směrech. V důsledku toho mohou být echelle spektrometry navrženy tak, aby současně poskytovaly vysoké spektrální rozlišení a velkou spektrální pásmovou propust, což je u LIBS potřeba.

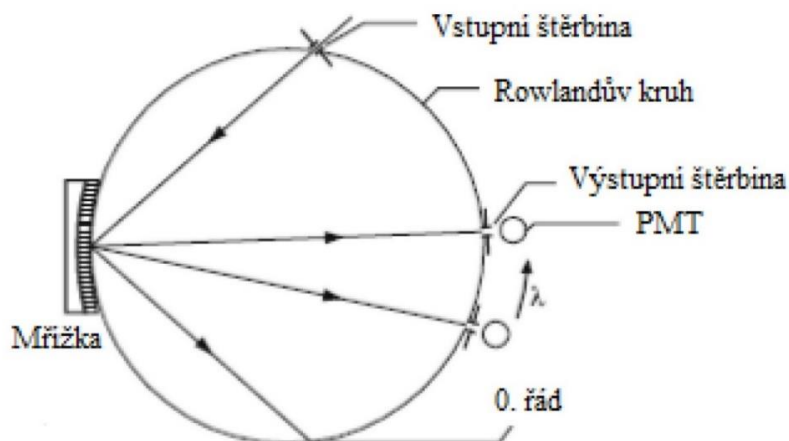
To kontrastuje s tradičním designem Czerny-Turnera, kde existuje kompromis mezi pásmovým a spektrálním rozlišením, protože pokud se nastavuje systém pro vysoké spektrální rozlišení, je důsledkem menší pásmový průchod. Ve většině návrhů spektrografů Echelle nejsou žádné pohyblivé části, což má za následek robustní provedení, které umožňuje použití v přenosných systémech a systémech do nehostinného prostředí. [47, 53]



Obrázek 12: Optické schéma echelle spektrometru Mechelle 5000. Převzato a upraveno z [53].

3.1.4 Paschen-Rungeho spektrometr

Pashen-Rungeho spektrometr kombinuje vlastnosti v podobě širokého spektrálního rozsahu, vysokého rozlišení i možnosti individuálního nastavení citlivosti detekce pro jednotlivé spektrální čáry. V rozvržení tohoto spektrometru je vstupní štěrbin, mřížka a série výstupních štěrbin zasazena do tzv. Rowlandova kruhu. Mřížka je sféricky zakřivena a poloměrem odpovídá poloměru Rowlandova kruhu. Za výstupními štěrbinami se nachází fotonásobiče, které detekují světlo přicházející z výstupní štěrbin. V závislosti na aktuálně měřených spektrálních čarách, jsou vybrány různé fotonásobiče s optimalizovanou citlivostí katody, speciálně při měřeních v ultrafialové a blízké infračervené oblasti. [47, 52]



Obrázek 13: Schéma Pashenova-Rungeho spektrometru. [47]

3.2 Další druhy spektrometrů

3.2.1 Interferometrické spektrometry

Tento druh spektrometrů se vyznačuje vysokým spektrálním rozlišením, ale pouze ve velmi omezeném spektrálním rozsahu, čehož je dosaženo s různými typy interferometrických spektrometrů:

- Některé typy spektrometrů jsou založeny na Fabry-Pérotovu interferometru, kde je mechanicky snímána vzdálenost zrcadla, např. přes piezo-elektrický ovladač, zatímco je zaznamenávána přenášená optická energie. Použitelný spektrální interval je tzv. volný spektrální rozsah, určený vzdáleností zrcadel; typicky v řádu 0,1 GHz–10 GHz. Velká vzdálenost mezi zrcadly umožňuje vyšší výkon, ale také vede k úzkému volnému spektrálnímu rozsahu.
- Spektrometry využívající Fourierovu transformaci mohou obsahovat Michelsonův interferometr, kde lze mechanicky snímat délku jednoho ramena na velkou vzdálenost (milimetry, centimetry nebo více). Aby se získalo optické spektrum signál detektoru v závislosti na čase zaznamenaný během skenování po celé délce ramena musí být transformován pomocí Fourierovi transformace. Zjednodušená verze je *wavemetr* (zařízení pro přesné měření laserových vlnových délek), který se specializuje na přesné měření pouze vlnové délky laserového zdroje, spíše než na zaznamenávání úplných spekter. [29]

3.2.2 Disperzní spektrální analýza

Pro spektrální analýzu širokopásmových ultrakrátkých pulzů lze realizovat zcela odlišný princip. Pulzy zde lze jednoduše poslat dlouhým vláknem, které do systému zavede podstatnou chromatickou disperzi. To pak vede k podstatně odlišným časům průchodu různých spektrálních složek po vlákně: impuls, který měl původní dobou trvání pulzu mnohem nižší než 100 fs může být poté rozložen i na několik nanosekund. Analýzou tohoto světla rychlou fotodiodou a osciloskopem lze získat informace o spektru. Samozřejmě se musí zajistit, aby optické nelinearity neovlivňovaly výsledky, což by u vláken potom silně omezovalo přípustný vrcholový výkon.

Velmi atraktivní vlastností této metody je vysoká rychlost, se kterou lze zaznamenat spektrum. Pro tento účel postačuje jediný ultrakrátký pulz, zatímco běžnému skenovacímu spektrometru to může trvat několik sekund, protože průměruje spektrum přes mnoho pulzů sledu impulsů. [29]

3.2.3 Spektrometry pro vzdálené spektrální oblasti

Tradiční spektrometry pracují ve viditelném spektrálním rozsahu, s infračerveným nebo s ultrafialovým světlem. Existují však také spektrometry pro provoz ve vzdálených spektrálních oblastech, jako je extrémní ultrafialové záření (EUV) nebo oblast rentgenového záření, s vlnovými délkami jen několika nanometrů. Taková zařízení mohou být založena na difrakčních mřížkách s velmi malým řádkováním nebo v oblasti rentgenového záření dokonce na monokrystalech, využívajících periodicitu v atomovém měřítku. [29]

3.3 Optické prvky spektrometru

Optické prvky uvnitř spektrometru jsou rozděleny na dvě hlavní části. První z nich představuje optický kolimační prvek, který paprsek elektromagnetického záření přicházející od vstupní štěrbině kolimuje (rovnoběžné šíření paprsků s ohniskem v nekonečnu) a nasměruje na disperzní člen. Tento člen pak záření separuje na jednotlivé vlnové délky. Separované záření následně vstupuje do fokusační optického prvku, který ho nasměruje a fokusuje na detektor.

3.3.1 Čočky

Za čočku se obvykle považuje kus skla s vybroušenými a dobře vyleštěnými sférickými plochami, které se používají jako součásti optických přístrojů. Sklo u čočky může být nahrazeno kterýmkoli průhledným médiem a sféry mohou být nahrazeny rovinnými nebo asférickými plochami, podstatné je, že čočky fungují na principu lomu světla. Čočky dělíme v zásadě na spojné čočky (spojky) a rozptylné čočky (rozptylky). Podle konkrétního tvaru vybroušení dělíme spojky dále na dvojbypuklé, ploskovypuklé a dutovypuklé a rozptylky na dvojduté, ploskoduté a vypukloduté. Čočky se nejčastěji používají jako zobrazovací soustavy pro maximální redukci jejich aberací (viz. Kapitola Optické vady). [34, 41]

3.3.2 Zrcadla

3.3.2.1 Sférická zrcadla

Sférické zrcadlo (kulové) je vyleštěná sférická plocha. Rozlišujeme duté zrcadlo (konkávní) a vypuklé zrcadlo (konvexní). Základní body popisující geometrii sférického zrcadla jsou střed křivosti a vrchol zrcadla, jejich vzdálenost představuje poloměr zrcadla. Optickou osou pak rozumíme přímkou spojující vrchol a střed křivosti zrcadla. Všechny rovnoběžné paprsky se po odrazu na dutém zrcadle zhruba sbíhají v jediném bodě v jeho ohnisku.

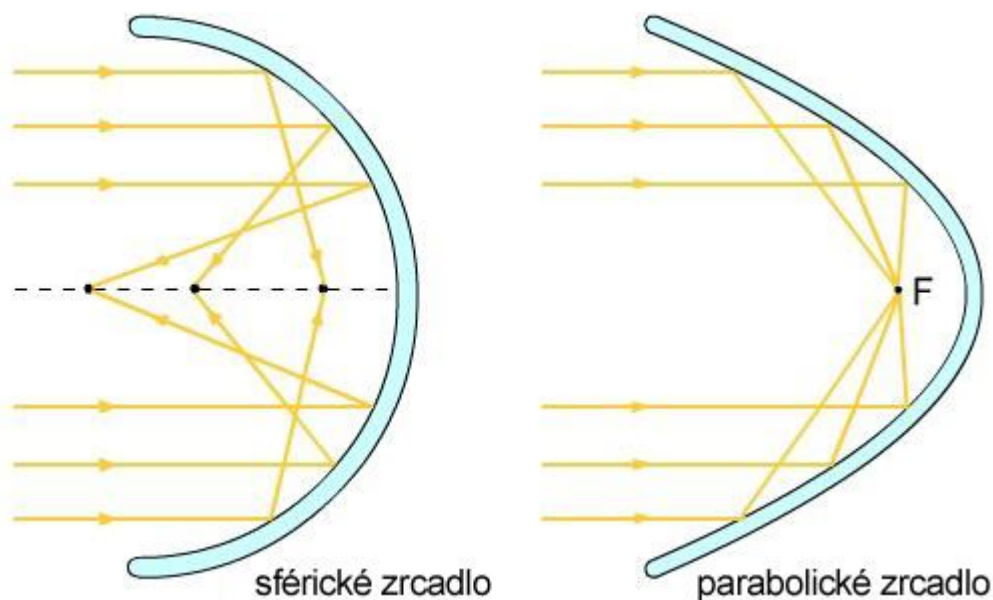
Rovnoběžné paprsky se sejdou v ohnisku F , jen pokud se omezíme na paraxiální paprsky. Sférické zrcadlo je stejně jako čočka zatíženo aberacemi jako otvorovou vadou, komou, astigmatismem a zklenuťí pole. [34]

3.3.2.2 Asférická zrcadla

Jak již bylo zmíněno, sférické zrcadlo nezobrazuje dokonale, použijeme-li k zobrazení široký svazek paprsků. Pokud však máme zobrazovat slabé světelné předměty, je nutné zachytit co nejvíce světla co největším zrcadlem, a v takovém případě má otvorová vada zrcadla významný vliv na kvalitu zobrazení. Pokud se ovšem zobrazují objekty, od nichž jsou přicházející paprsky dokonale rovnoběžné, dokážeme, že obraz vzdáleného bodu bude ostřejší, když namísto sférického zrcadla použijeme zrcadlo parabolické. Podle Fermatova principu platí, že rovnoběžné paprsky se sejdou v ohnisku bez aberací, pokud budou mít všechny stejnou optickou dráhu.

Parabolické zrcadlo nemá na rozdíl od sférického zrcadla ani pro široký svazek paprsků rovnoběžných s optickou osou otvorovou vadu a je tedy karteziánskou plochou zobrazující stigmaticky (bez aberací) osový bod z nekonečna do ohniska. V případě zobrazení mimoosového bodu však bude mít parabolické zrcadlo podobné aberace jako zrcadlo sférické. Naštěstí pro malé zorné pole nejsou aberace šikmých svazků tak důležité jako aberace osových svazků, a proto parabolické zrcadlo umožňuje významné zlepšení obrazu oproti sférickému zrcadlu stejného rozměru. Pro stigmatické zobrazení osového bodu v konečné vzdálenosti bez otvorové vady je možno použít eliptické nebo hyperbolické zrcadlo. Pokud předmět vložíme do ohniska elipsy, vznikne jeho reálný obraz v jeho druhém ohnisku. Pokud předmět vložíme do ohniska hyperboly, vznikne jeho virtuální obraz ve druhém ohnisku hyperboly. Kombinaci parabolického a hyperbolického zrcadla využívá Cassegrainova konstrukce dalekohledu, která netrpí ani otvorovou ani barevnou vadou.

Co se týče aberací, jak již bylo zmíněno, zrcadla nemají barevnou vadu a sférická aberace u parabolického zrcadla zcela vymizela, ostatní aberace však jsou prakticky beze změny. [34]



Obrázek 14: Dráha rovnoběžných paprsků s optickou osou ve sférických a parabolických zrcadlech. [43]

3.4 Difrakční mřížka

Difrakční mřížkou se rozumí optický prvek složený z velkého souboru pravidelně rozložených štěrbin nebo vrypů oddělených mezi sebou vzdáleností srovnatelnou s vlnovou délkou pozorovaného světla. Tato vzdálenost se nazývá perioda mřížky či mřížková konstanta. U reflexní mřížky se povrch skládá z opakujících se difrakčních prvků na odrazném povrchu, zatímco u transmisní mřížky na průhledném povrchu. Základní fyzikální charakteristikou difrakční mřížky je prostorová modulace indexu lomu. Při difrakci bude mít elektromagnetická vlna dopadající na mřížku svou amplitudu nebo fázi elektrického pole či obojí modifikovanou předvídatelným způsobem v důsledku periodické změny indexu lomu v oblasti blízko povrchu mřížky. [49]

3.4.1 Difrakce

Pokud bude do dráhy šíření světla vložena překážka, jejíž rozměry budou srovnatelné s vlnovou délkou λ světla, nastává jev, kdy se světlo dostává za hranice geometrického stínu a dochází k difrakci (ohybu) světla. V rovině pozorování pak nebude zobrazen ostrý obraz překážky, ale nastane rozložení intenzity vlny $I(x, y)$ a vzniká tzv. difrakční obrazec, který se vzhledem k vlnové podstatě světla může mírně nebo i výrazně lišit od stínu překážky v závislosti na vzdálenosti mezi aparaturou a rovinou pozorování, na vlnové délce a na rozměrech aparatury.

Základní teorie difrakce pak říká, že dopadající vlna na kruhovou clonu je propuštěna beze změn v bodech ležících uvnitř otvoru, ale na zadní straně neprůsvitné části clony je zeslabena na nulu. Jsou-li $U(x, y)$ a $f(x, y)$ komplexní amplitudy vlny bezprostředně před a za clonou, získáme závislost:

$$f(x, y) = U(x, y)p(x, y), \quad (3.3)$$

kde $p(x, y)$ je tzv. aperturní funkce, jež nabývá hodnoty 1 uvnitř otvoru a hodnoty 0 mimo otvor. Při dané funkci $f(x, y)$ lze komplexní amplitudu $g(x, y)$ v rovině pozorování ve vzdálenosti d od clony určit pomocí Helmholtzovy rovnice. Difrakční obrazec v bodě (x, y) je pak dán intenzitou:

$$I(x, y) = |g(x, y)|^2. \quad (3.4)$$

Difrakční jevy následně dělíme na Fraunferovu nebo Fresnelovu difrakci v závislosti na tom, zda je šíření ve volném prostoru popsáno pomocí Fraunhoferovy nebo Fresnelovy aproximace. [33, 48]

3.4.1.1 Fraunhoferova difrakce

Fraunhoferovy difrakční jevy jsou jevy v rovnoběžných svazcích, kdy se daná překážka osvětluje rovinnou vlnou a vzniklý difrakční obrazec pozorujeme rovněž v nekonečné vzdálenosti od překážky. V případě Fraunhoferovy difrakce je difrakční obrazec podobný zdroji světla, mluví se tedy o ohybovém obrazci zdroje.

Fraunhoferovu aproximaci lze použít jen tehdy, pokud je vzdálenost d mezi clonou a rovinou pozorování dostatečně velká, aby Fresnelovo číslo:

$$N'_F = \frac{b^2}{\lambda d} \ll 1, \quad (3.5)$$

kde b je největší radiální rozměr apertury. Při šíření světla ve volném prostoru za clonou podle Fraunhoferovy aproximace získáme vynásobením dopadající vlny aperturní funkcí Fraunhoferovu difrakci. [33, 48]

3.4.1.2 Fresnelova difrakce

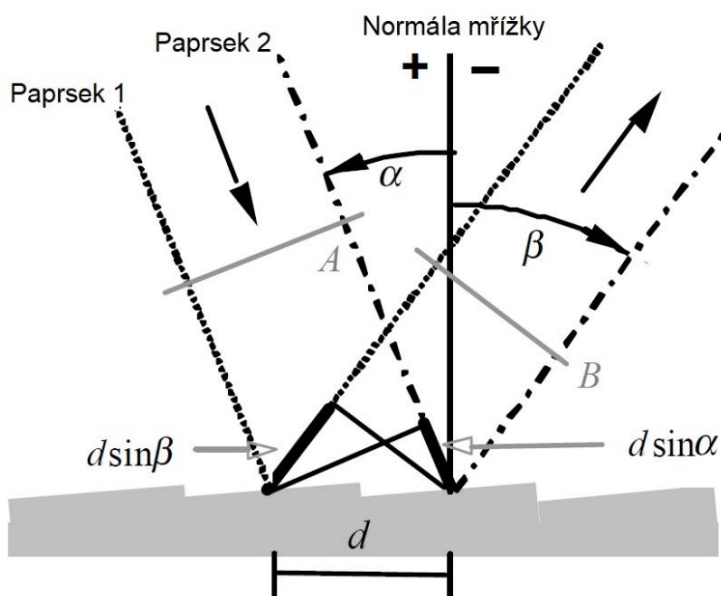
Fresnelovy difrakční jevy jsou jevy ve sbíhavých svazcích, což znamená že zdroj světla jako místo, z něhož ohybové jevy pozorujeme nebo oboje se nachází v konečné vzdálenosti od překážky.

Teorie Fresnelovy difrakce je určena vynásobením dopadající vlny aperturní funkcí $p(x, y)$ bezprostředně za aperturní clonou s dalším šířením ve volném prostoru podle Fresnelovy aproximace. Výsledná hodnota konvoluce závisující na relativní velikosti obou funkcí je určována Fresnelovým číslem, kde a je poloměr apertury: [33, 48]:

$$N_F = \frac{a^2}{\lambda d}. \quad (3.6)$$

3.4.2 Rovnice mřížky

Když monochromatické světlo dopadá na plochu difrakční mřížky, je difraktované do diskretních směrů. Každá drážka mřížky představuje velmi malý zdroj difrakčního světla ve tvaru štěrbin. Světlo difraktované každou drážkou se spojuje a vytváří soubor difrakčních vlnoploch. Užitečnost mřížky představuje její jedinečný soubor diskretních úhlů, podél nichž je pro dané mezery d mezi drážkami difraktované světlo ve fázi se světlem difraktovaným z jakékoli jiné drážky, což vede ke konstruktivnímu interferenci.



Obrázek 15: Geometrie difrakce pro rovinné vlny. Převzato a upraveno z [49]

Princip konstruktivní interference je založen na tom, že pokud je dráhový rozdíl paprsků difraktovaných vedlejšími drážkami roven vlnové délce λ světla nebo některému jeho celočíselnému násobku (difrakčnímu řádu), bude s ním světlo ze sousedních drážek ve fázi, což je vyjádřeno mřížkovou rovnicí:

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta). \quad (3.7)$$

Rovnice řídí úhlové umístění maxima intenzity, když je světlo vlnové délky λ difraktováno z mřížky o mřížkové konstantě d , difrakčním řádu m . V některých případech je vhodné napsat mřížkovou rovnici v podobě:

$$Gm\lambda = \sin \alpha + \sin \beta. \quad (3.8)$$

kde hustota drážek G je převrácená hodnota mřížkové konstanty d .

Platnost těchto mřížkových rovnic je však omezena pouze na případy, kdy dopadající i difraktované paprsky leží v rovině kolmé na drážky mřížky, což splňuje většina difrakčních systémů. Pokud však dopadající paprsek není k drážkám kolmý, musíme rovnici upravit na:

$$Gm\lambda = \cos \varepsilon (\sin \alpha + \sin \beta). \quad (3.9)$$

kde ε představuje úhel mezi dopadajícím paprskem a rovinou kolmou k drážkám mřížky. Pro mřížkovou konstantu pak existuje čistě matematický vztah mezi vlnovou délkou λ a úhly dopadu a difrakce:

$$\beta(\lambda) = \sin^{-1} \left(\frac{m\lambda}{a} - \sin \alpha \right). \quad (3.10)$$

Zvláštní, ale relativně běžný případ může nastat, pokud jsou paprsky difraktovány zpět směrem odkud přišly (viz Littrow konfigurace). [49]

3.4.3 Řády difrakce

Pro konkrétní rozteč drážek d (mřížkovou konstantu), vlnovou délku λ a úhel dopadu α je mřížková rovnice (3.7) obecně splněna pro více než jeden difrakční úhel β . Ve skutečnosti je několik diskrétních úhlů, ve kterých bude splněna podmínka konstruktivní interference. Konstruktivní interference vln difraktovaných od vedlejších drážek vyžaduje pouze to, aby byly vzájemně fázově posunuty. To se například stane, pokud je rozdíl dráhy jedna vlnová délka, v takovém případě mluvíme o kladném/záporném prvním difrakčním řádu ($m = 1/m = -1$). Mřížková rovnice ukazuje, že pouze ty spektrální řády, pro které platí:

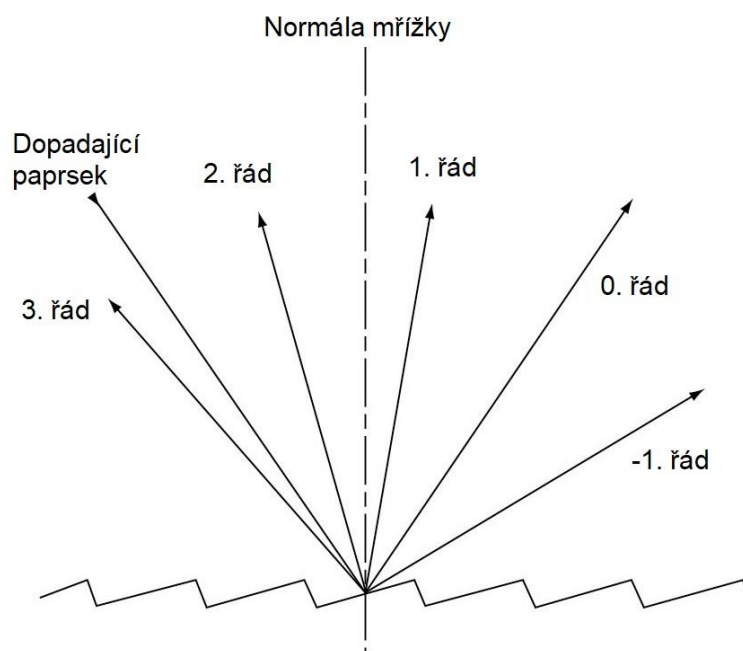
$$\left| \frac{m\lambda}{a} \right| < 2 \quad (3.11)$$

můžou existovat, protože podmínka $|\sin \alpha + \sin \beta| > 2$ nemůže být nikdy splněna. Může zde nastat výjimka v podobě nultého řádu ($m = 0$), která vede k zákonu odrazu ($\beta = -\alpha$), kdy se mřížka chová jako zrcadlo a vlnové délky od sebe nejsou odděleny. Ve většině případů umožňuje mřížková rovnice difrakci světla vlnové délky λ do kladných i pozitivních řádů. Výslovně existují spektra všech řádů m , pro která platí:

$$-2d < m\lambda < 2d. \quad (3.12)$$

Z rovnice (3.7) můžeme vidět rozdíl mezi kladným a záporným spektrálním řádem [49]:

$$\begin{array}{lll} \beta > \alpha & \text{pro kladné řády} & m > 0 \\ \beta < \alpha & \text{pro záporné řády} & m < 0 \\ \beta = \alpha & \text{pro zrcadlový odraz} & m = 0 \end{array} \quad (3.13)$$



Obrázek 16: Ukázka difrakčních řádů na mřížce. Převzato a upraveno z [56].

3.4.4 Disperze

Základní podstatou difrakční mřížky je prostorová disperze světla. Paprsek bílého světla dopadající na mřížku bude při difrakci mřížkou rozdělen na jednotlivé složky vlnových délek, přičemž každá vlnová délka bude odkloněna jiným směrem. Disperze na difrakční mřížce se dále dělí na disperzi úhlovou a disperzi lineární. [49]

3.4.4.1 Úhlová disperze

Úhlová disperze vyjadřuje spektrální rozsah na jednotku úhlu. Úhlové rozpětí $\Delta\beta$ spektra o difrakčním řádu m mezi vlnovou délkou λ a $\lambda + \Delta\lambda$ lze získat derivací rovnice mřížky, pokud je úhel dopadu α konstantní:

$$D = \frac{\Delta\beta}{\Delta\lambda} = \frac{m}{d \cos \beta} = \frac{m}{d} \sec \beta = Gm \sec \beta, \quad (3.14)$$

kde β je dáno rovnicí (3.10) a D je úhlová disperze. Z čehož plyne, že se zvyšující se hustotou drážek G se zvyšuje i úhlová disperze. Pokud je provedena substituce mřížkové rovnice do rovnice úhlové disperze lze ji upravit na:

$$D = \frac{\Delta\beta}{\Delta\lambda} = \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{\lambda \cos \beta}. \quad (3.15)$$

Pro danou vlnovou délku to ukazuje, že úhlovou disperzi lze považovat pouze za funkci úhlu dopadu a difrakce, což je jasnější, když vezmeme v úvahu Littrow konfiguraci ($\alpha = \beta$), v tom případě můžeme rovnici upravit na [49]:

$$D = \frac{\Delta\beta}{\Delta\lambda} = \frac{2}{\lambda} \tan \beta. \quad (3.16)$$

3.4.4.2 Lineární disperze

Lineární disperze vyjadřuje spektrální rozsah na jednotku délky. Pro danou difrakční vlnovou délku λ je lineární disperze systému s mřížkou součinem úhlové disperze D a efektivní ohniskové vzdálenosti $r'(\beta)$:

$$r'D = r' \frac{\Delta\beta}{\Delta\lambda} = \frac{mr'}{\cos\beta} = \frac{mr'}{d} \sec\beta = Gmr' \sec\beta. \quad (3.17)$$

Častěji se jedná o reciprokovou lineární disperzi, což je reciproká hodnota $r'D$, obvykle měřená v nm/mm:

$$P = \frac{d \cos\beta}{mr'}. \quad (3.18)$$

P je míra změny vlnové délky, jež odpovídá změně umístění podél spektra. [49]

3.4.5 Rozlišovací schopnost mřížky

Rozlišovací schopnost mřížky R je její schopnost oddělit sousední spektrální čáry průměrné vlnové délky λ . Obvykle se vyjadřuje jako bezrozměrné číslo v rovnici:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (3.19)$$

kde $\Delta\lambda$ je mez rozlišení, tedy rozdíl vlnové délky mezi dvěma čarami stejné intenzity, které lze ještě rozlišit. Pro stanovení meze rozlišení $\Delta\lambda$ se nejčastěji využívá Rayleighovo kritéria. Toto kritérium říká, že maxima intenzity dvou sousedních vlnových délek jsou rozlišitelná, pokud se maximum intenzity jedné vlnové délky shoduje s minimem intenzity druhé vlnové délky. Teoretická rozlišovací schopnost rovinné difrakční mřížky je dána rovnicí:

$$R = mN, \quad (3.20)$$

kde m je difrakční řád a N celkový počet osvětlených drážek na povrchu mřížky (v případě záporných řádů se bere v potaz absolutní hodnota R). Pro lepší pochopení lze použít rovnici:

$$R = \frac{Nd(\sin\alpha + \sin\beta)}{\lambda}. \quad (3.21)$$

Pokud je vzdálenost drážek d na povrchu rovinné mřížky stejnoměrná, pak je množství Nd jednoduše nahradí šířkou mřížky W :

$$R = \frac{W(\sin\alpha + \sin\beta)}{\lambda}. \quad (3.22)$$

Maximální dosažitelnou rozlišovací schopnost potom dostaneme pomocí rovnice:

$$R_{MAX} = \frac{2W}{\lambda}, \quad (3.23)$$

bez ohledu na difrakční řád m nebo počet osvětlených drážek N . tato hraniční podmínka potom odpovídá Littrow konfiguraci. (viz Littrow konfigurace)

Míra dosažení teoretické rozlišovací schopnosti závisí nejen na úhlech α a β , ale také na kvalitě povrchu mřížky, rovnoměrnosti rozestupu drážek, kvalitě použitých optických prvků v systému a šířce štěrbiny. Jakýkoli odklon difrakční vlnoplochy větší než $\lambda/10$ z roviny (pro rovinnou mřížku) nebo ze sféry (pro sférickou mřížku) bude mít za následek ztrátu rozlišovací schopnosti v důsledku aberací v obrazové rovině. Vzdálenost drážek mřížky musí být konstantní s přesností přibližně jedno procento vlnové délky.

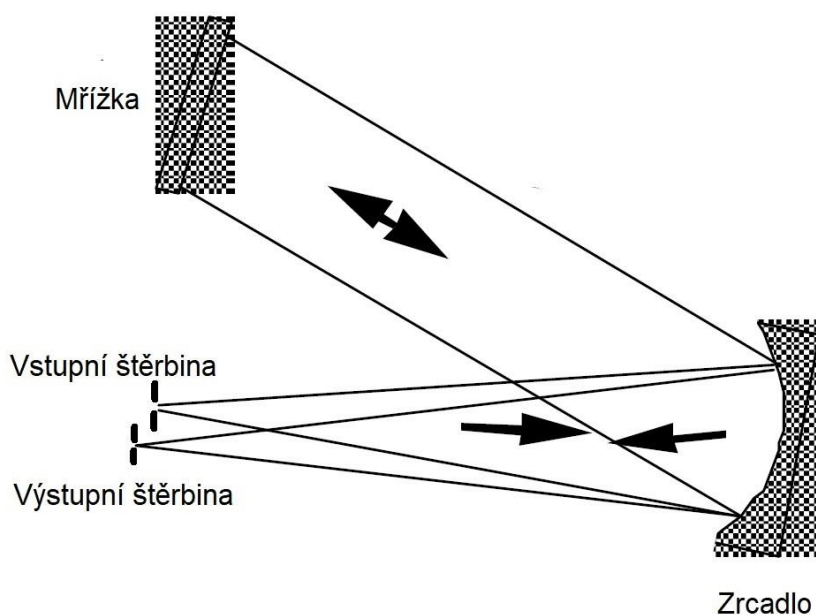
Praktická rozlišovací schopnost mřížky je pak omezena šířkou spektrálních čar emitovaných zdrojem. Z tohoto důvodu se systémy s rozlišovací schopností vyšší než $R = 500000$ obvykle nevyžadují. Výjimkou mohou pak být např. studia spektrálních tvarů čar, Zeemanových efektů a posunů čar, kde není potřebné oddělení jednotlivých spektrálních čar. [49]

3.4.6 Littrow konfigurace

Jak již bylo zmíněno, v Littrow konfiguraci (autokolimační konfiguraci) jsou paprsky difraktovány do stejného směru odkud přišly ($\alpha = \beta$). Pro tento případ pak nastává mřížková rovnice:

$$m\lambda = 2d \sin \alpha \quad (3.24)$$

V Littrow spektrometru je spektrum skenováno pomocí otáčením mřížky; což přeorientuje normálu mřížky, takže se úhly dopadu α a úhly difrakce β mění (i za předpokladu že $\alpha = \beta$ pro všechny λ). Může zde být použit i jeden stejný optický prvek pro kolimátor i pro detektor, protože difrakční paprsky se vrací po stejné dráze jako dopadající paprsky. Obvykle budou vstupní a výstupní štěrbina (či obrazová rovina) od sebe mírně odsazeny ve směru rovnoběžném s drážkami tak, aby se neshodovaly, což většinou vnese do systému mimo-rovinné aberace (out-of-plane aberrations). [49]



Obrázek 17: Spektrometr s konfigurací Littrow. Převzato a upraveno z [49].

3.4.7 Druhy difrakčních mřížek

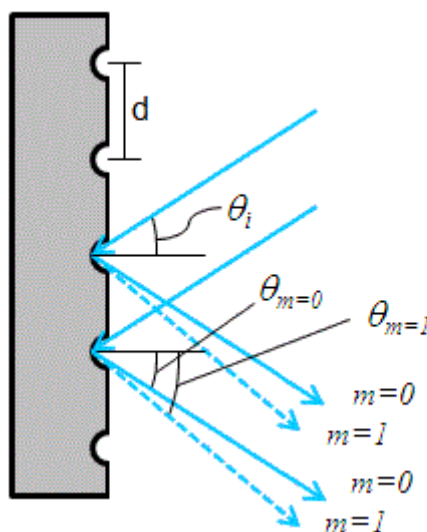
3.4.7.1 Reflexní mřížka

Asi nejběžnější difrakční optickým prvkem je reflexní mřížka, která se tradičně vyrábí nanesením kovového povlaku na destičku a následným nalinkováním rovnoběžných drážek do povrchu. Reflexní mřížky mohou být také vyrobeny z epoxidu nebo plastu za pomoci otisku z výrobní předlohy. Ve všech případech se světlo odráží mimo povrch v různých úhlech, jež odpovídají různým řádům a vlnovým délkám.

Reflexní mřížka, se skládá z opakujících se řad úzkých drážek oddělených vzdáleností d . Příchozí světlo dopadá na mřížku v úhlu θ_i , měřeno od normály povrchu mřížky. Světlo difrakčního řádu m vystupující z mřížky pod úhlem θ_m vzhledem k normále povrchu. Dle geometrických konvencí a obecné mřížkové rovnice ($d \sin \theta_m = m\lambda$) lze definovat výraz pro reflexní mřížku:

$$d[\sin \theta_m + \sin \theta_i] = m\lambda, \quad (3.25)$$

kde θ_i je kladný a θ_m záporný, pokud jsou dopadající a rozptýlené paprsky na protilehlých stranách normály mřížky, jak je znázorněno na **Obrázku 18**. Pokud však jsou paprsky na stejné straně normály mřížky, jsou oba úhly kladné. [57]



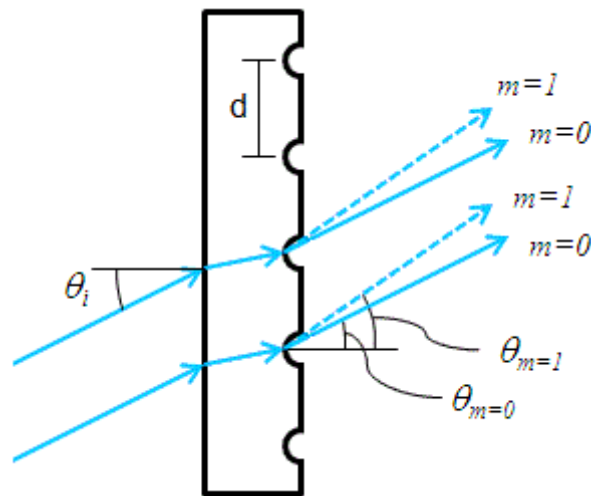
Obrázek 18: Znáznornění průchodu paprsků reflexní mřížkou. Převzato a upraveno z [57].

3.4.7.2 Transmisní mřížka

Další z běžných a v poslední době jedním z populárních druhů mřížek je mřížka transmisní. Tento typ difrakční mřížky je vytvořen vyškrábáním nebo naleptáním transparentního materiálu s opakující se paralelní strukturou, jež vytváří oblasti, kde se světlo může rozptylovat. Při použití podobného geometrického uspořádání, jaké bylo uvedeno výše, lze definovat mřížkovou rovnici pro transmisní mřížku:

$$d[\sin \theta_m - \sin \theta_i] = m\lambda, \quad (3.26)$$

kde jsou oba úhly θ_i a θ_m kladné, pokud jsou dopadající a rozptýlené paprsky na protilehlých stranách normály mřížky, jak je znázorněno na **Obrázku 19**. Pokud však jsou na stejné straně normály mřížky, musí pak být oba úhly negativní. [57]



Obrázek 19: Znáornění průchodu paprsků transmisní mřížkou. Převzato a upraveno z [57].

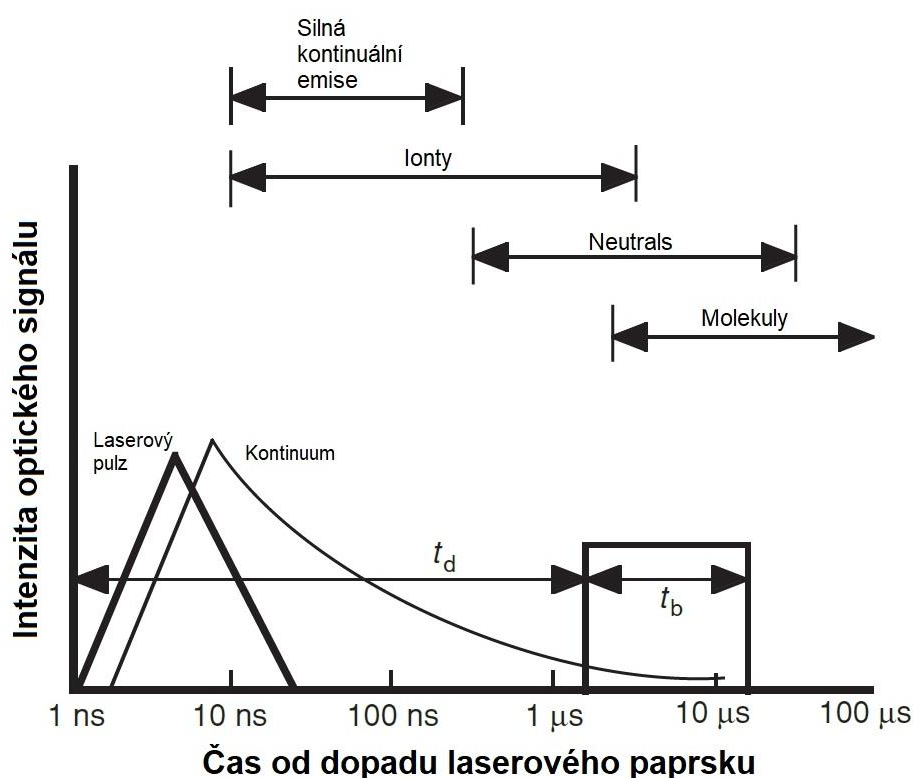
3.5 Detektor

Nejjednodušší fotodetektory zahrnují fotonásobiče (Photomultiplier Tube – PMT) a fotodiody (Photodiode – PD), které se skládají z fotocitlivého materiálu, který generuje signál úměrný množství dopadajícího světla. Umístěním malých fotocitlivých prvků (pixelů) do lineárního nebo dvourozměrného pole se vytvoří detektor pole (Array detector – AD), který poskytuje prostorové informace týkající se světelného spektra dopadajícího na pole detektoru. Mezi běžné příklady detektorů pole patří fotodiodové typy (Photodiode array – PDA), zařízení typu CCD (Charge-coupled device) a zařízení typu CID (Charge-injection device).

PMT a PD jsou vysokorychlostní detektory, které mohou poskytnout časový záznam světelného dopadu na detektor až na subnanosekundové rozlišení. Mohou být použity ke sledování změny v záření plazmatu nebo signálu emise prvku s časem, jak se plazma rozkládá, pokud je naladěna na emisní funkci. Časově rozlišený signál prvku je získán integrací proudu detektoru na kondenzátoru po požadovanou dobu po vytvoření plazmy pomocí sample-and-hold obvodu. Akumulovaný náboj je převeden na napětí úměrné signálu. Pokud musí být současně sledováno více vlnových délek, lze do ohniskové roviny spektrometru umístit několik štěrbin/PMT sestav s pozicemi štěrbin vyrovnanými k emisním vrcholům sledovaných prvků.

Naproti tomu PDA/CCD/CID jsou zařízení integrující světlo. To znamená, že shromažďují dopadající světlo po nějakou dobu, obvykle mikrosekundy (μs), a poté se načte náboj shromážděný na detektoru. Rozdíl mezi těmito dvěma typy detektorů je založen na metodě odečtu. Protože PDA/CCD/CID jsou zařízení představující pole pixelů, signály uložené na každém z nich se odečítají postupně, po jednom pixelu, což omezuje rychlost, s jakou lze celé pole odečíst a připravit k dalšímu měření.

Měření LIBS se obvykle provádí pomocí časově rozlišené detekce plazmového světla. Nejdůležitější je odstranit spektrálně široké bílé světlo, které se vyskytuje na začátku procesu po vytvoření plazmy v čase (0–1 μs). U zařízeních typu PDA/CCD/CID je toho dosaženo za pomoci mikro-kanálové desky (Microchannel plate – MCP) před detektorem pole. Tato komponenta funguje jako světelná klapka, která zabraňuje světlu dopadnout na detektor za ní, pokud je však aktivována, zesiluje dopadající světlo, a to jeho přeměnou na elektrony, zvýšením jejich počtu a opětovnou přeměnou zpět na světlo, které je následně detekováno pomocí PDA/CCD/CID detektoru. Zesílený světelný signál zasáhne při správném načasování fotocitlivé pole ve vhodném čase po vytvoření plazmy a dosáhne se tak časově rozlišené detekce plazmového světla. Detektory obsahující MCP klapku jsou označena jako zesílené detektory, např. ICCD (Intensified charge-coupled device) nebo IPDA (Intensified photodiode array). [61]



Obrázek 20: Časová osnova po vytvoření plazmy, kde jsou ukázány různé druhy převládajících emisí. Čtverec představuje čas, během kterého bylo záření plazmatu monitorováno pomocí detektoru s MCP (t_d je doba zpoždění a t_b šířka měřeného impulzu). Jednopolzní uspořádání (RSP – Repetitive single spark). Převzato a upraveno z [61].

3.5.1 Pixel

Pixel (zkratka utvořená anglickým slovním spojením „Picture Element“, v překladu obrazový prvek, zkráceně px) lze definovat jako nejmenší čtvercový element obrazu, někdy jej lze také definovat jako tzv. světlocitlivou buňku.

Pixely vytváří plochu snímacího senzoru a lze si je představit jako potenciálové studny, které zachycují a udržují náboj (díky síti elektrod pokrývající senzor) ve formě elektronů tak, že každá potenciálová studna reprezentuje jeden obrazový bod. Počet

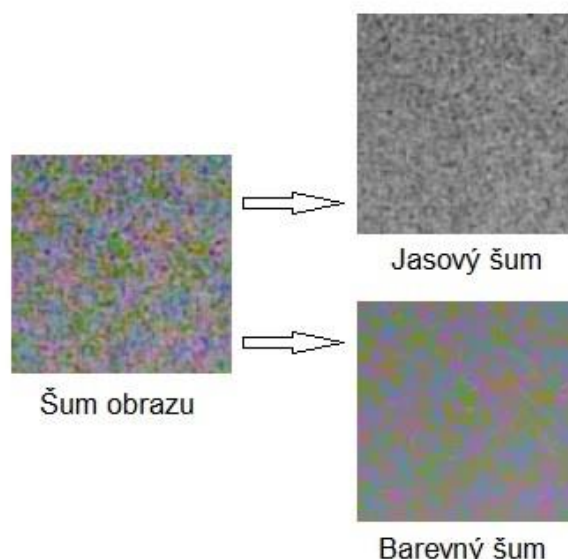
pixelů v horizontálním a vertikálním směru a jejich velikost jsou základní charakteristikou každého senzoru. Každý pixel obsahuje řadu čísel, která popisuje jeho barvu nebo intenzitu (pixely vystavené většímu množství světla akumulují více elektronů a naopak). Přesnost, do které může pixel určit barvu, se nazývá její bit nebo barevná hloubka. Teoreticky, čím více pixelů čip obsahuje, tím více detailů bude schopen popsat.

Velikost pixelů je při výběru kvalitního senzoru klíčovou vlastností. Větší pixel má větší plochu pro shromažďování světla, což znamená, že světelný signál je v daném časovém intervalu silnější. Výsledkem je obvykle zlepšený poměr signálu k šumu (Signal to noise ratio – SNR), což vytváří plynulejší a podrobnější obraz. Dynamický rozsah snímků (rozsah: světlo až tma) se také zvyšuje s většími pixely. Důvodem je, že každá pixelová studna tak může obsahovat více fotonů, než se zaplní a stane se zcela bílou.

Nahrazení plochy čipu velikostně menšími pixely obvykle vytvoří větší šum obrazu. Tmavší oblasti budou obsahovat více šumu než oblasti světlejší. Světlejší oblasti mají totiž silnější signál díky většímu množství světla, což vede k vyšší celkové SNR. [63, 64]

Hlavní příčinou šumu je samovolné uvolnění elektronu z polovodiče bez dopadu fotonu, ten je přitažen elektrodou a přičten k el. emitovaným fotonům. Za špatných světelných podmínek má tento elektron velký vliv na výsledný obraz. Elektrony jsou uvolněny hlavně díky teplu, proto se čipy chladí. [65]

Šum se skládá ze dvou prvků: kolísání barvy a jasu. Barevný nebo „chromový“ šum je obvykle mnohem problematictější a může způsobit, že výsledný obraz nebude použitelný. **Obrázek 21** ukazuje šum na tom, co bylo původně neutrální šedá záplata.



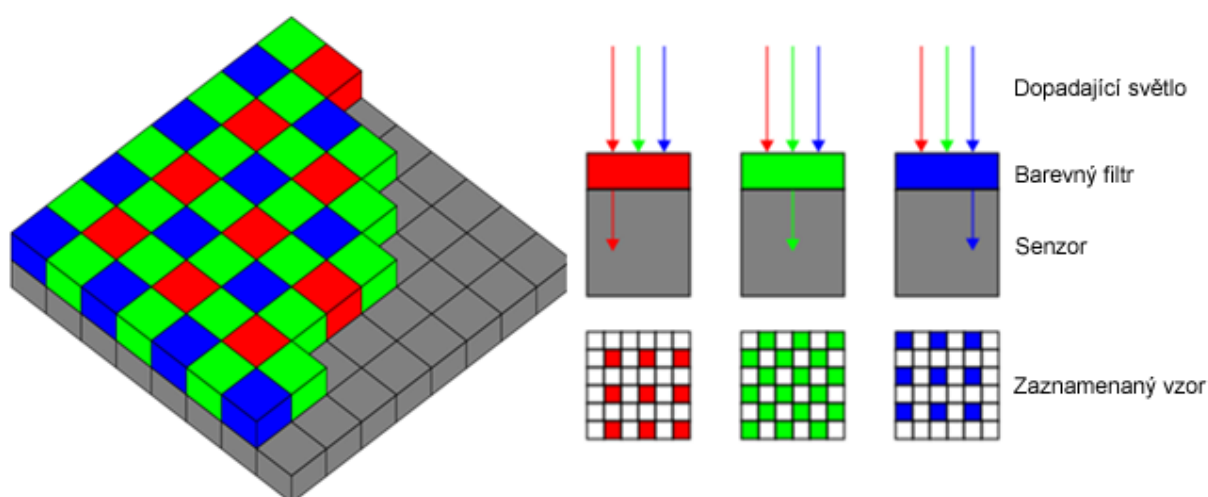
Obrázek 21: Šum neutrálního pozadí. Převzato a upraveno z [63].

Velikost šumu se obvykle popisuje na základě statistického měřítka zvaného „standardní deviace“, která kvantifikuje typickou odchylku, kterou bude mít pixel od své „skutečné“ hodnoty. [63]

3.5.2 CCD čip

Hlavní podstatou CCD je již zmíněná fotodiody o velikosti cca 7 – 25 μm . Její hlavní předností je výborná citlivost na světlo. Nevýhodou je naopak velký teplotní šum. Pro vědecké účely je nutné silnější chlazení (0° až -15°C, pokud se dostane až na -30°C, obraz je již prakticky bez šumu). Chlazení probíhá např. tekutým dusíkem, případně vakuem. V méně náročných aplikacích je dioda chlazená pasivním případně aktivním chlazením.

Fotodiody sama o sobě dokáže zaznamenat pouze úroveň jasu. Při použití samostatné diody je výstupem pouze černobílý obraz. Pro získání barevného obrazu se musí fotodiody doplnit sérií barevných filtrů. Nad každou fotodiody z matice čipu je umístěn jeden ze tří barevných filtrů – červený, zelený nebo modrý. Červený filtr propustí pouze červenou složku světla, zelený zelenou a modrý modrou. Pokud se informace z těchto čtyř sousedních pixelů s filtry složí dohromady, vznikne kompletní RGB barva. Většina čipů využívá pro vytvoření jednoho barevného pixelu informaci ze čtyř diod s barevnými filtry (jeden červený, jeden modrý a dva zelené), což je klasická varianta patentovaná firmou Eastman-Kodak. [65]



Obrázek 22: Bayerova maska a způsob filtrace dopadajícího světelného záření. [66]

3.5.3 CMOS čip

U CMOS (Complementary metal oxide semiconductor) je stejně jako u CCD/ICCD snímacím prvkem fotodiody, která je připojena tranzistorem k řádkovému a sloupcovému vodiči (pasivní CMOS) nebo má vlastní zesilovač a obvod odstraňující šum (aktivní CMOS), což umožňuje přístup přímo ke každé buňce snímače (u CCD se musí číst po řádcích). Nevýhodou toho však je, že fotodiody mají menší plochu kvůli prostoru pro spoje, to znamená větší náchylnost na šum. Šum zvyšují také zesilovače u aktivního CMOS, protože jednotlivé zesilovače nemusí zesilovat stejně, což ovlivňuje obraz. U CMOS mohou být fotodiody na společné destičce s dalšími elektronickými prvky, což vede k menšímu celkovému potřebnému prostoru pro čip, nižší náročnosti na výrobu a také k nižší ceně. Velkou výhodou je pak přirozená odolnost na blooming

(pixely nejsou mezi sebou v řádcích propojeny, fungují jako samostatné buňky), díky přímému přístupu existuje možnost aktivovat pouze část čipu tzv. windowing. [65, 68]

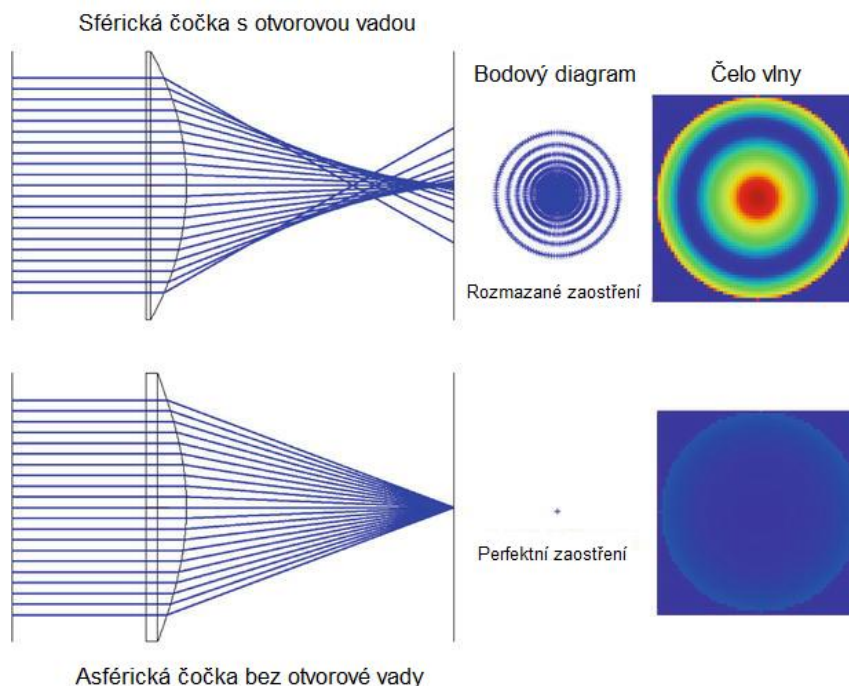
Mezi nejdůležitější vlastnosti CMOS patří vysoká odolnost proti šumu a nízká spotřeba ve statickém stavu. Více energie se spotřebovává pouze na přepínání mezi zapnutým a vypnutým stavem tranzistoru. [67]

3.6 Rozlišení spektrometru

3.6.1 Optické vady systému

3.6.1.1 Sférická aberace (otvorová/kulová vada)

Narušení homocentričnosti svazku paprsků, které prochází optickou soustavou, při zachování jeho symetrie vůči ose svazku, se nazývá sférická aberace. Může se definovat jako: vada optických soustav, kde při zobrazení předmětového bodu na optické ose se paprsky dopadající v různých výškách vstupní pupily, přetínají v obrazovém prostoru v různé vzdálenosti od paraxiálního obrazu (viz **Obrázek 23**).



Obrázek 23: Paprsky zaostřené čočkou se sférickou vadou (nahore) ve srovnání s čočkou bez sférické aberace (dole). Převzato a upraveno z [36].

Je patrné, že rovnoběžný paprsek se po průchodu optickou soustavou neprotíná přesně v ohnisku. Paprsky, které jsou blíže k optické ose mají ohnisko dále než paprsky procházející okrajem optické soustavy.

Obraz bodu se tedy nezobrazí jako bodový, ale jako neostře ohraničená ploška. Velikost sférické aberace však není závislá na velikosti pozorovaného předmětu, ale na velikosti apertury soustavy (průměru objektivu), tedy její relativní světelnosti. Pokud

zmenšíme aperturu, čímž dovolíme průchod pouze paprskům blízkým optické ose, můžeme vadu částečně korigovat. Další možností její minimalizace je použití vhodné kombinace spojky a rozptylky z různých druhů skla nebo namísto kulových ploch použít plochy sférické (např. paraboloid). Menší kulovou chybou mají i ploskovypuklé čočky, popř. soustava dvou slabších čoček (s delšími ohniskovými vzdálenostmi) namísto jedné silné.

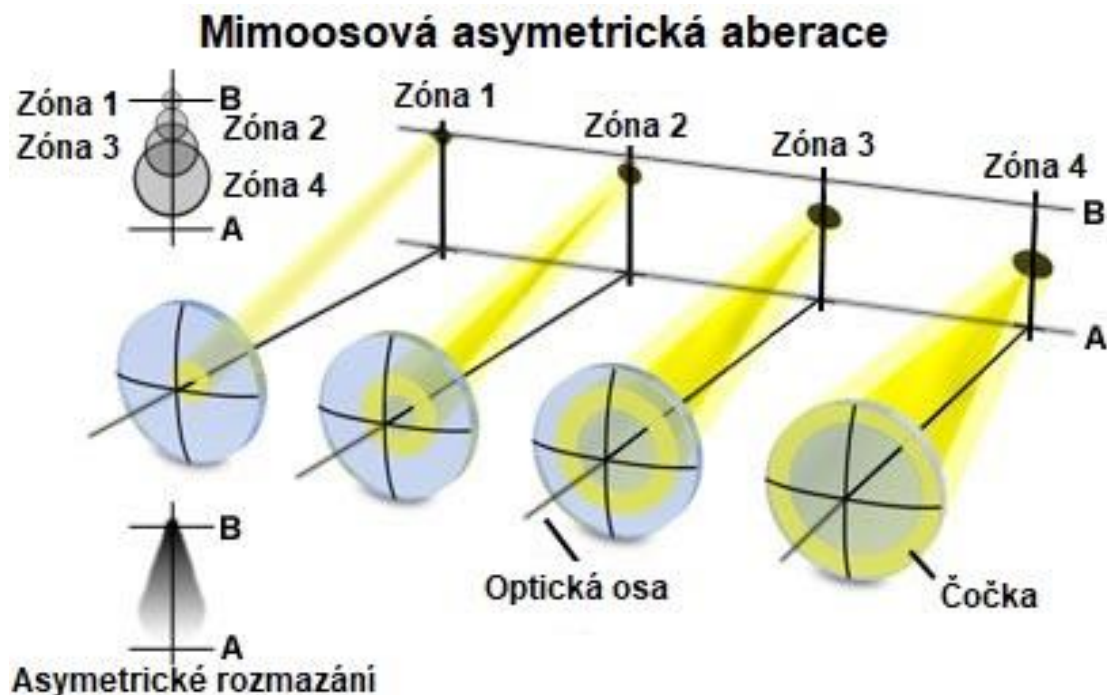
Se sférickou vadou se setkáváme i u zrcadel, hlavně pokud mají kulový tvar. Jedním z řešení její korekce je vložení dutovypuklé čočky před zrcadlo nebo použití sférického (parabolického) zrcadla, u kterého k této vadě nedochází. [33, 34, 35]

3.6.1.2 Asymetrická aberace (Koma)

Asymetrická chyba (koma) je vada, která vzniká při zobrazení mimoosového předmětového bodu širokým svazkem paprsků. V případě, že dopadá paprsek na poloměr křivosti čočky nebo zrcadla šikmo, nenastane v reálné optické soustavě v žádné rovině bodové zobrazení, bod se zobrazí jako stranově symetrická ploška (viz **Obrázek 24**). Světelné paprsky dopadající šikmo na optickou plochu se rozptylují více.

Když vstupní pupilu rozdělíme na řadu koncentrických zón tak, aby každé zóně odpovídala vlastní kružnice, která bude vnější konturou rozptylového obrazce. Výsledný zobrazovaný bod má podobu komety nebo hrušky. Tato chyba se nejčastěji vyskytuje u přístrojů s velkým zorným polem nebo u jednoduchých (nekorigovaných) přístrojů s asférickými plochami.

Koma jde téměř odstranit tak, že se navrhne optická soustava tak, aby byla souměrná vůči středové cloně. Optické soustavy, u kterých je korigovaná sférická aberace i koma, se nazývají aplanatické optické soustavy (tzv. aplanáty). [33, 34, 35]



Obrázek 24: Průchod paprsků a jejich výsledný obraz u čočky zatížené asymetrickou aberací. Převzato a upraveno z [38].

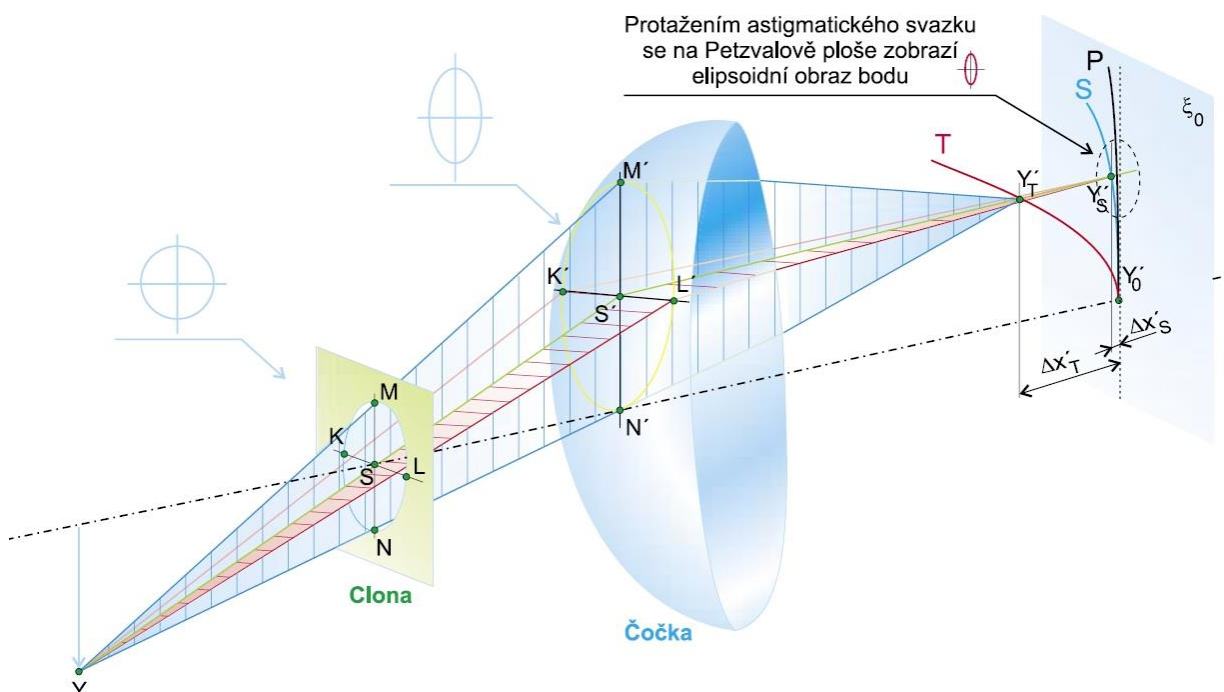
3.6.1.3 Astigmatismus a zklenutí obrazu

Jedná se o vadu úzkých paprskových svazků, jimiž jsou zobrazovány mimoosové body předmětu., které dopadají kolmo na okrajové oblasti čočky nebo zrcadla a lámou se jinak než paprsky dopadající šikmo. Tím vzniká zkreslení pozorovaného obrazu. Tuto vadu označujeme jako astigmatismus (nebodovost). Bod se zobrazí ve tvaru krátké úsečky nebo elipsy. (viz. **Obrázek 25**).

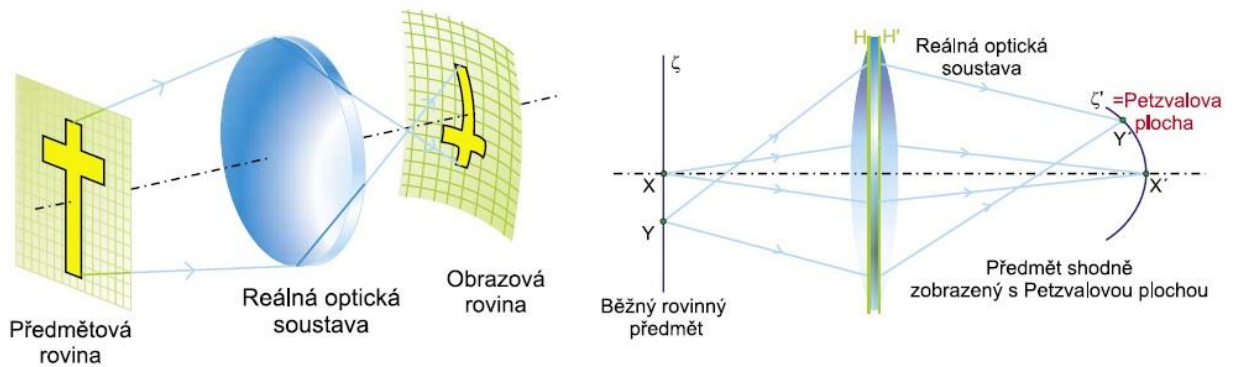
Další vada u optických soustav, která se vyskytuje i při dosáhnutí bodového zobrazení je zklenutí obrazu. Zakřivení optických ploch má za následek, že zobrazované body obrazu se zobrazují ostře v různých za sebou ležících rovinách. Obraz vytvořený takovou optickou soustavou je tedy zklenutý – rovina obrazu není rovinou, ale je zakřivena do kulové plochy, přitom křivost této plochy je v důsledku astigmatismu různá v tangenciálním a sagitálním směru. Tuto plochu nazýváme Petzvalova plocha nebo Petzvalova křivost podle matematika J. M. Petzvala, který se tímto problémem zabýval. Pokud do obrazové roviny umístíme fotodetektor např. CCD či CMOS, bude ostře zobrazena jen určitá oblast za sebou ležících rovin. Tato vada zobrazení se nazývá zklenutí obrazového pole.

Astigmatismus a zklenutí není možné odstranit stejně jako u otvorové vady pro všechny body. Snahou je tedy provést korekci pro body ležící na okraji zorného pole nebo v jeho blízkosti. Toho dosáhneme správnou kombinací čoček, kdy pro určitý úhel, jenž odpovídá okraji zorného pole, splynou body Y_T' a Y_S' v jeden bod Y_{TS}' .

Optické soustavy, ve kterých je odstraněn astigmatismus a obrazové pole je rovinné nazýváme soustavami anastigmatickými nebo též anastigmaty. [33, 34, 35, 39]



Obrázek 25: Astigmatismus šikmých paprsků. [39]

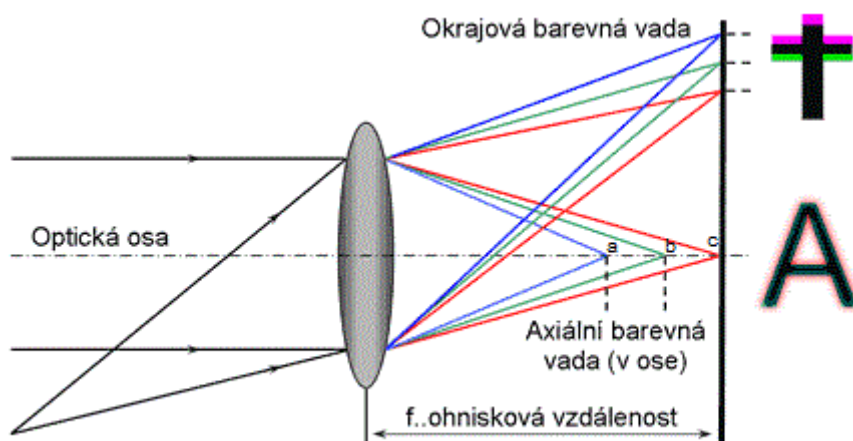


Obrázek 26: Zklení obrazu v zobrazení reálnou optickou soustavou. Každá rovina se zobrazí do Petzvalovy plochy. [39]

3.6.1.4 Chromatické aberace (Barevné vady)

Pokud bílé světlo projde skrz lámavé optické plochy je rozloženo do spektra na jednotlivé vlnové délky. Tento jev se nazývá disperze a je způsoben závislostí indexu lomu prostředí na vlnové délce procházejícího světla. Vady zobrazení vyvolané disperzí materiálu jsou chromatické aberace. Těmito aberacemi, jak již z textu vyplývá, nejsou zatíženy optické soustavy využívající odrazné optické plochy, tedy zrcadla. Na rozdíl od monochromatických aberací se chromatické aberace projevují i v paraxiální prostoru.

V paraxiálním prostoru se tyto aberace rozdělují na dvě skupiny, chromatické aberace polohy a chromatické aberace velikosti. Z principu není možné odstranit obě barevné vady současně pro všechny barvy, proto je libovolná optická soustava vždy zatížena zbytkovým chromatismem (sekundárním spektrem).



Obrázek 27: Znázornění chromatické aberace velikosti (Okrajová barevná vada) a chromatické aberace polohy (Axiální barevná vada). Převzato a upraveno z [40].

Na **Obrázku 27** je znázorněný chod paraxiálního svazku paprsků optickou soustavou. V důsledku disperze se tento svazek paprsků po refrakci v optické soustavě rozkládá na barevné svazky. Svazek červeného světla ($\lambda = 643,8 \text{ nm}$) vytváří zobrazení v bodě c , svazek zeleného světla ($\lambda = 546 \text{ nm}$) vytváří obraz v bodě b a svazek modrého světla ($\lambda = 480 \text{ nm}$) v bodě a . Aby soustava vytvářela ostré zobrazení,

je potřeba ztotožnit zobrazení pro dvě vlnové délky, např. pro modrou a červenou vlnovou délku. Při tomto ztotožnění se provede smíchání paprsků různých barev a výsledné zobrazení je bez zabarvených okrajů.

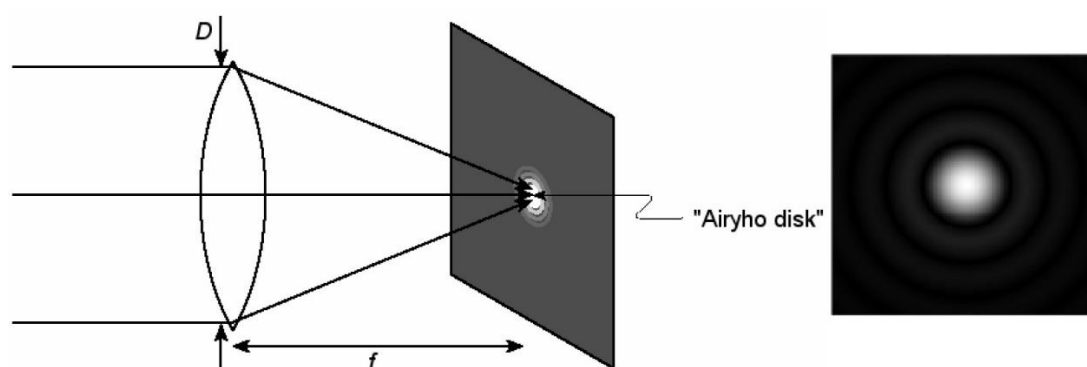
Rozdíl vzdáleností zaostření jednotlivých vlnových délek od optické plochy se nazývá podélná chromatická aberace polohy zobrazení (chromatismus polohy). Změna velikosti zobrazení pro různé vlnové délky světla se nazývá chromatická aberace velikosti nebo (chromatismus zvětšení). Chromatismus zvětšení závisí na chromatismu polohy a polohy vstupní pupily. Pokud je v optické soustavě odstraněn chromatismus polohy, pak velikost chromatismu zvětšení nezávisí na poloze vstupní pupily.

Chromatickou vadu lze redukovat vhodnou kombinací různých optických skel s opačnou hodnotou disperze (např. korunové spojky a flintové rozptylky) nebo použitím materiálů s nízkou disperzí (skla s velmi malou závislostí indexu lomu na vlnové délce).

Pokud některá veličina (např. obrazová ohnisková vzdálenost) nabývá pro světla dvou různých vlnových délek stejné hodnoty, pak se tato soustava označuje za achromatickou vzhledem k této veličině. Odchytky této veličiny pro světla dalších vlnových délek jsou sekundární barevné vady. Pokud je barevná vada veličiny odstraněna pro tři vlnové délky, mluvíme o soustavě apochromatické a optická soustava s odstraněnou barevnou vadou veličiny pro čtyři vlnové délky je superachromatická. [33, 34, 35]

3.6.1.5 Aberace v důsledku vlnové povahy světla

V neposlední řadě brání dokonalému zobrazení bodu zase v bod samotná vlnová povaha světla, tedy difrakce světla na clonách a objímkách optické soustavy. Protože čočky mají konečnou velikost a v podstatě fungují jako „díra“, kterou prochází paprsky světla. Z experimentů se světlem, které prochází otvorem víme, že světelné vlny se budou rozptylovat, což mění směr šíření světla. Jako takový nebude obraz nekonečně ostrý, ale nastane jeho určité rozmazání. Pokud předpokládáme, že světelné vlny dopadající na čočku jsou rovnoběžné, pak u světla nastává Fraunhoferova difrakce. Tato difrakce způsobuje, že bodový zdroj je zobrazován jako obraz konečné velikosti nazývaný Airyho disk (**Obrázek 28**), který ukazuje střídající se světlé a tmavé kruhy.



Obrázek 28: Vliv konečné apertury čočky na zobrazení. Převzato a upraveno z [41, 42]

Čočky nemohou zobrazovat objekty menší, než je jejich Airyho disk. Proto je důležité vědět, jaký je difrakční limit, které čočky. Pro čočku mající průměr D je šířka w prvního tmavého kruhu Airyho disku kde λ je vlnová délka světla a f je ohnisková vzdálenost čočky.

$$w = \frac{2.44\lambda f}{D}, \quad (3.27)$$

Difrakční limity demonstrují vlastní maximální schopnost čočky zobrazovat objekt. Zhruba platí, že rozlišení optické soustavy nemůže být lepší, než je samotná vlnová délka λ použitého světla. [34, 41]

3.6.2 Spektrální rozlišení

Zatímco rozlišovací schopnost lze považovat za charakteristiku mřížky a úhlů, se kterými pracuje, schopnost rozlišovat dvě vlnové délky λ_1 a $\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta\lambda$ obecně závisí nejenom na mřížce, ale také na rozměrech a umístění vstupní štěrbině a výstupní štěrbině či detekčního prvku, aberací obrazu a jeho zvětšení. [49]

3.6.3 Pásmová propustnost (Instrumental bandpass)

Pásmový průchod optického spektrometru závisí jak na rozměrech obrazu vstupní štěrbině, tak na rozměrech výstupní štěrbině nebo detektoru. Pokud budeme ignorovat účinky výšky obrazu je pak pásmo propustnosti B dána rovnicí:

$$B = P \sup (w'w''), \quad (3.28)$$

kde P je reciproká lineární disperze (2-14), w' je šířka obrazu, w'' je šířka výstupní štěrbině (detektoru) a $\sup (w'w'')$ je větší číslo z jeho argumentů:

$$\sup (w'w'') = \begin{cases} w' & \text{když } w' > w'' \\ w'' & \text{v opačném případě} \end{cases} \quad (3.29)$$

Protože P je obvykle vyjádřeno v nm/mm, musí být šířky w' a w'' vyjádřeny v milimetrech (mm), aby se získalo pásmo propustnosti B v nanometrech (nm).

V případech, kdy je obraz vstupní štěrbině větší než výstupní štěrbině (detektor) ($w' > w''$), je pásmo propustnosti omezené obrazem, zatímco v případech, kdy je výstupní štěrbině (detektor) větší, než obraz vstupní štěrbině ($w' < w''$), je pásmo propustnosti omezeno štěrbinou. Dále může být systém primárně omezený kvůli mřížce, a to buď kvůli její rozlišovací schopnosti nebo kvůli vlnovým aberacím, pak je systém omezený mřížkou.

Při návrhu optických spektrometrů jsou šířky vstupních a výstupních štěrbin vybírány vyvažováním spektrálního rozlišení (zlepšení při zužování štěrbině až do limitu) a optickou propustností (zlepšení při rozšiřování štěrbině až do limitu). V ideálním případě je šířka výstupní štěrbině (detektoru) přizpůsobena šířce obrazu vstupní štěrbině ($w' = w''$), což optimalizuje rozlišení i propustnost. Tohoto optima může však být dosaženo pouze pro jednu vlnovou délku, rozlišení ostatních vlnových délek je buď omezené štěrbinou nebo omezené obrazem. [49]

3.6.4 Rozlišení mřížky

Popsáno v podkapitole **3.4.5 Rozlišovací schopnost mřížky**

3.6.5 Rozlišení detektoru

Detektor v podobě CCD či CMOS čipu ovlivňuje celkové rozlišení spektrometru svými pixely. Rozlišení závisí nejenom na velikosti jednotlivých pixelů, ale také na jejich celkovém počtu. Problematika šumu na detektoru v závislosti na velikosti pixelu a typu čipu byla popsána v podkapitole **3.5 Detektor**.

3.6.6 Celková rozlišovací schopnost spektrometru

Jako jedno z nejdůležitějších hodnotících kritérií pro spektrometry je jejich schopnost rozlišit jednotlivé podrobnosti ve měřených spektrech, respektive správně interpretovat šířky spektrálních čar. Rozlišitelnost dvou čar nebo vrcholů v obecném spektru je posuzováno podle Rayleighova kritéria, kdy se posuzuje, zda mezi zobrazenými maximy je zřetelné alespoň 50% minimum. Rozlišovací schopnost dána tímto kritériem je pak popsána stejně jako u difrakční mřížky jako bezrozměrné číslo:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

kde $\Delta\lambda$ je minimální vzdálenost dvou emisních čar, které se podařilo ještě rozlišit.

Dalším užívaným kritériem je zobrazení čistě emisní čáry za pomoci spektrometru. Výsledné zobrazení se nazývá instrumentálním profilem přístroje (pro danou vlnovou délku) a jeho příslušná pološířka (FWHM – Full Width at Half Maximum) instrumentální pološířkou. Samotné zobrazení fyzikálně velmi úzké emisní čáry je považováno za velmi přesné klasifikační měřítko rozlišovací schopnosti spektrometru.

Celková rozlišovací schopnost spektrometru je dána velikostí vstupní štěrbiny, kvalitou a kombinací použitých optických prvků (jež jsou ovlivněny jak optickými, tak vlnovými aberacemi), celkovým zvětšením soustavy, difrakční mřížkou (která ovlivňuje zobrazení dle typu, hustoty vrypů a použitou technologií výroby) a použitým detektorem. [75]

4 Vývoj vlastního spektrometru

Jak již bylo zmíněno v úvodu, tato práce a její samotné zadání vzniklo jako reakce na aktuální situaci, která vznikla v podobě díry na trhu se spektroskopickými přístroji.

Na trhu se momentálně nevyskytuje spektrometr, který by nabízel možnost použití transmisní mřížky s možností rotace, adekvátního detektoru v podobě CCD či CMOS čipu, a to vše sloučené do kompaktního těla tak, aby výsledný přístroj odpovídal požadavkům pro aplikace ve spektroskopii laserem buzeného plazmatu (LIBS).

Použití transmisní mřížky by mělo zajistit vyšší úroveň detekovaného signálu než při použití mřížky reflexní, což je pro vyšší poměr signálu vůči šumu důležité. Na druhou stranu právě použití transmisní mřížky, a navíc s možností rotace mění rozložení komponent spektrometru a jeho celkovou konstrukci mírně zvětšuje i ztěžuje. Jedním s nejdůležitějších komponentů spektrometru je pak samotný detektor v podobě CCD či CMOS čipu. Jak již bylo popsáno, každý z nich má svoje stinné i světlé stránky. Ve výsledku bude pravděpodobně nejdůležitější faktor výběru čipu jeho pracovní teplota, která je přímo závislá na jeho chlazení, jež se z důvodu požadavku kompaktního těla přístroje značně komplikuje.

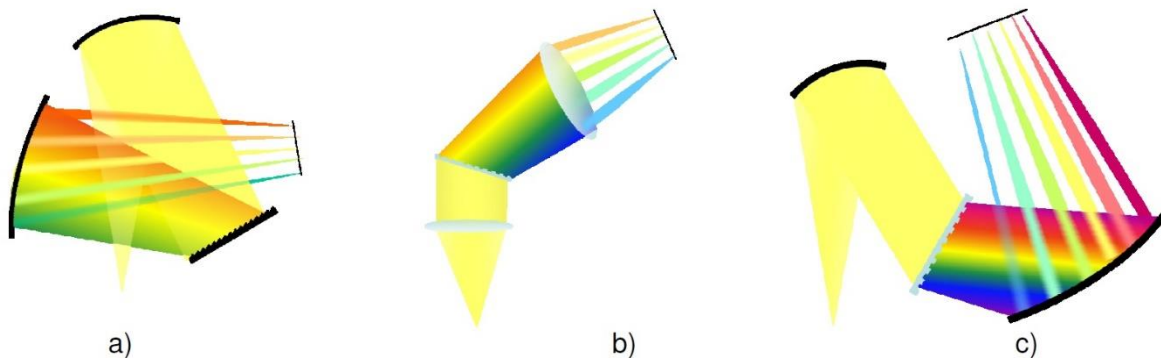
Při zvažování veškerých parametrů přístroje, byla jako nejlepší možnost pro kolimační a fokusační optické prvky vybrána parabolická mimoosová zrcadla, a to hlavně z důvodů, že redukuje celkovou velikost sestavy, počet optických ploch, na kterých se může světlo pohlcovat či rozptylovat a v neposlední řadě díky absenci sférické a barevné vady, kterou zrcadla nabízí.

4.1 Stavba zobrazovacího optického spektrometru

Každý spektrometr tohoto typu se skládá ze tří základních optických komponent:

- Kolimační optický prvek u vstupu
- Difrakční mřížka
- Fokusační optický prvek nasměrován na detektor

Tyto tři prvky obsahuje jak Křížený Czerny-Turner spektroskop (Crossed Czerny-Turner – CCT) tak i spektrometr založený na transmisní mřížce (Transmission grating based spectrometer – TGS). Pro TGS můžeme vzít v úvahu dva základní typy konstrukce, které mají mírně odlišné vlastnosti: čočka-mřížka-čočka (Lens-grating-lens – LGL) používající dvě čočky a mřížku a zrcadlo-mřížka-zrcadlo (Mirror-grating-mirror – MGM) používající dvě zrcadla a mřížku.



Obrázek 29: Konfigurace spektrometru: a) CCT, b) LGL, c) MGM. [60]

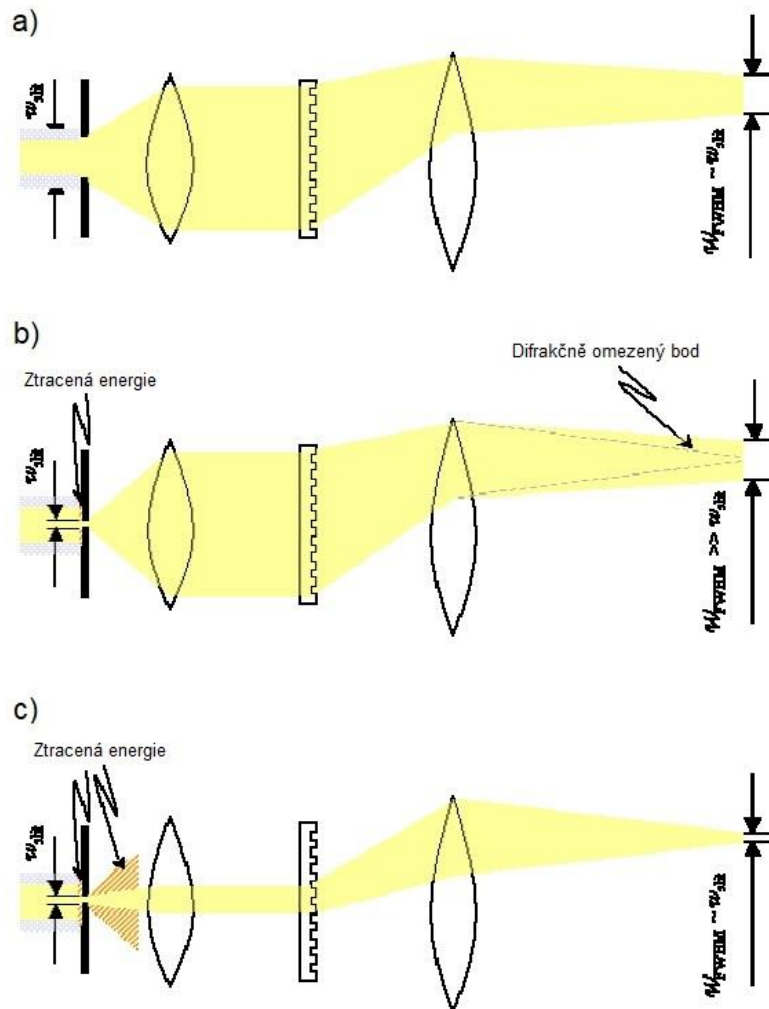
Klíčové parametry spektrometru, které je třeba vzít v úvahu při sestavování spektrometru, jsou:

- rozsah vlnových délek
- rozlišení
- poměr signál-šum a požadavky na úroveň rozptylu světla
- požadavky na dynamický rozsah
- požadavky na linearitu
- množství energie vstupující do spektrometru
- fyzická velikost spektrometru

Obecně nelze spektrometr optimalizovat pro všechny parametry, proto je důležité upřednostňovat parametry, které jsou určeny pro danou aplikaci.

Rozlišení je definováno jako plná šířka poloviny maxima píku, který spektrometr měří, když je vstupem monochromatický zdroj světla. Minimální dosažitelné rozlišení spektrometru je ekvivalentní velikosti bodu na detektoru monochromatického bodového zdroje na vstupu do spektrometru. Tato minimální velikost bodu je teoreticky určena difrakcí omezenou velikostí bodu, kterou lze získat na detektoru. Ve většině kompaktních spektrometrů je však minimální velikost bodu určena odchytkami v optice uvnitř spektrometru (čočkami/zrcadly a mřížkou). Aby se dosáhlo velmi dobrého

rozlišení, měl by být spektrometr navržen tak, aby dráha paprsku byla v blízkosti osy, tak se co nejvíce omezí aberace. To znamená, že numerická apertura na vstupu spektrometru bude velmi malá a vstupní paprsek bude muset projít malou štěrbinou. Jak nízká numerická apertura, tak i malá štěrba znamenají, že bude použit pouze zlomek světla, které do spektrometru vstupuje, viz **Obrázek 30**.



Obrázek 30: Znáornění vztahu mezi numerickou aperturou, šířkou vstupní štěrby a rozlišením spektrometru. a) Největší rozptýlení: velká numerická apertura a široká vstupní štěrba, b) Středně velké rozptýlení: velká numerická apertura a úzká vstupní štěrba, c) Malé rozptýlení: malá numerická apertura a úzká vstupní štěrba. Převzato a upraveno z [60].

V **Tabulce 1** lze vidět hrubé srovnání celkových charakteristik pro tři konfigurace spektrometrů. Tabulka byla sestavena s využitím dat z reálných spektrometrů od firmy Ibsen, jako je produktová řada ROCK VIS, jakož i dat ze spektrometrů např. z Ocean Optics USB4000 a Avantes Avaspec2048. Jak je vidět, všechny tři konfigurace poskytují stejné rozlišení vzhledem k rozsahu vlnových délek, které mají být pokryty, což je důsledkem skutečnosti, že velikosti paprsků ve vztahu k optickým komponentám jsou ve všech kompaktních spektrometrech skoro stejné, a proto jsou aberace (určující minimální rozlišení) taktéž skoro stejné.

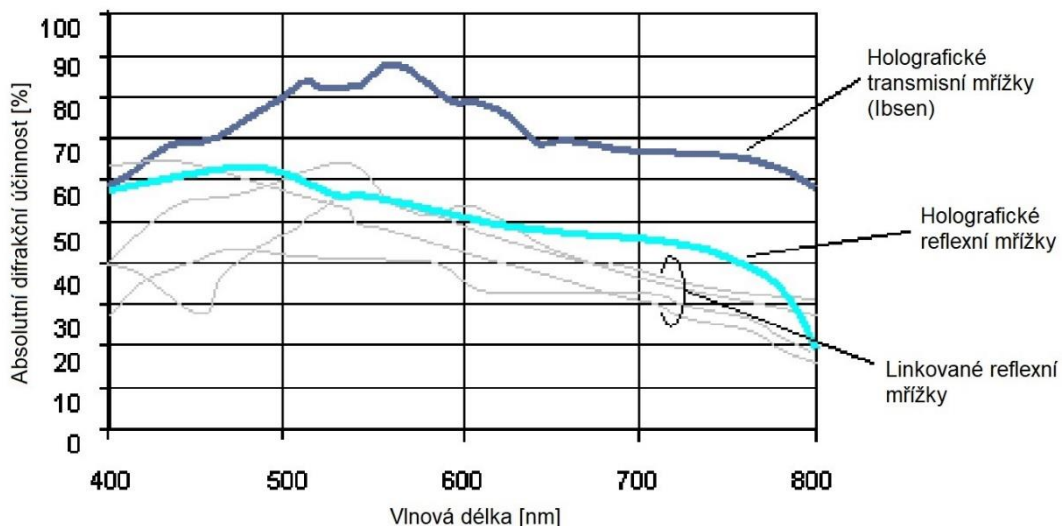
Konfigurace	Typ mřížky	Minimální rozlišení (NA = 0.11)	Propustnost od λ_{st} do $2 * \lambda_{st}$	Snadný přístup k detektoru
CCT	Reflexní	~rozsah/700	~40 – 60%	Ne
LGL	Transmisní	~rozsah/700	~60 – 90%	Ano
MGM	Transmisní	~rozsah/700	~60 – 90%	Ne

Tabulka 1: Porovnání jednotlivých konfigurací spektrometru. [60]

Tabulka 1 jasně ukazuje, že konfigurace LGL a MGM vedou k nejvyšší propustnosti.

Pokud dále budeme volit mezi konfiguracemi LGL a MGM bude volba záviset většinou na následujících informacích: Pokud od vzorku přichází velký objem energie, což je důležitější než malé rozlišení, je třeba zvážit použití spektrometru s velkou numerickou aperturou. Čehož je nejlépe dosaženo konstrukcí LGL, protože velikost optických prvků a šířku paprsku lze snadno rozšířit bez rizika překrytí paprsků. Pokud je vyžadováno velmi malé rozlišení a objem energie není tak důležitý, MGM by se mohla ukázat jako lepší volba, protože zrcadla bývají levnější než čočky. Pro oblast UV může být platforma MGM preferována před LGL, protože sklo třídy UV může být dražší než zrcadla.

Klíčovou výhodou spektrometru založených na transmisní mřížce je vyšší výkon díky skutečnosti, že transmisní mřížky obecně poskytují vyšší difrakční účinnost než mřížky reflexní. **Obrázek 31** ukazuje srovnání běžně dostupných komerčních difrakčních mřížek pro rozsah viditelného světla (400 – 800 nm). Holografická, tavená křemičitá transmisní mřížka poskytuje o 50 – 100 % vyšší absolutní propustnost v rozsahu vlnových délek než mřížky reflexní.



Obrázek 31: Difrakční účinnost reflexních a transmisních mřížek. Převzato a upraveno z [60].

Reflexní mřížky jsou potaženy kovovým povlakem, který může mít odrazivost až 90 %. Naproti tomu transmisní mřížky jsou typicky leptány přímo do čistého roztaveného křemičitého materiálu s antireflexní (AR) vrstvou. Propustnost se tedy velmi blíží 100 %.

Platforma TGS používá přenosovou mřížku vyrobenou z čistě taveného křemíku a jako taková je použitelná ve velmi širokém teplotním rozsahu. Tavený křemík má navíc velmi nízký koeficient teplotní roztažnosti, a proto je tepelná stabilita spektrometru na základě takové mřížky extrémně dobrá.

Obecně platí, že pro aplikace spektroskopie a přístroje, u nichž je důležitý jeden nebo více z následujících požadavků, by se měly brát v úvahu spektrometry na bázi transmisní mřížky (TGS) [60]:

- Nízká úroveň osvětlení
- Krátká doba osvětlení/rychlé spektrální skenování
- Přístup k detektoru pro jeho výměnu
- Vysoká tepelná stabilita

Dle výše uvedených informací je zřejmé, že nejefektivnější a nejjednodušší řešení pro stavbu LIBS spektrometru z hlediska optických prvků je použití parabolických mimoosových zrcadel pro vytvoření a fokusování rovnoběžných paprsků, a to z důvodu absence sférické a chromatické aberace již v základu. Zároveň použití zrcadlového systému snižuje počet potřebných optických ploch, což snižuje ztráty záření na jednotlivých optických plochách, usnadňuje postup návrhu, zmenšuje výslednou velikost přístroje a v neposlední řadě to může redukovat i jeho celkovou cenu. Jako difrakční prvek bude nejvhodnější použít transmisní difrakční mřížku kvůli jejím vyšším přenosovým vlastnostem, větší rozmanitosti úpravy tvaru povrchu a lepší tepelné stabilitě. Tyto přednosti jsou pro použití v LIBS velmi stěžejní, protože zde máme jen velmi slabé zdroje elektromagnetického záření po velmi krátkou dobu.

4.1.1 Požadavky na optické prvky v LIBS

Výběr správných optických prvků pro LIBS, která se ve větší míře pohybuje v ultrafialovém (UV) spektru je velmi důležitý pro úspěšné složené funkční sestavy. Kvůli kratším vlnovým délkám musí být u UV optických prvků povrchové tolerance mnohem přísnější než tolerance u optických prvků pro viditelné a infračervené (IR) záření. Relativní výkon tak bude u kratších vlnových délek v UV oblasti horší. Například čočka použitá při 308 nm bude vyžadovat dvakrát menší odchylku tolerance než čočka použitá při 632,8 nm, aby se zachovala stejná relativní úroveň zkreslení vlnoplochy. Stejný princip platí také pro optické povlaky. Tloušťka jednoduchých povlaků je obvykle specifikována na čtvrt nebo půl vlnové délky světla. U UV povlaků vyžaduje proces depozice mnohem přesnější monitorování; malé výkyvy ve výrobě mají za následek mnohem větší chyby v UV, než ve viditelném nebo infračerveném spektru.

Krátké vlnové délky UV světla obvykle absorbují a rozptylují mnohem více než viditelné nebo IR světlo. Povrchové nedokonalosti, jako jsou škrábance a prohlubně, jsou zesíleny pod UV světlem, a dokonce i nejmenší povrchové vady mohou být body absorpce nebo rozptylu, což snižuje propustnost systému. Aby se minimalizovaly energetické ztráty, je vyžadována přísná specifikace kvality povrchu. Rozptyl může vést ke ztrátám energie, ke snížení účinnosti optického systému, a dokonce i k falešným signálům ve měřeních využívajících zobrazovací senzory nebo jiné detektory. UV materiály vykazují větší disperzi než viditelné nebo IR materiály, což vede k významné aberaci v širokopásmových UV aplikacích. Aby se tomu zamezilo,

mnoho UV optických systémů používá zrcadlové optické prvky, což zabrání rozptylování uvnitř objemu materiálu.

Absorpce a rozptyl vedou nejen ke ztrátě propustnosti, ale mohou mít také za následek selhání a poškození komponent. Příliš velká absorpce UV záření může odbarvit materiál a měnit jeho chemické vlastnosti, což vede k selhání komponenty. Aby se tomu zabránilo, musí UV materiály plně přenášet celý požadovaný rozsah vlnových délek a musí být vyleštěny téměř k dokonalosti. Mezi nejběžnější materiály přenášející UV záření patří UV tavený oxid křemičitý (UV Fused Silica), fluorid vápenatý (CaF_2) a Safír. UV tavený oxid křemičitý je nejčastěji používaným UV substrátem díky své ceně, dostupnosti a snadné výrobě ve srovnání s mnoha jinými materiály propouštějícími UV. UV oxid křemičitý také přenáší vlnové délky až na 193 nm a nabízí nízký koeficient tepelné roztažnosti. CaF_2 má nízký index lomu, nízký axiální a radiální dvojlom a přenáší vlnové délky až do 180 nm, což je vhodné pro aplikace UV excimerového laseru. Safír je ideální pro použití v náročném prostředí díky své extrémní tvrdosti povrchu, vysoké tepelné vodivosti a silné odolnosti vůči různým chemickým kyselinám nebo zásadám. Kvalitní safír se často používá ve vysoce výkonných UV aplikacích a některé typy optických safírů se přenášejí vlnové délky až 150nm. Dvojlom je jednou z nevýhod safíru, ale při správném řezu je dvojlom minimalizován.

UV absorpce může také odbarvovat a poškodit optické povlaky. Z tohoto důvodu jsou potřebné různé povlakové materiály pro transmisivní i reflexní optické prvky pracující v UV spektru. [46]

4.1.2 Ochranný hliníkový povlak pro UV zrcadla

Zrcadlové povlaky jsou navrženy tak, aby dosáhly maximální odrazivosti v nejširším spektru vlnových délek. Vždy existuje kompromis, protože čím širší je rozsah provozních vlnových délek, tím nižší je celková odrazivost.

Ochranný hliníkový zrcadlový povlak nabízí vynikající odrazivost v UV a viditelném spektru, odrazivost více jak 85% u vlnových délek 200-700 nm. Ochranná vrchní vrstva zlepšuje odolnost proti poškrábání a zlepšuje odolnost při čištění. Při vlnové délce nad 700 nm by měly být použity zlaté nebo stříbrné povlaky.

Tento chráněný hliníkový povlak může být nanesen na měděné nebo hliníkové zrcadlové materiály. Materiály jsou galvanicky niklované a super leštěné pro extrémní hladkost povrchu a redukci rozptylu. Kvalita leštění je důležitým prvkem u kratších vlnových délek. Diamantově opracovaná zrcadla mají větší úroveň rozptylu a difrakce od povrchových artefaktů, což není často přijatelné v UV oblasti. [45]

4.2 Postup návrhu spektrometru

Jako základ pro výpočty budoucích parametrů spektrometru byl použit návod od firmy Ibsen Photonics, který v osmi krocích jednoduše pomůže specifikovat jednotlivé postupy a hodnoty, díky kterým lze spektrometr navrhnout.

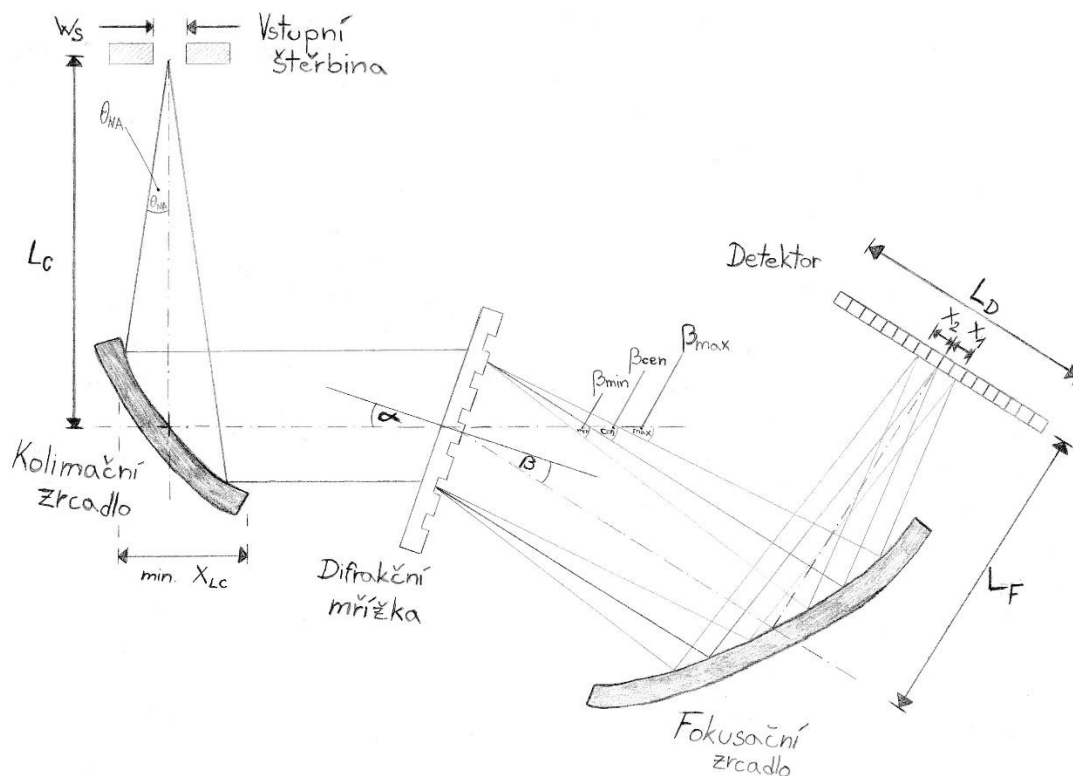
Vstupní parametry:

Před začátkem návrhu spektrometru je dobré si stanovit jeho základní parametry, od kterých se potom bude další postup odvíjet. Pro tento návrh byly jako základní parametry zvoleny:

Velikost vstupní štěrby:	$w_s = 50 \mu\text{m} \rightarrow 50 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$
Numerická apertura:	$NA = 0,22$
Maximální vlnová délka:	$\lambda_{max} = 400 \text{ nm} \rightarrow 300 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$
Minimální vlnová délka:	$\lambda_{min} = 200 \text{ nm} \rightarrow 200 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$
Centrální vlnová délka:	$\lambda_c = 300 \text{ nm} \rightarrow 400 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$

Krok č. 1: Výběr geometrie spektrometru

Spektrometr by měl dle zadání být kompaktní a využívat transmisní mřížku, proto je vhodné použití zrcadel jako kolimačního i fokusačního členu. Použijeme tedy geometrii MGM, tedy zrcadlo mřížka zrcadlo a mřížku použijeme v Littrow konfiguraci pro první difrakční řád. Celková vychylka Φ je rozdíl úhlů α (úhel dopadu na mřížku) a β (difrakční úhel centrální vlnové délky) viz vzorec (4.2), pro Littrow konfiguraci zvolíme $\Phi = 0^\circ$.



Obrázek 32: Náčrt navrhované geometrie spektrometru

Krok č. 2: Výběr difrakční mřížky

Druhý krok je výběr difrakční mřížky. Mřížka se volí tak, aby měla co nejvyšší difrakční účinnost na vlnových délkách, ve kterých bude používána. Nejdůležitější parametr mřížky pro návrh v dalších krocích je hustota drážek G .

Pro následující výpočty byla vybrána mřížka s hustotou drážek $G = 2421 \text{ č/mm}$.

Krok č. 3: Výpočet difrakčního úhlu

Úhel dopadu α a difrakční úhel β pro střední vlnovou délku λ_c jsou stěžejní parametry pro konstrukci spektrometru. Tyto úhly lze vypočítat poté, co je zvolena hustota drážky G a celková vychylka Φ ze vzorců:

$$\alpha = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda_c G}{2 \cos\left(\frac{\Phi}{2}\right)} \right) - \frac{\Phi}{2} \rightarrow \alpha = \sin^{-1} \left(\frac{300 \cdot 10^{-6} \cdot 2421}{2 \cdot \cos\left(\frac{0}{2}\right)} \right) - \frac{0}{2} \quad (4.1)$$

$$\alpha = 21,294^\circ$$

$$\beta = \Phi - \alpha \rightarrow \beta = 0 - 21,294 \quad (4.2)$$

$$\beta = -21,294^\circ$$

Krok č. 4: Výběr detektoru

Účelem spektrometru je rozptýlit rozsah vlnových délek po celé délce detektoru. Existuje celá řada různých druhů a typů detektorů, v tomto návrhu se omezíme na detektory typu CCD a CMOS. Pro maximalizaci spektrálního rozsahu a rozlišení zvolíme široký detektor o velikosti $L_D = 28,672 \text{ mm}$.

Krok č. 5: Výpočet ohniskové vzdálenosti fokusačního členu

Jakmile je vybrána potřebná velikost detektoru je možné přejít k výpočtu ohniskové vzdálenosti fokusačního členu L_F :

$$L_F = \frac{L_D \cos \beta}{G(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})} \rightarrow L_F = \frac{28,672 \cdot \cos(-21,294)}{2421 (400 \cdot 10^{-6} - 200 \cdot 10^{-6})} \quad (4.3)$$

$$L_F = 55,173 \text{ mm}$$

Krok č. 6:

Štěrbina spektrometru by měla být obecně co nejširší, aby skrz ni prošlo co nejvíce světla. Numerická apertura poté svazek rozšiřuje do světelného kužele. Tyto dvě hodnoty by měly být optimálně nastaveny tak, aby následný optický prvek a difrakční mřížka pojmuly co největší množství prošlého světla. Zvětšení systému M by proto mělo být co nejvíce blízké hodnotě 1, protože obraz na detektoru je vhodné mít kvůli rozlišení co nejmenší, aby nedošlo například k překrytí dvou vlnových délek ležících blízko u sebe. Tohoto zvětšení bohužel u kompaktního spektrometru nelze snadno dosáhnout, proto je zvětšení v tomto případě nastaveno na hodnotu $M = 2$.

Výpočet:

Změna optického rozlišení po změně ohniskových vzdáleností pro navrhovanou soustavu dle vzorce (4.5):

$$\Delta\lambda = \frac{w_S \cos \alpha}{G L_C} \rightarrow \Delta\lambda = \frac{50 \cdot 10^{-3} \cdot \cos(21,294)}{2421 \cdot 12,7} \quad (4.5b)$$

$$\Delta\lambda = 1,515 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$

Přepočet numerické apertury na úhel:

Pro určení úhlu rozevření světelného kužele provedeme přepočet numerické apertury NA na stupně:

$$\theta_{NA} = \sin^{-1}(NA) \rightarrow \theta_{NA} = \sin^{-1}(0,22) \quad (4.6)$$

$$\theta_{NA} = 12,709^\circ$$

Díky této hodnotě lze snadno zjistit minimální velikost (průměr) kolimačního optického členu X_{Lc} a zároveň zjistit hraniční hodnotu numerické apertury NA při jejím zvětšování:

$$X_{Lc} = 2 \tan \theta L_C \rightarrow X_{Lc} = 2 \tan(12,709) \cdot 12,7 \quad (4.7)$$

$$X_{Lc} = 5,728 \text{ mm}$$

Korekce dopadu hlavních vlnových délek na detektor:

Tyto výpočty slouží jako zpřesnění pro určení úhlu a vzdálenosti dopadu od optické osy (dle uspořádání optická osa prochází středem detektoru kam také dopadá centrální vlnová délka) prvního difrakčního řádu minimální a maximální vlnové délky na detektor:

Difrakční úhel centrální vlnové délky $\beta_{cen} = |\beta|$.

$$\beta_{cen} = 21,294^\circ$$

Difrakční úhel maximální vlnové délky β_{max} :

$$\beta_{max} = \sin^{-1}(G k \lambda_{max} - \sin \alpha) \quad (4.8)$$

$$\beta_{max} = \sin^{-1}(2421 \cdot 1 \cdot 400 \cdot 10^{-6} - \sin(21,294))$$

$$\beta_{max} = 37,247^\circ$$

Difrakční úhel minimální vlnové délky β_{min} :

$$\beta_{min} = \sin^{-1}(G k \lambda_{200} - \sin \alpha) \quad (4.9)$$

$$\beta_{min} = \sin^{-1}(2421 \cdot 1 \cdot 200 \cdot 10^{-6} - \sin (21,294))$$

$$\beta_{min} = 6,953^\circ$$

Sestava je nastavena tak, aby maximum 1. řádu centrální vlnové délky dopadlo na střed detektoru, proto se bude určovat vzdálenost ostatních vlnových délek od této pozice.

Určení pozice maxima 1. řádu na detektoru pro maximální vlnovou délku λ_{max} :

$$\beta'_{max} = \beta_{max} - \beta_{cen} \rightarrow \beta'_{max} = 37,247^\circ - 21,294^\circ \quad (4.10)$$

$$\beta'_{max} = 15,953^\circ$$

$$x_1 = \tan \beta_{400} L_F \rightarrow x_1 = \tan(-14,341) \cdot 25,4 \quad (4.11)$$

$$x_1 = 7,261 \text{ mm}$$

Maximum maximální vlnové délky se zobrazí napravo od středu detektoru (maxima centrální vlnové délky).

Určení pozice maxima 1. řádu na detektoru pro minimální vlnovou délku λ_{min} :

$$\beta'_{min} = \beta_{min} - \beta_{cen} \rightarrow \beta'_{min} = 6,953^\circ - 21,294^\circ \quad (4.12)$$

$$\beta'_{min} = -14,341^\circ$$

$$x_2 = \tan \beta_{200} L_F \rightarrow x_2 = \tan(-14,341) \cdot 25,4 \quad (4.13)$$

$$x_2 = -6,494 \text{ mm}$$

Maximum minimální vlnové délky se zobrazí nalevo od středu detektoru (maxima centrální vlnové délky).

Díky vzdálenostem x_1 a x_2 od maxima centrální vlnové délky je teď možné určit minimální potřebnou velikost detektoru $L_{D min}$ tak, aby se na něm ještě tyto krajní vlnové délky zobrazily:

$$L_{D min} = x_1 + |x_2| \rightarrow L_{D min} = 7,261 + |-6,494| \quad (4.14)$$

$$L_{D min} = 13,755 \text{ mm}$$

Difrakční limit optických prvků:

Vzorce v předchozích krocích neberou v úvahu, že optické prvky nejsou schopny zobrazit bod menší než difrakční limit. Následující vzorec lze použít k výpočtu instrumentální pološířky (FWHM) ve vlnové délce nejmenšího možného místa, které můžou zvolené optické prvky vytvořit:

$$\Delta\lambda_{Odiff} = \frac{\lambda_C M(\lambda_{max} - \lambda_{min})}{2 L_D \tan \theta_{NA}} \rightarrow \Delta\lambda_{Odiff} = \frac{300 \cdot 10^{-6} \cdot 2 (400 \cdot 10^{-6} - 200 \cdot 10^{-6})}{2 \cdot 28,672 \cdot \tan(12,709)} \quad (4.15)$$

$$\Delta\lambda_{Odiff} = 2,072 \cdot 10^{-8} \text{ mm}$$

tato hodnota nesmí být větší než $\Delta\lambda$, jinak bude systém difrakčně omezen optickými prvky a nebudete moci dosáhnout lepšího rozlišení než $\Delta\lambda_{Odiff}$.

Difrakční limit mřížky:

I mřížka má difrakčně omezenou velikost bodu (viz podkapitola Rozlišovací schopnost mřížky). Čím více je čar mřížky osvětleno tím lepší je rozlišení mřížky. Následující vzorec udává FWHM vlnové délky nejmenšího možného bodu vlnové délky, které může mřížka zobrazit:

$$\Delta\lambda_{Gdiff} = \frac{\lambda_C \cos \alpha}{2 G L_C \tan \theta_{NA}} \rightarrow \Delta\lambda_{Gdiff} = \frac{300 \cdot 10^{-6} \cdot \cos(21,294)}{2 \cdot 2421 \cdot 12,7 \cdot \tan(12,709)} \quad (4.16)$$

$$\Delta\lambda_{Gdiff} = 1,693 \cdot 10^{-8} \text{ mm}$$

tato hodnota nesmí být větší než $\Delta\lambda$, jinak je systém difrakčně omezen optickými prvky a nebudete moci dosáhnout lepšího rozlišení než $\Delta\lambda_{Gdiff}$.

$$\Delta\lambda = 1,515 \cdot 10^{-6} \text{ mm} > \Delta\lambda_{Odiff} = 2,072 \cdot 10^{-8} \text{ mm}$$

$$\Delta\lambda = 1,515 \cdot 10^{-6} \text{ mm} > \Delta\lambda_{Gdiff} = 1,693 \cdot 10^{-8} \text{ mm}$$

Jak si lze všimnout, v tomto případě jsou obě limity o dva řády menší než teoretické rozlišení navrhnuté soustavy, což poskytuje relativně velký prostor pro zlepšení.

4.3 Vybrané komponenty

4.3.1 Fokusační a kolimační optické prvky

Jako fokusační a kolimační optické prvky byla vybrána hliníková mimoosová parabolická zrcadla řady TECHSPEC od firmy Edmund optics. Hliníková mimoosová parabolická zrcadla jsou nákladově efektivní řešení pro zaostření dopadajícího světla s minimální ztrátou díky rozptylu. Tato zrcadla, která jsou k dispozici se zesíleným nebo chráněným hliníkovým povlakem, nabízejí vysokou odrazivost od ultrafialového (UV) po blízké infračervené záření (NIR). [70]

Fokusační zrcadlo

Označení:	#37-232
Efektivní ohnisková vzdálenost:	25.40 mm
Poloměr:	25.40 mm
Off-Set úhel:	90°
Optimalizováno pro vlnové délky:	250 – 700 nm

Bližší informace o zrcadlu viz [70].

Kolimační zrcadlo

Označení:	#37-264
Efektivní ohnisková vzdálenost:	12.70 mm
Poloměr:	12.70 mm
Off-Set úhel:	90°
Optimalizováno pro vlnové délky:	250 – 700 nm

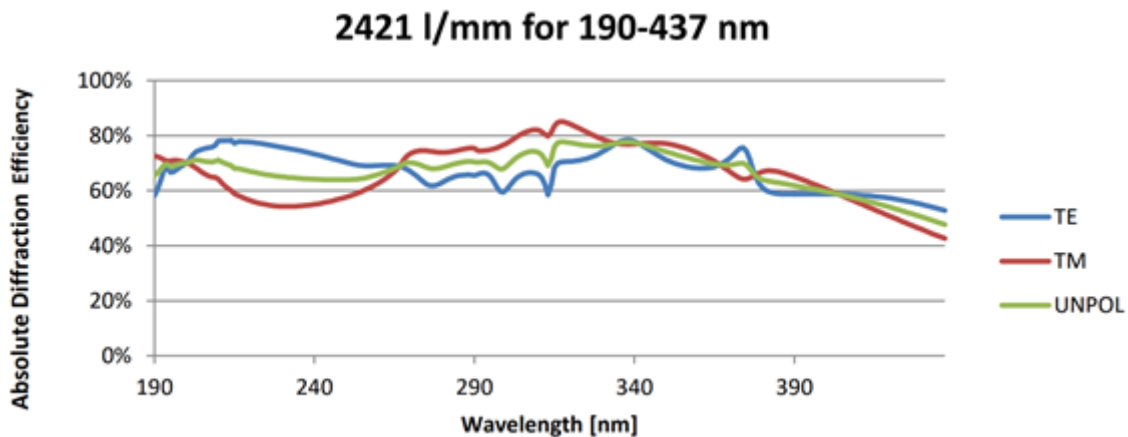
Bližší informace o zrcadlu viz [71].

4.3.2 Difrakční mřížka

Tato difrakční mřížka byla vybrána hlavně díky její vysoké efektivitě v UV oblasti (viz **Obrázek 33**) a také kvůli jejímu vysokému počtu čar na milimetr, jež zajistí dostatečný odklon vlnových délek na krátkou vzdálenost. Použitá technologie u této transmisní mřížky z taveného křemene umožňuje vysoké rozlišení společně s vysokou účinností, které jsou ideální pro kompaktní spektrometry. [72]

Označení mřížky:	FSTG-XUV2421-921
Plocha mřížky:	8.1 mm x 8.1 mm
Celková velikost:	9.1 mm x 12 mm
Hustota drážek:	2421 č/mm
Optimalizováno pro vlnové délky:	190 – 437 nm

Bližší informace o mřížce viz [72].

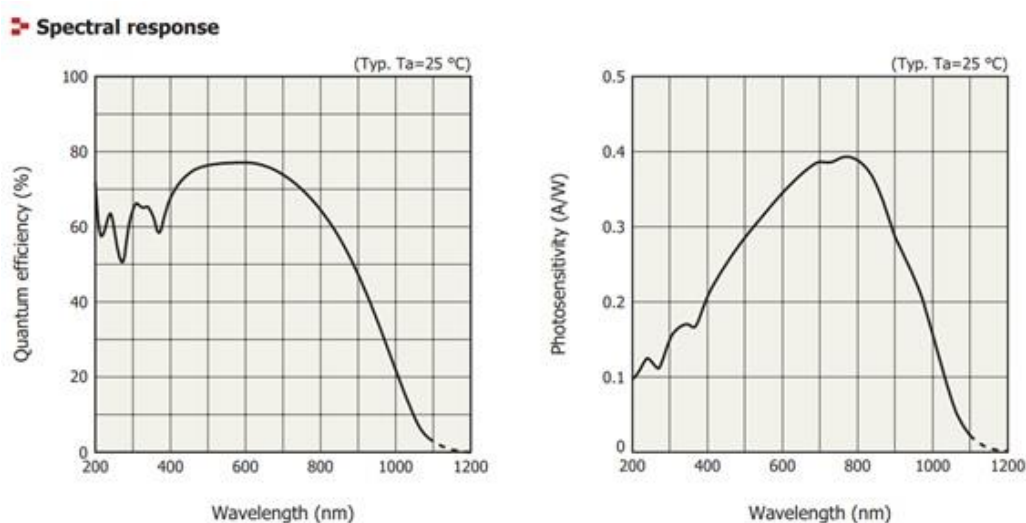


Obrázek 33: Efektivita difrakční mřížky udávaná výrobcem. [72]

4.3.3 Detektor

Tento Back-thinned CCD čip (tenčené CCD čipy osvětlované zezadu poskytující vyšší kvantovou účinnost) byl zvolen díky funkci elektronické závěrky, která je pro aplikaci v LIBS stěžejní, díky svému zabudovanému chlazení bude i v kompaktním těle spektrometru udržovat optimální teplotu (zabudovaný jednostupňový TE chladič pro udržení konstantní teploty přibližně 5 °C) pro měření a oproti stejně velkým CMOS čipům je pět krát širší, takže dokáže pojmout většinu světla, které je díky aberacím rozptýleno. **Tabulka 2** dále ukazuje porovnání vlastností CCD a CMOS čipů, které jsou stěžejní při jejich výběru. [73] **Obrázek 35** pak ukazuje rozdíl mezi šířkou čipu 0.2 mm (CMOS) a 1 mm (CCD) pro zářivý tok zdroje $\Phi_e = 1W$, kdy rozdíl je téměř dvojnásobný ve prospěch CCD čipu. Bližší informace o detektoru viz [73].

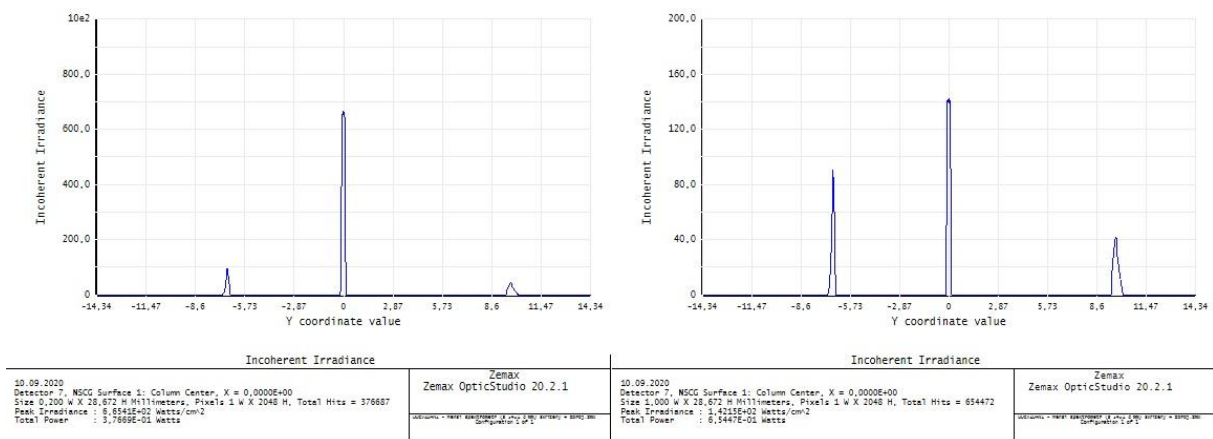
Velikost obrazu (H x V):	28.672 x 1 mm
Počet efektivních pixelů:	2048
Velikost pixelu (H x V):	14 x 1000 μm
Minimální doba integrace:	2 μs
Vysoká citlivost pro vlnové délky:	200 – 1100 nm
Maximální rychlost čtení:	10 MHz



Obrázek 34: Spektrální odezva CCD detektoru udávaná výrobcem. [73]

	CCD	CMOS
Cena	Vysoká	Nízká
Rozměry řešení	Vyšší	Nízké
Spotřeba energie	Vysoká	Nízká
Kvalita obrazu	Vysoká	Nižší až nízká
Rozlišení	Vysoké	Střední
Komplexnost čipu	Vysoká	Nižší až nízká
Fill faktor (činná plocha)	Vysoký	Nízký až střední
Digitální šum	Nízký	Vysoký
Rychlost	Nižší až vysoká	Vysoká
Dynamický rozsah	Vysoký	Nižší
Možnost výřezu	Nativně žádná	Ano

Tabulka 2: Rozdíly vlastností mezi CCD a CMOS čipy. [68]



Obrázek 35: Porovnání mezi šířkou čipu CMOS 0.2 mm (vlevo) a čipu CCD 1 mm (vpravo).

4.3.4 Řídící elektronika detektoru

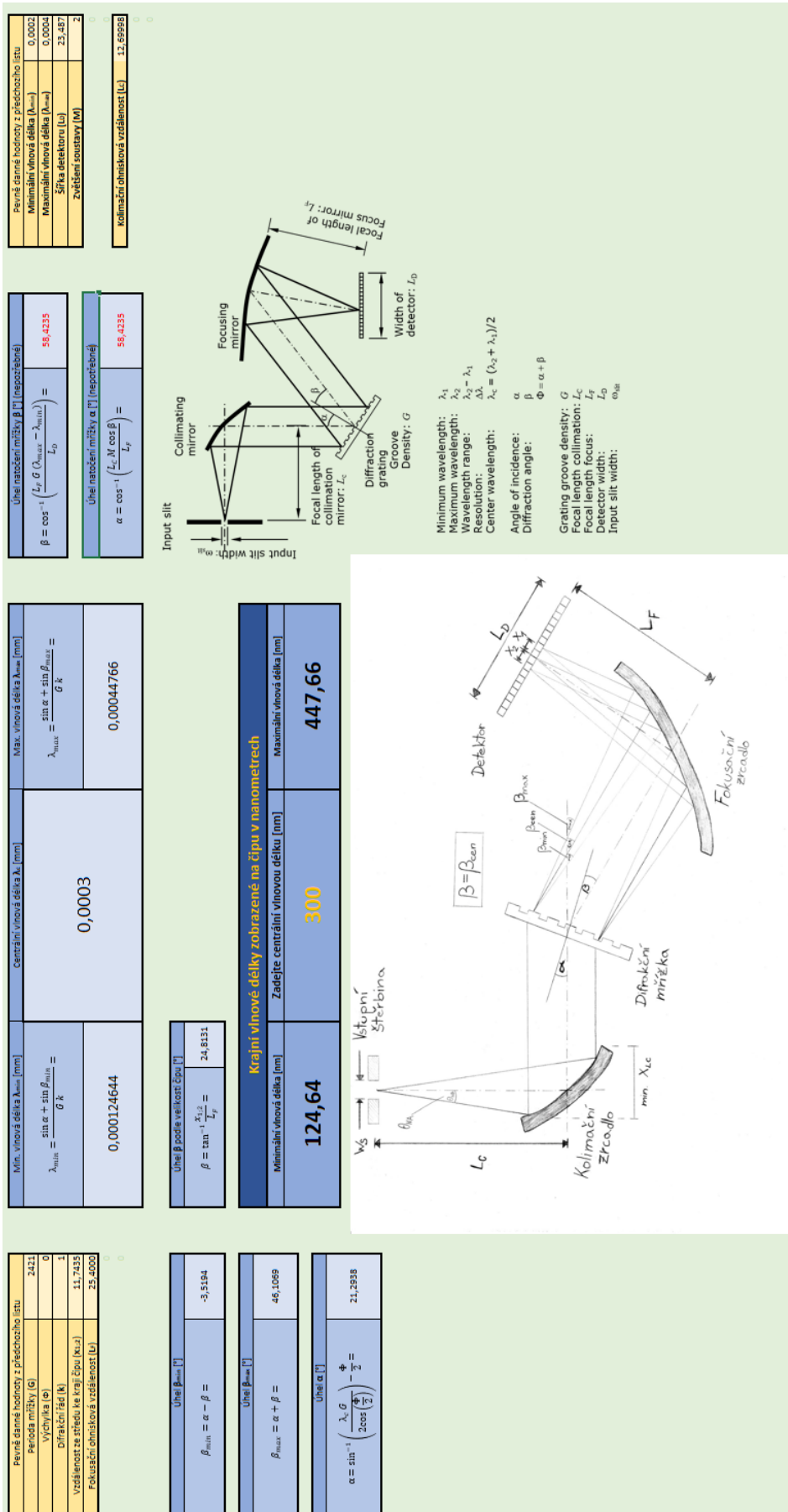
Nedílnou součástí každého detektoru je jeho řídicí elektronika, která obsahuje obvod ovladače CCD, obvod zpracování analogového video signálu (16bitový A/D převodník), generátor časování, řídicí obvod a napájecí zdroj. Řídící elektronika převádí analogové video signály z CCD na digitální signály a posílá je na výstup v podobě USB konektoru (USB 2.0) pro připojení k PC, které slouží k ovládání a sběru dat. Bližší informace o řídicí elektronice viz [74].

4.4 Výpočtový program pro spektrometr

Veškeré výše uvedené výpočty pro návrh spektrometru byly převedeny do programu **MS Excel**, kde z nic byl vytvořen výpočtový algoritmus, pro rychlý přepočítání všech parametrů při proměnných v podobě vstupních parametrů spektrometru. Program sloužil jako neocenitelná pomůcka při návrhu spektrometru, pro okamžité znázornění změny celého systému při změně jedné nebo více proměnných. Program je zobrazen na **Obrázku 36** a **Obrázku 37**.

Vstupní parametry:

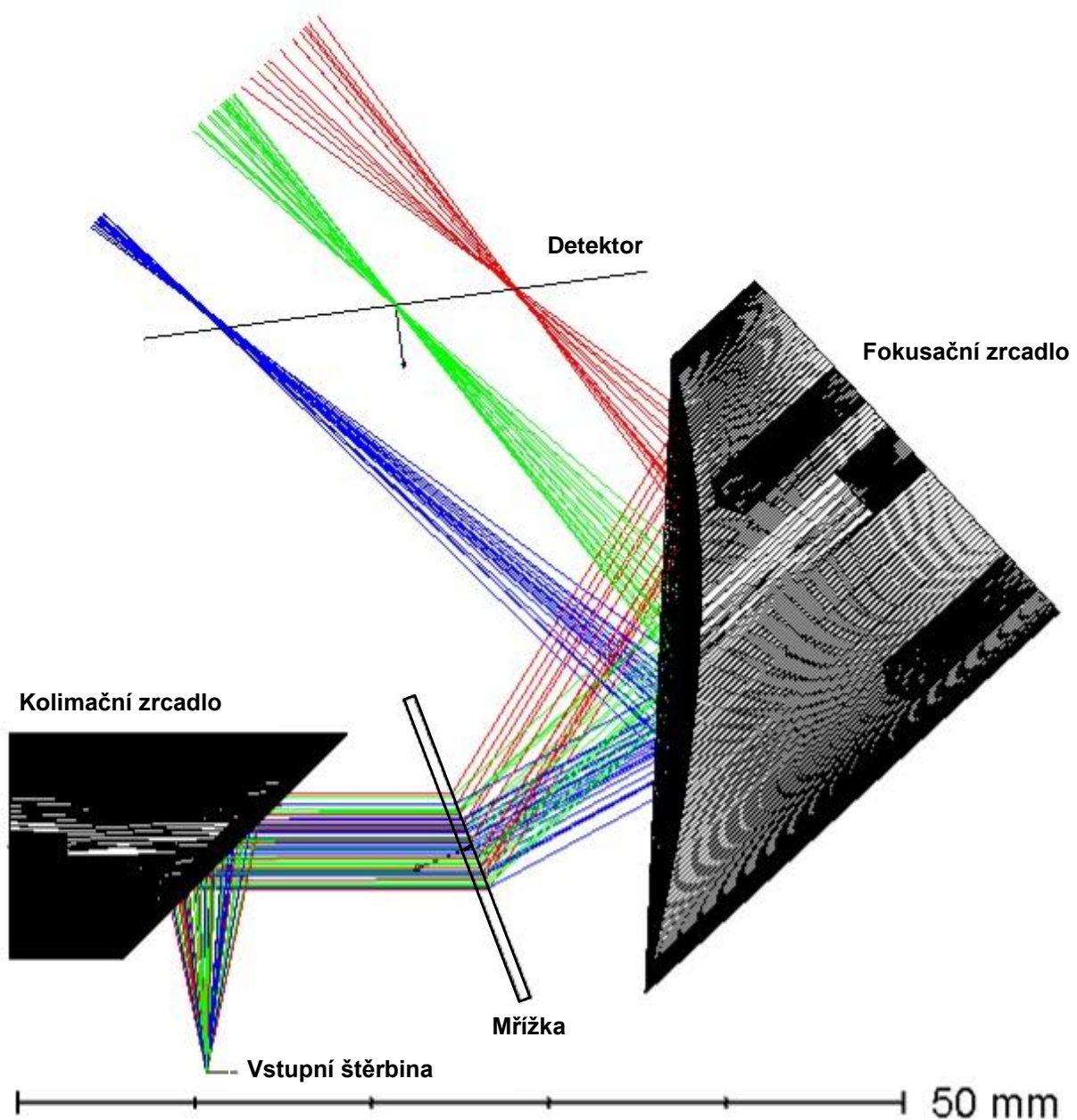
Velikost vstupní štěrbiny:	$w_s = 50 \mu m \rightarrow 50 \cdot 10^{-3} mm$
Numerická apertura:	$NA = 0,22$
Maximální vlnová délka:	$\lambda_{max} = 400 nm \rightarrow 300 \cdot 10^{-6} mm$
Minimální vlnová délka:	$\lambda_{min} = 200 nm \rightarrow 200 \cdot 10^{-6} mm$
Centrální vlnová délka:	$\lambda_c = 300 nm \rightarrow 400 \cdot 10^{-6} mm$
Upravená vel. detektoru jeho natočení:	$L_D = 23,487 mm$
Výchylka:	$\Phi = 0^\circ$
Perioda mřížky:	$G = 2421 \text{ } \check{c}/mm$
Difrakční řád:	$k = 1$
Velikost obrazu na čipu:	$w'_s = 100 \mu m \rightarrow 100 \cdot 10^{-3} mm$



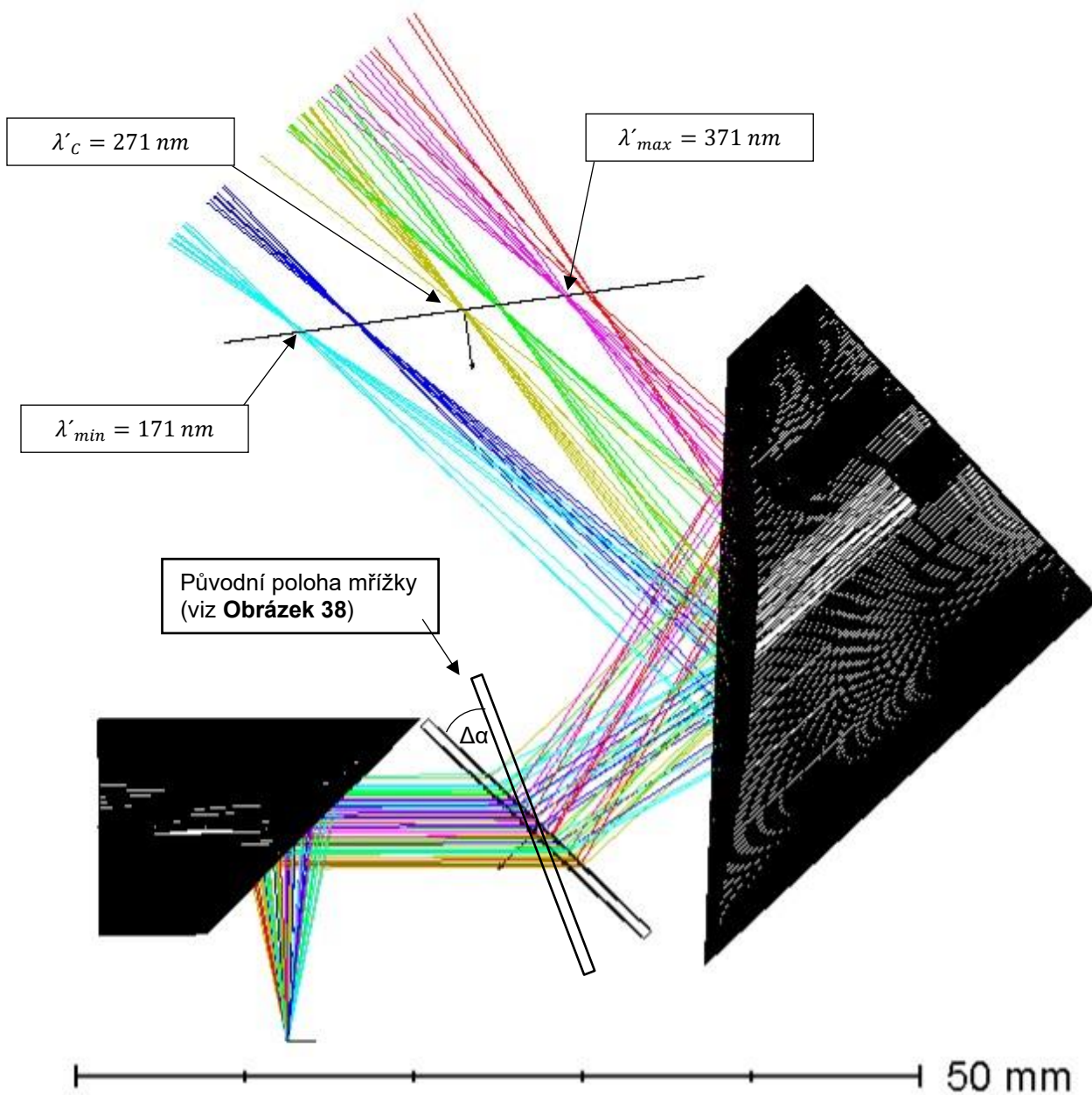
Obrázek 37: Výpočtový algoritmu vytvořený v programu MS Excel (2. strana).

4.5 Optický návrh spektrometru v programu ZEMAX

Optický návrh spektrometru byl zhotoven v programu **ZEMAX** (viz **Obrázek 38**) a obsahuje všechny výše zmíněné optické prvky: Vstupní štěrba s odpovídající velikostí a numerickou aperturou. Fokusační a kolimační zrcadlo v podobě CAD modelů dostupných na stránkách výrobce. Difrakční mřížka s odpovídající velikostí a počtem čar na milimetr, natočená ve správném úhlu. Možnost rotace mřížky, kde je mřížka pootočená o úhel $\Delta\alpha = 25^\circ$ a tím se změní hlavní vlnové délky (viz **Obrázek 39**). Detektor s odpovídající velikostí pootočený o 35° oproti kolmici na optickou osu (střed) zrcadla, tak aby kompenzoval různou fokusační vzdálenost mimoosových světelných svazků. Centrální vlnová délka $\lambda = 300 \text{ nm}$ (zelená), minimální vlnová délka $\lambda_{min} = 200 \text{ nm}$ (modrá) a maximální vlnová délka $\lambda_{max} = 400 \text{ nm}$ (červená).



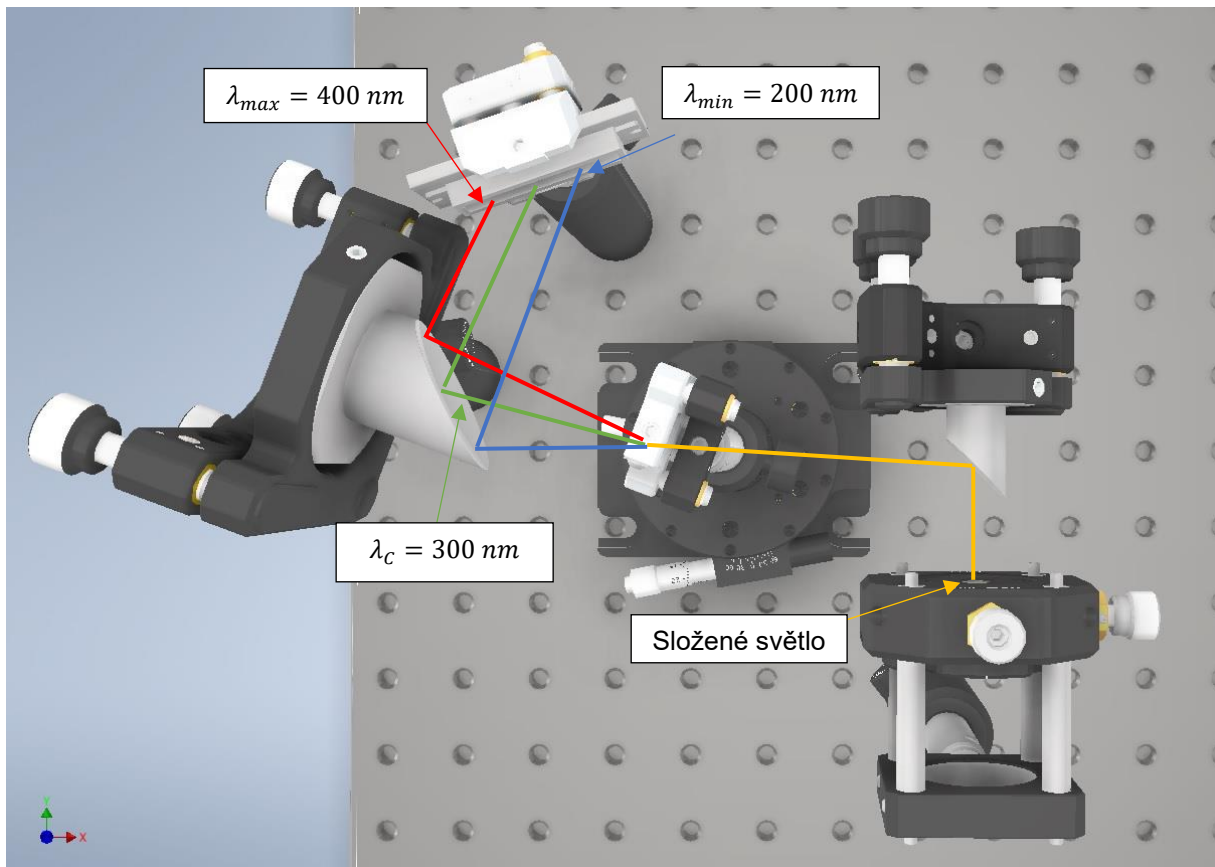
Obrázek 38: Navrhnutá sestava spektrometru v programu **ZEMAX**



Obrázek 39: Navrhnutá sestava spektrometru v programu **ZEMAX** s natočením mřížky o $\Delta\alpha = 25^\circ$ a změnou hlavních vlnových délek na $\lambda'_{min} = 171 \text{ nm}$ (tyrkysová), $\lambda'_{max} = 371 \text{ nm}$ (fialová) a $\lambda'_c = 271 \text{ nm}$ (žlutozelená).

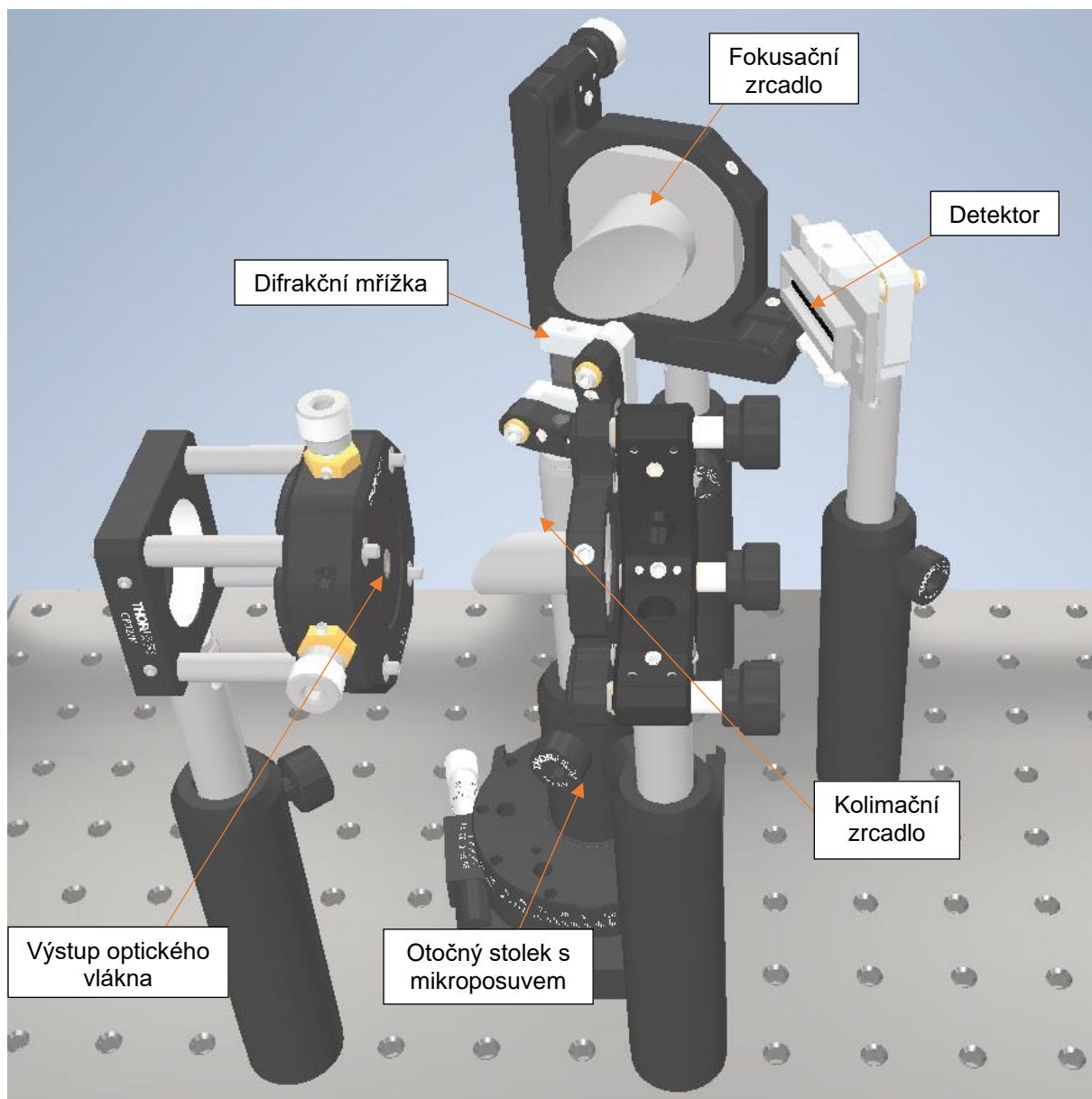
4.6 Konstrukční návrh aparatury v programu INVENTOR

Téměř celá konstrukce je složena z dílů od firmy Thorlabs, jedinou výjimkou jsou zrcadla od firmy Edmund optics. Jako optický stůl byla použita hliníková deska o rozměrech 450 x 450 mm taktéž od firmy Thorlabs. Klasická vstupní štěrba je v návrhu nahrazena držákem optických vláken s výstupem nasměřovaným na kolimační zrcadlo, tak aby výsledek odpovídal náležitostem pro použití v LIBS aparatuře.



Obrázek 40: Konstrukční návrh v programu **INVENTOR** (pohled shora)

Výsledný návrh je v programu **INVENTOR** vytvořen spíše jako orientační ukázka toho, jak by mohla zkušební sestava složená pouze z běžně dostupných katalogových produktů vypadat. V případě složení spektrometru by jeho výsledná podoba pak byla podobná běžně dostupným katalogovým produktům, kdy jsou veškeré optické, optomechanické a elektronické části (výjimku tvoří ve většině případů řídicí elektronika detektoru, která se používá jako samostatný modul) vloženy do kompaktního obalu v podobě krabičky se vstupem pro optické vlákno a výstupem k řídicí elektronice, která obstará komunikaci s počítačem a ovládání elektronických částí spektrometru jako je detektor v podobě CCD či CMOS čipu a otočný mechanismus mřížky nebo i detektoru.



Obrázek 41: Konstrukční návrh v programu **INVENTOR** (pohled zepředu)

4.7 Kvalita zobrazení spektrometru a jeho celkové rozlišení

Jak si lze všimnout na **Obrázku 42**, výsledný obraz hlavních vlnových délek je značně větší než v případě stigmatického zobrazení, což je zapříčiněno hlavně optickými aberacemi soustavy, v první řadě pak astigmatismem, který se zvětšuje podle toho, jak je svazek od optické osy daleko. Na **Obrázku 42** lze krásně vidět, že pro vlnovou délku $\lambda_{min} = 200 \text{ nm}$, která na fokusační zrcadlo dopadlo pod větším úhlem a ve větší vzdálenosti od optické osy než vlnová délka $\lambda_{max} = 400 \text{ nm}$, tudíž se zobrazí mnohem dále od středu čipu, čímž se výsledný obraz zvětšuje a jeho maximální intenzita naopak klesá kvůli jejímu rozložení do většího prostoru. Optické aberace ovlivňuje v neposlední řadě velikost vstupní štěrbinu $w_s = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ a jejího obrazu na detektoru $w'_s = 100 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$, což je zvětšení soustavy $M = 2$, které se svou vzrůstající hodnotou zvětšuje aberace výsledného obrazu štěrbinu na detektoru.

$\lambda_{min} = 200 \text{ nm}$ se zobrazí na 50 px (700 μm) \rightarrow 7x větší než stigmatický obraz
 $\lambda_c = 300 \text{ nm}$ se zobrazí na 25 px (350 μm) \rightarrow 3,5x větší než s. o.
 $\lambda_{max} = 400 \text{ nm}$ se zobrazí na 34 px (476 μm) \rightarrow 4.76x větší než s. o.

Teoretické paraxiální rozlišení z rovnice (4.5b) z podkapitoly 4.2.1 Realizace spektrometru s konkrétními parametry komponent, které ukazuje přibližné rozlišení při korekci optických vad soustavy:

$$\Delta\lambda = 1,515 \cdot 10^{-6} \text{ mm} \rightarrow \Delta\lambda = 1,515 \text{ nm}$$

Dále lze zmínit hraniční podmínky rozlišení při výpočtu rozlišovací schopnosti mřížky (viz podkapitola 3.4.5 Rozlišovací schopnost mřížky) a Difrakční omezení optiky a Difrakční omezení mřížky (viz podkapitola 4.2.1 Realizace spektrometru s konkrétními parametry komponent), které dávají pro další optimalizaci značnou rezervu o velikosti alespoň dvou řádů.

Výpočet rozlišovací schopnosti mřížky. Dle rovnice (3.22) \rightarrow (3.19):

$$\begin{aligned} R_{200} &= 19610,245 \rightarrow \Delta\lambda = 1,0199 \cdot 10^{-8} \text{ mm} \rightarrow \Delta\lambda = 0,010 \text{ nm} \\ R_{300} &= 19610,298 \rightarrow \Delta\lambda = 1,5298 \cdot 10^{-8} \text{ mm} \rightarrow \Delta\lambda = 0,015 \text{ nm} \\ R_{400} &= 19610,165 \rightarrow \Delta\lambda = 2,0398 \cdot 10^{-8} \text{ mm} \rightarrow \Delta\lambda = 0,020 \text{ nm} \end{aligned}$$

Difrakční omezení optiky z rovnice (4.15):

$$\Delta\lambda_{odiff} = 2,072 \cdot 10^{-8} \text{ mm}$$

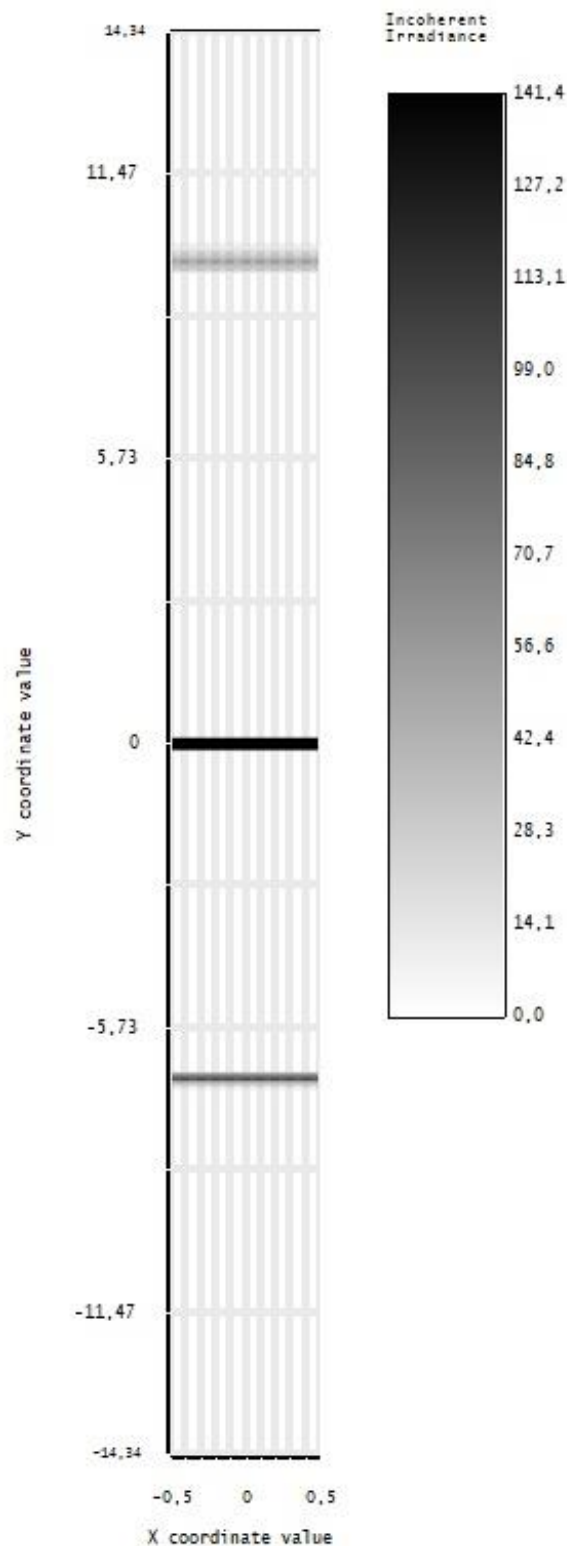
Difrakční omezení mřížky z rovnice (4.16):

$$\Delta\lambda_{Gdiff} = 1,693 \cdot 10^{-8} \text{ mm}$$

$\lambda_{min} = 200 \text{ nm}$

$\lambda_c = 300 \text{ nm}$

$\lambda_{max} = 400 \text{ nm}$



Obrázek 42: *Obraz hlavních vlnových délek vytvořený na CCD detektoru po průchodu navrhnoutou optickou soustavou (výstup z programu ZEMAX).*

4.8 Celková cena komponent navrhované sestavy

Komponenta	Název komponenty	Výrobce	Cena
Fokusační zrcadlo	25.4 mm Dia. x 25.4 mm EFL, UV Enhanced Aluminum 50Å 90° Off-Axis Mirror, TECHSPEC (#37-232)	Edmund optics	€210.00
Kolimační zrcadlo	12.7 mm Dia. x 12.7 mm EFL, UV Enhanced Aluminum 50Å 90° Off-Axis Mirror (#37-264)	Edmund optics	€175.00
Difrakční mřížka	FSTG-XUV2421-921, Spectrometer grating for 190 – 437 nm wavelengths	Ibsen photonics	€500.00
Detektor	S13256-2048-02, Back-thinned CCD image sensors with electronic shutter function	Hamamatsu	€593.45
Řídící elektronika	C11165-02, For CCD image sensor (S11155/S11156-2048-02)	Hamamatsu	€1140.00
Celková cena			€2618.45*

Tabulka 3: Přehled jednotlivých komponent a jejich cen. [70, 71, 72, 73, 74]

*Uvedená cena nezahrnuje optomechanické komponenty zobrazené v návrhu z programu INVENTOR.

Závěr

Tato práce si klade za cíl být přehlednou pomůckou při procesu návrhu optického zobrazovacího spektrometru převážně pro spektroskopii laserem buzené plazmatu (LIBS) s použitím i pro podobné spektroskopické metody.

Obsah práce v teoretické části krátce shrnuje problematiku spektroskopie jako takové (Kapitola 1) a blíže pak popisuje metodu LIBS (Kapitola 2), pro kterou bude návrh spektrometru určen. Poslední teoretickou částí (Kapitola 3) je pak ucelený přehled všech hlavních částí optického zobrazovacího spektrometru, kde jsou popsány jednotlivé druhy komponent s jejich teoretickým základem. V praktické části (Kapitola 4) se pak práce věnuje samotné stavbě přístroje. Na začátku kapitoly práce popisuje teoretický základ stavby a význam všech komponent představených v teoretické části a dále přechází v návrh přístroje dle zadání práce s obsáhlým návodem a poznámkami ke stavbě a výběru jednotlivých komponent společně s výsledky ze simulačního programu ZEMAX.

Jako výsledek této práce je předkládána simulace z programu ZEMAX, která ukazuje možnou podobu spektrometru při použití běžně dostupných katalogových komponent tak, aby v co nejkompaktnějším těle zůstal co nejvyšší poměr vstupní energie a energie snímané detektorem společně s dostatečně velkým rozsahem vlnových délek dopadající na plochu detektoru, rozumnou rozlišovací schopností vlnových délek a možností rotace difrakční mřížky.

Výsledná simulace ukazuje obstojný výsledek vzhledem k použitým komponentům a zároveň odhaluje limity jejich použití pro náročnější aplikace a dává prostor pro značné zlepšení výsledků při použití komponent vyrobených na míru, aby výsledek odpovídal náročnějším aplikacím. Další prostor pro zlepšení je na výstupu z fokusačního zrcadla, kde je potřeba korigovat aberace zrcadel a odlišnou vzdálenost jejich fokusace tak, aby odpadla nutnost natáčení detektoru vůči zrcadlu pro kompenzaci různých fokusačních vzdáleností jednotlivých vlnových délek, což snižuje maximální dopadovou intenzitu a efektivní plochu detektoru.

Seznam použitých zdrojů

- [1] George Samuel Hurst Jack D. Graybeal John Oliver Stoner Steven Chu. ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. (1999). [Online]. [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/spectroscopy>
- [2] Skripta Matematicko – Fyzikální Fakulty UK. Kurzy z fyziky. [Online]. [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/optika/1_1
- [3] Prof. RNDr. Františka Opekara, CSc. Texty k přednáškám z předmětu Analytická chemie I, II (anchem14a). Univerzita Karlova v Praze, Katedra analytické chemie. [Online]. [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~opekar/analchem/diapositivy.html>
- [4] Deniz Sahin. Atomic Spectroscopy. (2019). [Online]. [cit. 2020-08-23]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/modern-spectroscopic-techniques-and-applications/atomic-spectroscopy>
- [5] Nicholas Houghton, UC Davis. Microwave Rotational Spectroscopy. (2020). [Online]. [cit. 2020-08-23]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Rotational_Spectroscopy/Microwave_Rotational_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Rotational_Spectroscopy/Microwave_Rotational_Spectroscopy)
- [6] Zdeněk Moravec, Veronika Košařová. Molekulová spektroskopie. (2011). Přírodovědecká fakulta MU. [Online]. [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <https://www.sci.muni.cz/chemsekce/frvs2011/pdf/mol-spec.pdf>
- [7] Metin Balci. Basic ^1H – and ^{13}C -NMR Spectroscopy. (2005). Elsevier
- [8] Diane M. Wong, Alexander A. Bol'shakov, Richard E. Russo. (2010). Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Elsevier.
- [9] Rai, V. N., Rai, A. K., Yueh, F. Y., & Singh, J. P. (2014). Laser-induced breakdown spectroscopy for real time and online elemental analysis. arXiv preprint arXiv:1407.0459.
- [10] Anabitarte, F., Cobo, A., & Lopez-Higuera, J. M. (2012). Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, applications, and challenges. ISRN Spectroscopy, 2012.
- [11] Singh, J. P., & Thakur, S. N. (Eds.). (2007). Laser-induced breakdown spectroscopy. Elsevier.
- [12] Manzoor, S., Ugena, L., Tornero-López, J., Martín, H., Molina, M., Camacho, J. J., & Cáceres, J. O. (2016). Laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of *Candida* strains. Talanta, 155, 101-106.

- [13] Čtvrtníčková, T. (2009). Analysis of solid materials by means of laser-induced breakdown spectroscopy (Doctoral dissertation, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta).
- [14] Hamad, A. H. (2016). Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution. In High Energy and Short Pulse Lasers. InTech.
- [15] Vítková, G. (2015). Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS) vzdálených objektů, Disertační práce, Brno.
- [16] Dostálová, L. (2018). Využití spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu (LIBS) při vyhodnocování testů ekotoxicity na kroužkovci *Enchytraeus crypticus*, Diplomová práce, Pardubice
- [17] Jantzi, S. C., Motto-Ros, V., Trichard, F., Markushin, Y., Melikechi, N., & De Giacomo, A. (2016). Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 115, 52-63.
- [18] Celio Pasquini, Juliana Cortez, Lucas M. C. Silva and Fabiano B. Gonzaga. (2007). Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.* [online]. vol.18, n.3, 463-512
- [19] Russell S. Harmon, Richard E. Russo, Richard R. Hark. (2013). Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. Elsevier
- [20] J.D. Ingle, R.S. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice-Hall, (1988).
- [21] Walid Tawfik Y. Mohamed. (2007). Study of the Matrix Effect on the Plasma Characterization of Six Elements in Aluminum Alloys using LIBS With a Portable Echelle Spectrometer. *PROGRESS IN PHYSICS JOURNAL* (April, 2007)
- [22] Kim, T., & Lin, C. T. (2012). Laser-induced breakdown spectroscopy. In *Advanced Aspects of Spectroscopy*. InTech.
- [23] F.J. Fortes, J.J. Laserna. (2010) The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon. Elsevier.
- [24] Jennifer L. Gottfried, Frank C. De Lucia Jr., Chase A. Munson, Andrzej W. Miziolek. (2007) Double-pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection. Elsevier

- [25] Andrew I. Whitehouse. (2006). Laser-induced breakdown spectroscopy and its application to the remote characterisation of hazardous materials. Article from Spectroscopy Europe journal [Online]. [cit. 2020-05-16]. Dostupné z: <https://www.spectroscopyeurope.com/article/laser-induced-breakdown-spectroscopy-and-its-application-remote-characterisation-hazardous>
- [26] Stránky AtomTrace. [Online] [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <https://www.atomtrace.com/products/libs-modular-mobile-setup/>
- [27] Stránky firmy RIGAKU. [Online]. [cit. 2020-09-04]. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/products/libs/kt100s>
- [28] MALÝ, Petr. Optika. 2. vydání, přeprac. Praha: Karolinum, 2013, 368 s. ISBN 978-80-246-2246-0.
- [29] Dr. Rüdiger Paschotta. Spectrometers. RP Photonics Encyclopedia. [Online]. [cit. 2020-05-23]. Dostupné z: <https://www.rp-photonics.com/spectrometers.html>
- [30] SCIENCING. (2017). [Online] [cit. 2020-05-23]. Dostupné z: <https://sciencing.com/types-spectrometers-5444167.html>
- [31] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. Spektrometrické analytické metody. Praha: Karolinum, 1998. ISBN 80-7184-365-2.
- [32] Soutter Will. What is a monochromator?. AZO OPTICS. [Online]. [cit. 2020-05-23]. Dostupné z: <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=380>
- [33] Ivo Vyšín, Jan Říha. Paprsková a vlnová optika. (2012). Univerzita Palackého v Olomouci. ISBN 978-80-244-3334-9
- [34] Jiří Bajer. Optika 1. (2015). Univerzita Palackého v Olomouci. ISBN 978-80-244-4532-8
- [35] Zdeněk Řehoř. Hodnocení optických přístrojů 1 (Optické vady). (2013). Přístrojová a optická sekce České astronomické společnosti. [Online]. [cit. 2020-05-24]. Dostupné z: <http://posec.astro.cz/index.php/clanky/teorie/21-optbasic/26-hodnoceni-opticky-ch-pristroju-1-opticke-vady>
- [36] Timo Eppig, Jens Schrecker, Arthur Messner, Achim Langenbacher. (2019) Aberration Correction with Aspheric Intraocular Lenses. IntechOpen. [Online]. [cit. 2020-05-24]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/online-first/aberration-correction-with-aspheric-intraocular-lenses>
- [37] Jan Libich. Základní kámen každého foťáku. Jak vzniká obraz v objektivu. (2007) Článek ze serveru iDnes.cz. [Online]. [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: https://www.idnes.cz/technet/audio-foto-video/zakladni-kamen-kazdeho-fotaku-jak-vznika-obraz-v-objektivu.A071025_103506_tec_foto_jlb

- [38] H. Ernst Keller, Kenneth R. Spring, John C. Long, Michael W. Davidson. Comatic Aberrations. (2012). Microscopy resource center – Olympus. [Online]. [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <https://olympus.magnet.fsu.edu/primer/java/aberrations/coma/index.html>
- [39] FALHAR, Martin. Optické vady a oko: 2. část. Časopis Česká oční optika, vydání 02/2006. [Online]. [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: https://www.4oci.cz/dokumenty/pdf/4oci_2006_02.pdf
- [40] RNDr. Václav Vávra, Ph. D., doc. RNDr. Jindřich Štelcl, CSc. Základy digitálních dokumentačních technik a možnosti jejich využití. (2008). [Online]. [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps08/digitech/web/kapitola1/img18.html>
- [41] David W. Ball. Lenses. (2008). [Online]. [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <http://www.spectroscopyonline.com/lenses?id=&sk=&date=&pageID=4>
- [42] Difrakce světla. Učební text pro Oddělení fyziky biomolekul. Fyzikální ústav Univerzity Karlovi. [Online]. [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Difrakce.pdf>
- [43] Černá listina dalekohledů. web NOVEDALEKOHLEDY.CZ. [Online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: https://www.novedalekohledy.cz/help/cerna_listina_dalekohledu/
- [44] Newport Corporation. Ultraviolet Optics Selection Guide. [Online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.newport.com/g/ultraviolet-optics-selection-guide>
- [45] LBP Optics. UV/Visible mirrors. [Online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.lbp.co.uk/coatings/uv.html>
- [46] EDMUND OPTICS Brochure – ULTRAVIOLET OPTICS. [Online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: https://www.edmundoptics.com/ViewDocument/UV_Optics_Brochure_18_web.pdf
- [47] Průcha Lukáš. HLOUBKOVÉ PROFILOVÁNÍ METODOU SPEKTROMETRIE LASEREM BUZENÉHO MIKROPLAZMATU. (2016). Brno: Vysoké učení technické v Brně. Diplomová práce.
- [48] SALEH, Bahaa E. A. a Malvin Carl TEICH. Základy fotoniky. Praha: MATFYZPRESS, 1994. ISBN 80-85863-01-4.
- [49] PALMER, Christopher. Diffraction gratings handbook. (2005). Sixth edition. NEWPORT CORPORATION.
- [50] Ibsen photonics. Spectrometer Design Guide. [Online]. [cit. 2020-05-27]. Dostupné z: <https://ibsen.com/technology/spectrometer-design-guide/>

- [51] HORIBA. Spectrometers, Monochromators and Spectrographs. [Online]. [cit. 2020-05-27]. Dostupné z: https://www.horiba.com/en_en/technology/measurement-and-control-techniques/spectroscopy/spectrometers-and-monochromators/spectrometer-monochromator/
- [52] Noll, R.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – Fundamentals and Applications. (2012). Springer.
- [53] OXFORD INSTRUMENT – ANDOR. Echelle Spectrograph Overview | Flexible Spectroscopy Tool. [Online]. [cit. 2020-05-27]. Dostupné z: <https://andor.oxinst.com/learning/view/article/echelle-spectrographs-a-flexible-tool-for-spectroscopy>
- [54] Křivák Jiří. Monochromátor. (2018). Brno: Vysoké učení technické v Brně. Bakalářská práce.
- [55] Eva S. Norris, Síle G. Nic Chormaic. Development of a portable carbon monoxide optical sensor based on an extended cavity diode laser at 1564 nm. (2002). Ireland, Cork Institute of Technology. ResearchGate
- [56] Dynasil Corporation of America. Diffraction Gratings. [Online]. [cit 2020-05-30]. Dostupné z: <https://www.dynasil.com/knowledge-base/diffraction-gratings/>
- [57] THORLABS. Diffraction Gratings Tutorial. [Online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://www.thorlabs.com/tutorials.cfm?tabID=0CA9A8BD-2332-48F8-B01A-7F8BF0C03D4E>
- [58] Ibsen photonics. Why are transmission gratings less angle sensitive than reflection gratings? [Online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://ibsen.com/technology/technology/why-are-transmission-gratings-less-angle-sensitive-than-reflection-gratings/>
- [59] Suchánek Martin. NÁVRH RASTROVACÍHO SYSTÉMU PRO CHEMICKÉ MAPOVÁNÍ POVRCHŮ VZORKŮ METODOU SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU. (2018). Brno: Vysoké učení technické v Brně. Diplomová práce.
- [60] Thomas Rasmussen. A White Paper: The benefits of transmission grating based spectroscopy. (2010). Ibsen photonics.
- [61] MIZIOLEK, A. W., PALLESECHI, V., SCHECHTER, I. - Laser induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Cambridge Press, (2006).
- [62] Dave Morrow Photography. Camera Sensor Size Photography Guide. (2020). [Online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://www.davemorrowphotography.com/camera-sensor-size-guide>

- [63] CAMBRIDGE in COLOUR. BASICS OF DIGITAL CAMERA PIXELS. [Online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://www.cambridgeincolour.com/tutorials/digital-camera-pixel.htm>
- [64] OptiXs. PIXEL. [Online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://www.optixs.cz/slovník-17/pixel-57s>
- [65] Učební opory Mendelu. Zpracování digitálního signálu. Mendelova univerzita v Brně. [Online]. [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=9217
- [66] Michal Kačmařík. Cvičení 2 - Digitální fotografie a její základní úpravy. (2014). Výukovými materiály pro předměty oboru Geoinformatika. Institutu geoinformatiky při HGF, VŠB-TU Ostrava. [Online]. [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: <https://geoinformatika-1.vsb.cz/mms/cv02/cv02.html>
- [67] United States patent 3356858. [Online]. [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: https://en.wikisource.org/wiki/United_States_patent_3356858
- [68] Šurkala Milan. Fotomobily: snímací čipy CMOS vs. CCD. (2009). Článek ze serveru DIGIMANIE. [Online]. [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: <https://www.digimanie.cz/fotomobily-snimaci-cipy-cmos-vs-ccd/2885>
- [69] Ibsen Photonics. Spectrometer Design Guide. [Online]. [cit. 2020-08-25]. Dostupné z: <https://ibsen.com/technology/spectrometer-design-guide/#steps>
- [70] Fokusační zrcadlo, Katalog výrobků Edmund optics. [Online]. [cit. 2020-09-07]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/p/254mm-dia-x-254mm-efl-uv-enhanced-aluminum-50-90-deg-off-axis-mirror/38587/>
- [71] Kolimační zrcadlo, Katalog výrobků Edmund optics. [Online]. [cit. 2020-09-07]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/p/127mm-dia-x-127mm-efl-uv-enhanced-aluminum-50-90-deg-off-axis-mirror/38570/>
- [72] Difrakční mřížka, Katalog výrobků Ibsen photonics. [Online]. [cit. 2020-09-07]. Dostupné z: <https://ibsen.com/products/transmission-gratings/spectrometer-gratings/spectrometer-gratings-uv/xuv2421-921-lmm/>
- [73] CCD detektor, Katalog výrobků Hamamatsu. [Online]. [cit. 2020-09-07]. Dostupné z: <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/type/S13256-2048-02/index.html>
- [74] Řídící elektronika pro CCD detektor, Katalog výrobků Hamamatsu [Online]. [cit. 2020-09-07]. Dostupné z: <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/type/C11165-02/index.html>

- [75] Pavel Oupický. Analýza dat a spektrálního rozlišení spektrometrů s řádkovými senzory. (2010). Člověk ve svém pozemském a kosmickém prostředí Bulletin referátů ze semináře, ISBN 978-80-86303-23-9. [Online]. [cit. 2020-09-10]. Dostupné z: <http://www.cbks.cz/upice2009/53.pdf>

Seznam použitých zkratk a symbolů

Označení	Legenda	Jednotka
E	Energie fotonu	[eV]
h	Planckova konstanta	[Js]
f	Frekvence	[Hz]
λ	Vlnová délka	[nm]
m	Hmotnost	[g]
m	Difrakční řád	[-]
N_F	Fresnelovo číslo	[-]
d	Mřížková konstanta	[μ m]
G	Hustota drážek	[č/mm]
R	Rozlišovací schopnost mřížky	[-]
N	Celkový počet osvětlených drážek	[-]
W	Šířka mřížky	[mm]
w'	Šířka obrazu	[mm]
w''	Šířka výstupní štěrbinu	[mm]
NA	Numerická apertura	[-]
w_s	Velikost vstupní štěrbinu	[mm]
λ_{max}	Maximální vlnová délka	[mm]
λ_{min}	Minimální vlnová délka	[mm]
λ_C	Centrální vlnová délka	[mm]
M	Zvětšení	[-]
Φ	Celková výchylka	[°]
L_D	Délka detektoru	[mm]
L_F	Ohnisková vzdálenost fokusačního členu	[mm]
L_C	Ohnisková vzdálenost kolimačního členu	[mm]
$\Delta\lambda$	Optické rozlišení soustavy	[mm]
θ_{NA}	Úhel numerické apertury	[°]
X_{Lc}	Min. velikost kolimačního optického členu	[mm]
$\Delta\lambda_{odiff}$	Difrakční limit optiky	[mm]
$\Delta\lambda_{Gdiff}$	Difrakční limit mřížky	[mm]
x_1	Vzdálenost od maxima cen. vlnové délky	[mm]
x_2	Vzdálenost od maxima cen. vlnové délky	[mm]
$L_{D min}$	Minimální velikost detektoru	[mm]
LIBS	Laser induced breakdown spectroscopy	
UV	Ultraviolet	
VIS	Visible	
IR	Infrared	
MRI	Magnetic resonance imaging	
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	
ppm	Parts per million	
ppb	Parts per billion	
AAS	Atomic absorption spectroscopy	
AES	Atomic emission spectroscopy	
AFS	Atomic fluorescence spectroscopy	
XRF	X-ray fluorescence	

MS	Inorganic mass spectroscopy
NMR	Nukleární magnetické rezonance
RIS	Rezonanční ionizační spektroskopie
PLS	Partial Least Squares
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
DP	Double pulse
EUV	Extreme ultraviolet
PMT	PhotoMultiplier Tube
PD	PhotoDiode
AD	Array Detector
PDA	PhotoDiode Array
CCD	Charge-Coupled Device
CID	Charge-Injection Device
MCP	MicroChannel Plate
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
IPDA	Intensified Photodiode Array
RSP	Repetitive Single Spark
SNR	Signal to Noise Ratio
px	Pixel
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CCT	Crossed Czerny-Turner
TGS	Transmission Grating based Spectrometer
LGL	Lens-Grating-Lens
MGM	Mirror-Grating-Mirror
AR	Antireflexní