

ZADANIE O₁₃ – O₁₆

ABSORPCJA ŚWIATŁA W MATERII PRAWO BOUGUERA-LAMBERTA-BEERA

Cel ćwiczenia

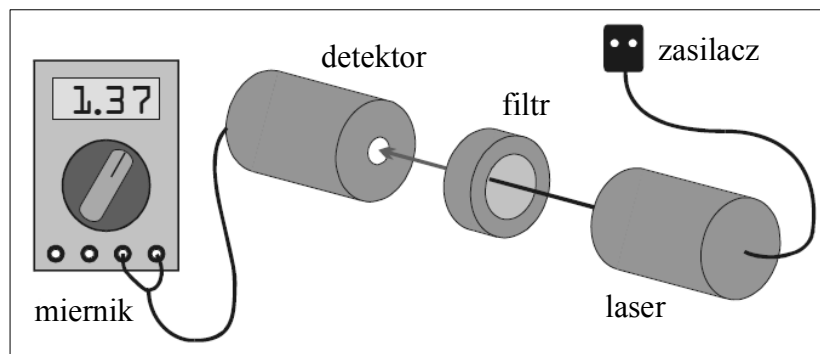
W ćwiczeniu należy zweryfikować słuszność prawa Bouguera-Lamberta-Beera i w przypadku powodzenia, wykorzystać wyznaczoną tym prawem relację między absorpcją a grubością warstwy materii (barwionego szkła) w celu uzyskania oceny grubości jednego z filtrów, jak również niepewność tej oceny. Należy również zweryfikować zależność absorpcji od koncentracji (stężenia) centrów absorbujących. W ćwiczeniu wyznacza się wartość współczynnika odbicia oraz współczynnika absorpcji fotonu, a także wartość średniej drogi swobodnej na absorpcję. Należy również wyznaczyć niepewności tych wielkości.

Masz do dyspozycji

- źródło światła – laser;
- detektor światła – fotodiode;
- woltomierz wraz z notatką specyfikującą jego dopuszczalny błąd graniczny pomiaru przy różnych zakresach;
- komplet płytek szklanych (filtrów) o różnych i znanych grubościach zawierających substancję absorbującą światło;
- kuwetę w uchwycie, wodę destylowaną, roztwór CuSO_4 o znanym stężeniu molowym, strzykawkę i suwmiarkę.

Wykonanie ćwiczenia

- Zbuduj układ optyczny składający się z lasera i detektora światła tak, jak to schematycznie przedstawia Rysunek 1.



Rys. 1. Układ pomiarowy

- Umieszczaj w układzie poszczególne filtry i mierz napięcie $U(L)$ odpowiadające natężeniu światła przechodzącego przez filtry o różnych grubościach L . Grubości różnych zestawów filtrów podaje Tabela 1. Przed lub po wykonaniu pomiaru natężenia światła przechodzącego przez układ filtrów, zmierz także napięcie bez filtrów w układzie, a więc odpowiadające natężeniu światła emitowanego przez laser. Jeśli używany woltomierz nie ma trybu automatycznego doboru zakresu, przy każdym pomiarze napięcia dobieraj taki zakres pomiarowy miernika, aby pomiar był możliwie najbardziej dokładny. Odnotuj wybrane zakresy w dzienniku doświadczenia.
- Wykonaj analogiczne pomiary w układzie dwóch i więcej filtrów.
- Umieść w odpowiednim miejscu w układzie kuwetę z 1 ml wody destylowanej. Wykonaj pomiar napięcia na detektorze.
- Dodaj 0,1 ml roztworu, wymieszaj i wykonaj pomiar napięcia.
- Powtarzaj pomiary z poprzedniego punktu, każdorazowo dodając 0,1 ml wody, aż uzupełnisz zawartość kuwety do 2 ml roztworu.
- Opróżnij kuwetę i nalej do niej 1 ml gotowego roztworu. Zmierz napięcie.

Tabela 1. Grubości filtrów w zestawach

Zestaw	Numer i grubość filtra w zestawie [mm]					
	1	2	3	4	5	6
A	1,040	2,510	3,876	4,832	6,577	7,704
B	1,025	2,507	3,883	4,821	6,575	7,706
C	1,036	2,502	3,876	4,822	6,575	7,701
D	1,049	2,512	3,873	4,839	6,574	7,703
E	1,032	2,506	3,863	4,836	6,540	7,699

- Dodaj 0,2 ml wody destylowanej, wymieszaj roztwór i zmierz napięcie.
- Powtarzaj pomiary z poprzedniego punktu, każdorazowo dodając 0,2 ml wody, aż uzupełnisz zawartość kuwety do 2 ml roztworu.

Pamiętaj, aby nie mieszać strzykawkę: wodę destylowaną i roztwór siarczanu miedzi nabieraj oddzielnymi strzykawkami.

W celu wizualnego sprawdzenia poprawności swych pomiarów wykonuj, na bieżąco, w odpowiednich współrzędnych, wykres transmisji w zależności od grubości filtra i od stężenia roztworu – przy obliczaniu stężenia roztworu w kuwecie pamiętaj o zmianie objętości. Taki wykres pozwala na szybką kontrolę poprawności otrzymanych wyników. Właściwy wybór układu współrzędnych pozwala na przedstawienie nieliniowej zależności w postaci zależności liniowej. I tak najczęściej stosuje się dwa rodzaje układów: układ półlogarytmiczny i układ logarytmiczny. W tym pierwszym kształt prostej mają zależności wykładnicze, zaś w tym drugim zależności potęgowe. Odpowiedni papier otrzymasz w sekretariacie Pracowni.

Literatura przedmiotu

- J. Ginter, *Fizyka fal – Fale w ośrodkach jednorodnych, Fale w ośrodkach niejednorodnych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993;
- D.J. Griffiths, *Podstawy elektrodynamiki*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001;
- Sz. Szczeniowski, *Fizyka doświadczalna, cz. V, Fizyka atomowa*, PWN, Warszawa, 1967, s. 28,
- J.R. Meyer-Arendt, *Wstęp do optyki*, PWN, Warszawa, 1977, s. 396,
- B. Jaworski i A. Dietlaf, *Kurs fizyki, tom 3, Procesy falowe, optyka, fizyka atomowa i jądrowa*, PWN, Warszawa, 1981, s. 469,
- *Encyklopedia fizyki*, PWN, Warszawa, 1972, hasła: *absorpcja światła, absorpcji funkcji, absorpcji współczynnik*,
- *Encyklopedia fizyki współczesnej*, PWN, Warszawa, 1983, s. 303,
- A. Zięba, *Analiza danych w naukach ścisłych i technice*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.

ZADANIE O₁₃ – O₁₆

ABSORPCJA ŚWIATŁA W MATERII PRAWO BOUGUERA-LAMBERTA-BEERA

Cel ćwiczenia

W ćwiczeniu należy zweryfikować słuszność prawa Bouguera-Lamberta-Beera i w przypadku powodzenia, wykorzystać wyznaczoną tym prawem relację między absorpcją a grubością warstwy materii (barwionego szkła) w celu uzyskania oceny grubości jednego z filtrów, jak również niepewność tej oceny. Należy również zweryfikować zależność absorpcji od koncentracji (stężenia) centrów absorbujących. W ćwiczeniu wyznacza się wartość współczynnika odbicia oraz współczynnika absorpcji fotonu, a także wartość średniej drogi swobodnej na absorpcję. Należy również wyznaczyć niepewności tych wielkości.

Wprowadzenie – informacje ogólne

Oddziaływanie światła z materią prowadzi do następujących zjawisk:

- absorpcji, w wyniku której atom lub cząsteczka przechodzi w stan wzbudzony;
- rozproszenia, w wyniku którego światło padające emitowane jest ponownie z pewnym rozkładem natężenia w różnych kierunkach;
- emisji spontanicznej, w wyniku której światło jest samorzutnie emitowane przez wzbudzony atom;
- emisji wymuszonej, w wyniku której światło oddziałując ze wzbudzonym atomem wymusza emisję światła.

O ile ostatni i przedostatni punkt wyliczenia odnoszą się do fizyki atomowej, to pierwszy i drugi punkt pojawiają się także w zagadnieniach fizyki ciała stałego, fizyki jądrowej i fizyki cząstek elementarnych. W tych dziedzinach przedmiotem badania lub narzędziem do badania innych procesów fizycznych są fotony X lub kwanty gamma, o energiach wyższych niż w typowych zjawiskach optycznych obejmujących widmo widzialne i ewentualnie podczerwień i nadfiolet. W dalszej części będziemy zajmowali się jedynie pierwszym z wyliczonych procesów, czyli absorpcją i jednocześnie, aby być bliżej naszego doświadczenia życiowego, będziemy koncentrowali się na zjawiskach związanych ze światłem. Nie oznacza to jednak, że wprowadzone obiekty i terminy nie mają bezpośredniego zastosowania w innych dziedzinach fizyki.

W omawianym poniżej podejściu zakładamy, że ośrodek jest idealnie jednorodny, nie rozprasza on światła, a obiekty, które pochłaniają światło, czynią to w sposób niezależny od siebie. Założenia to jest dobrze spełnione m.in. w gazach nie zawierających pyłów i kropelek cieczy, dokładnie przefiltrowanych cieczach, szklach wysokiej jakości itp. Przy analizie danych zakładamy, że pomiary wykonywano z wiązką równoległą i monochromatyczną. Jeśli któreś z założeń pierwszej grupy nie jest spełnione, to nie obowiązuje prawo Bouguera-Lamberta-Beera, a gdy założenia z drugiej grupy nie są spełnione, to prawo to może obowiązywać w odniesieniu do badanej substancji, ale warunki eksperymentu mogą zamaskować jego istnienie.

Wprowadzenie – podejście falowe

Z równań Maxwella wynika, że zarówno wektor pola elektrycznego $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ jak i indukcji magnetycznej $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ propagującej się w ośrodku materialnym fali elektromagnetycznej spełnia równanie falowe. W naszych dalszych rozważaniach będziemy interesować się wyłącznie polem elektrycznym fali, gdyż właśnie optyczne własności materii określają oddziaływanie tego pola z ośrodkiem. Pole elektryczne fali spełnia równanie falowe:

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2},$$

w którym ϵ_r to względna przenikalność elektryczna ośrodka, w którym propaguje się fala, natomiast c to prędkość światła w próżni. Rozważymy rozwiązanie tego równania w postaci fali płaskiej propagującej się wzdłuż osi OZ i spolaryzowane wzdłuż osi OX . W notacji zespolonej pole elektryczne propagującej się fali płaskiej w próżni ($\epsilon_r = 1$), opisane jest wyrażeniem:

$$E_x(z, t) = E_{0x} e^{i(kz - \omega t)},$$

gdzie $k = \omega/c$ jest tzw. liczbą falową, a ω częstotliwością fali. W tym formalizmie względna przenikalność elektryczna ϵ_r jest wielkością zespoloną, a w konsekwencji taką wielkością jest także liczba falowa:

$$\tilde{k} = \sqrt{\epsilon_r} \omega / c = k + i\kappa.$$

Podstawiając ten wynik, w miejsce k , do wyrażenia na falę płaską, otrzymujemy wyrażenie na postać pola elektrycznego propagującego się w ośrodku materialnym:

$$E_x(z, t) = E_{0x} e^{i(\tilde{k}z - \omega t)} = E_{0x} e^{-\kappa z} e^{i(kz - \omega t)}.$$

Jak widać, amplituda wnikażącej do ośrodka materialnego fali elektromagnetycznej zanika wykładniczo. Wielkość, którą mierzy się w doświadczeniu to natężenie oświetlenia. Opisuje ono ilość energii dopływającej w czasie do powierzchni, na którą światło pada, przy czym energię tę odnosimy zarówno do czasu jak i powierzchni. Natężenie I oświetlenia jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy pola elektrycznego fali, więc obserwujemy jego wykładniczy zanik

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (1)$$

gdzie współczynnik $\alpha = 2\kappa$ nazywany jest współczynnikiem absorpcji i zazwyczaj podawany jest w cm^{-1} . Współczynnik załamania n określony jest rzeczywistą częścią liczby falowej i wynosi:

$$n = \frac{ck}{\omega}.$$

Długość fali w ośrodku i jej prędkość są n razy mniejsze niż w próżni¹.

Wprowadzenie – podejście korpuskularne

W podejściu korpuskularnym znajdujemy wgląd w zagadnienie pochłaniania światła w obrazie mikroskopowym. Strumień światła wyobrażamy sobie jako strumień fotonów podróżujących przez materię i napotykaających na swej drodze atomy lub cząsteczki, z którymi się zderzają. Dla uproszczenia dalej będziemy mówili o atomach, mając na myśli również cząsteczki. Kluczową rolę w opisie takiego zderzenia odgrywa przekrój czynny σ , który ma sens efektywnej powierzchni tarczy reprezentowanej przez atom stojący na drodze kwantu światła. O pochłanianiu światła, obok przekroju czynnego, decyduje także liczba atomów, którą napotka foton na swej drodze. Opisują to dwa czynniki: pierwszy to koncentracja N mierzona liczbą centrów rozpraszających w jednostce objętości, co możemy zastąpić przez gęstość ρ masy lub stężenie c , wyrażone np. liczbę moli substancji w jednostce objętości, i drugi: długość L drogi, jaką ma foton do pokonania w ośrodku.

Rozważmy jednorodną warstwę materii o makroskopowej grubości L , której makroskopowa powierzchnia S jest oświetlana wiązką światła o jednorodnym natężeniu na powierzchni swego przekroju poprzecznego. Dla uproszczenia przyjmijmy, że wiązka ta pada na warstwę prostopadle. Podzielmy całą grubość warstwy na plasterki o grubości ΔL na tyle małej, np. o grubości kilku warstw atomowych, że efektywne powierzchnie σ indywidualnych atomów nie przekrywają się. Skupmy także naszą uwagę na jednym, wybranym przypadkowo atomie w pierwszym plasterku i wybierzmy przypadkowy, pojedynczy foton wiązki padającej prostopadle na plasterek. Foton ten z prawdopodobieństwem σ/S trafi w wybrany przez nas atom, a gdy to się stanie, to zostanie wyeliminowany z wiązki. Jeśli foton nie trafi w atom, to przejdzie przez plasterek, co wystąpi z prawdopodobieństwem $1 - \sigma/S$. Jeśli plasterek liczy M_1 atomów, to foton nie zniknie z wiązki tylko wtedy, gdy nie trafi on w żaden z tych atomów, co stanie się z prawdopodobieństwem

$$P_1 = \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right)^{M_1}.$$

¹ W wielu podręcznikach i pracach można spotkać inne, równoważne podejście. Wielkością zespoloną jest wtedy współczynnik załamania i można zapisać go w postaci $\tilde{n} = n + i\kappa$. Kwadrat tego współczynnika jest równy stałej elektrycznej ϵ_r ośrodka. Wielkość κ nosi nazwę **współczynnika ekstynkcji** i związana jest ze współczynnikiem α absorpcji zależnością $\alpha\lambda = 4\pi\kappa$, gdzie λ jest długością fali w próżni.

Analogiczne wyrażenie:

$$P_2 = \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right)^{M_2}$$

otrzymujemy na prawdopodobieństwo „przedarcia” się fotonu przez drugi plasterk i podobne wyrażenia na prawdopodobieństwa przejścia przez plasterki następne. Foton pojawi się po drugiej stronie makroskopowej warstwy tylko wtedy, gdy zdoła przejść bez szwanku przez wszystkie plasterki, co zdarzy się z prawdopodobieństwem:

$$P_1 P_2 P_3 \dots = \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right)^{M_1} \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right)^{M_2} \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right)^{M_3} \dots = \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right)^{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} = \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right)^M = P_M,$$

gdzie M jest liczbą atomów w całej próbce. Jeśli koncentracja atomów (liczba atomów na jednostkę objętości) w próbce wynosi N , to liczba M wynosi $M = NSL$, czyli:

$$P_M = \left(1 - \frac{\sigma}{S}\right)^M = \left(1 - \frac{N\sigma L}{M}\right)^M.$$

Ponieważ liczba M atomów w makroskopowych próbkach jest astronomiczna, więc możemy bez obaw wykonać przejście graniczne, a wtedy:

$$P_M = \left(1 - \frac{N\sigma L}{M}\right)^M \xrightarrow{M \rightarrow \infty} \exp(-N\sigma L).$$

Gdy pierwotna wiązka liczy pewną liczbę fotonów, to po przejściu przez warstwę o grubości L , ich liczba zostanie zredukowana o czynnik $\exp(-N\sigma L)$, a tym samym pierwotne natężenie I_0 zamieni się na natężenie I zadane wyrażeniem:

$$I(L) = I_0 \exp(-N\sigma L) = I_0 \exp(-\alpha L) = I_0 \exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right). \quad (2)$$

Wielkość $N\sigma$ to znany już nam współczynnik α absorpcji, a jego odwrotność, czyli wielkość λ , mierzona w jednostkach długości, to **średnia droga swobodna na pochłonięcie fotonu** w materii, np. w światłowodzie.

W szeregu sytuacji zamiast koncentracji wygodniej jest używać innych wielkości fizycznych, np. gęstości ρ masy lub stężenia c roztworu. Jeśli μ jest masą jednego mola substancji, N_A liczbą Avogadro, to masa m jednego atomu wynosi μ/N_A , a stąd znajdujemy koncentrację: $N = \rho/m = \rho N_A/\mu$, co wyznacza współczynnik absorpcji w postaci $\alpha = (\sigma N_A/\mu)\rho$, gdzie $\sigma N_A/\mu$ to tzw. **masowy współczynnik absorpcji** o wymiarze jednostki powierzchni odniesionej do jednostki masy, czyli np. $\text{cm}^2/(\text{g}\cdot\text{cm})$. W przypadku korzystania ze stężenia, najczęściej molowego, wyrażanego liczbą moli na litr roztworu, współczynnik absorpcji przyjmuje postać: $\alpha = \varepsilon c$, gdzie ε jest **molowym współczynnikiem absorpcji** (lub **współczynnikiem ekstynkcji** lub prosto: **ekstynkcją**) zależnym od właściwości cząsteczki badanej substancji i niezależnym od stężenia.

Rola powierzchni granicznych

Do tej pory omawialiśmy propagację światła w ośrodku. W każdym realnym doświadczeniu światło to musimy najpierw wprowadzić do ośrodka, a to oznacza przejście przez powierzchnię graniczną rozdzielającą ten ośrodek od otoczenia. Oznaczmy symbolem R **współczynnik odbicia**

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

określający ułamek pierwotnie padającego strumienia I_0 , jaki stanowi strumień I_R energii odbitej na granicy dwóch ośrodków i skierowanej ponownie w stronę źródła. Odbicie na granicy części promieniowana powoduje, że do ośrodka przejdzie strumień $I_0(1 - R)$ energii. Jeśli druga granica znajduje się w odległości L od pierwszej, strumień światła w swej wędrówce przez ośrodek dotrze do drugiej powierzchni osłabiony o czynnik $\exp(-\alpha L)$, gdzie przy przejściu przez granicę ośrodków ponownie utraci część $1 - R$ swego natężenia (przyjmujemy, że współczynnik odbicia nie zależy od tego, z której strony światło pada na powierzchnię rozgraniczającą). W efekcie na zewnątrz wydobędzie się część T

$$T = \frac{I_T(L)}{I_0} = (1-R)^2 \exp(-\alpha L), \quad (3)$$

pierwotnego strumienia światła, gdzie $I_T(L)$ to strumień energii, który przedostał się na drugą stronę bloku materii. Wielkość T nazywamy **współczynnikiem transmisji**.

Zarówno wyrażenie na współczynnik odbicia jak i współczynnik transmisji są przybliżone z uwagi na fakt, że na drugiej granicy część światła także zostanie odbita i skierowana ku powierzchni, przez którą dostało się ono do wnętrza ośrodka, podczas gdy pozostała część przepuszczana jest do otoczenia. Proces ten powtarza się w nieskończoność na każdej z granic. W dalszej analizie ograniczymy się do tego przybliżenia, które jest uzasadnione, jeśli współczynnik odbicia R jest bliski zeru, a pochłanianie, zadane wyrażeniem $\exp(-\alpha L)$, istotne. Czytelnikowi pozostawiamy dowód tego stwierdzenia (patrz **Problem 8.**).

Drugie ograniczenie, któremu podlega wyrażenie na współczynnik transmisji, dotyczy natężenia oświetlenia. Jeśli nie jest ono nadmierne, to jesteśmy w obszarze tak zwanej liniowej odpowiedzi ośrodka na zaburzenie elektromagnetyczne (wektor indukcji elektrycznej jest liniową funkcją wektora natężenia pola elektrycznego, a wektor indukcji magnetycznej liniową funkcją wektora natężenia pola elektrycznego), i wtedy uzyskane wyrażenie na współczynnik transmisji jest akceptowalne. Dla większych natężeń możemy mieć do czynienia ze zjawiskami nieliniowymi takimi jak zależność współczynnika absorpcji od natężenia czy też generacja drugiej harmonicznej.

Prawo Bouguera-Lamberta-Beera

Związek (1) (i równoważny mu związek (2)) wyznaczający wykładniczy zanik strumienia energii światła, zwany jest prawem Bouguere'a lub Lamberta, gdy zaś mamy na myśli proporcjonalność $\alpha = \varepsilon c$ współczynnika absorpcji α i stężenia c , to mówimy o tzw. prawie Beera. Często treści tego prawa poszerza się o stwierdzenie, że w przypadku gdy rozwór składa się z kilku substancji, współczynnik absorpcji jest cząstkową sumą współczynników absorpcji

$$\alpha = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n,$$

jakich dostarczałyby każda z substancji oddzielnie, gdyby tylko wystąpiła w roztworze w stężeniu jakie ma w mieszaninie. Często zależność

$$I(L) = I_0 e^{-\varepsilon c L} = I_0 e^{-\tau} = I_0 10^{-A},$$

unifikującą oba prawa w jednej formule, nazywa się prawem Bouguera-Lamberta-Beera².

Wielkość $\tau = \varepsilon c L$ ($= -\ln(I(L)/I_0)$) zwana jest **głębokością (gęstością) optyczną**, a jej dekadowy odpowiednik (dekadowa głębokość optyczna)

$$A = \tau \log_{10} e \approx 0,434\tau$$

to tzw. **absorbancja**. Zauważmy, że zarówno wielkość τ jak i A są bezwymiarowe.

Taka definicja absorbancji jest obiektem, jakiego, z reguły, nie spotykamy w doświadczeniu, gdyż dotyczy pomiarów wykonywanych w *badanym ośrodku*. W praktyce zazwyczaj światło przepuszczamy przez badaną próbkę i natężenie oświetlenia mierzy się *za próbką*. Dlatego, z uwagi na stronę eksperymentalną, najwygodniej będzie nam zdefiniować pojęcie absorbancji, wiążąc ją ze współczynnikiem transmisji (3):

$$A = -\log_{10} T = \alpha L \log_{10} e - 2 \log_{10} (1-R).$$

Dla wygody wchłoniemy wartość liczbową $\log_{10} e \approx 0,434$, definiując dekadowy współczynnik absorpcji: $\alpha_d = \alpha \log_{10} e$, a zależność między absorbancją A a długością L drogi światła w materii otrzymamy w postaci:

$$A = \alpha_d L - 2 \log_{10} (1-R).$$

² Generalnie Czytelnikowi należy się ostrzeżenie w związku z brakiem ustalonego nazewnictwa dla obu praw. Nierzadko prawo nazwane przez nas „prawem Bouguera-Lamberta-Beera” miewa odwróconą kolejność nazwisk, bądź skrócone jest do drugiego i trzeciego nazwiska, a niekiedy uzupełniane jest o czwarte nazwisko: Waltera. W podobną ostrożność, jeśli nie podejrzliwość, Czytelnik winien się uzbroić, widząc terminy takie jak *gęstość optyczna*, *ekstynkcja* i *absorbancja*, a nawet *współczynnik absorpcji*, a także kilka innych pojęć. W literaturze panuje w tej materii chaos i pomieszanie z poplątaniem.

Jak więc widać, posługując się prostą funkcją liniową i pomiarem transmisji jako funkcji grubości próbki, możemy jednocześnie wyznaczyć zarówno współczynnik absorpcji jak i współczynnik odbicia. W przypadku, gdy przy ustalonej i znanej grubości próbki badamy transmisję jako funkcję stężenia, wtedy zależność przyjmie postać:

$$A = \varepsilon_d Lc - 2 \log_{10}(1 - R), \quad \varepsilon_d = \varepsilon \log_{10} e,$$

umożliwiająca jednoczesne wyznaczenie molowego współczynnika absorpcji oraz współczynnika odbicia. Jeśli współczynnik odbicia R jest bliski zeru, to możemy zaniedbać wyraz z logarytmem, a otrzymamy wzory odpowiadające sytuacji omawianej wcześniej.

Zależność absorbancji od długości drogi ulega komplikacji, gdy na drodze światła występują oddzielne warstwy materii. Należy zwrócić uwagę, że transmisja przez dwie płytki o takich samych parametrach, lecz różnych grubościach L_1 i L_2 prowadzi do absorbancji układu danej wyrażeniem (patrz **Problem 9.**):

$$A_2 = -\log_{10}(T_1 T_2) = -4 \log_{10}(1 - R) + \alpha(L_1 + L_2).$$

Oznacz to, że z uwagi na dodatkowe odbicia, układ taki nie zachowuje się jakby była to jedna warstwa o grubości zadanej sumą grubości indywidualnych warstw. Wyznaczenie poprawnej zależności wymaga uświadomienia sobie faktu, że światło po przejściu przez pierwszy absorber pada na drugi, gdzie także podlega odbiciom. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w wyrażeniu na absorbancję zarówno dla podwójnej jak i pojedynczej warstwy, współczynnik kierunkowy prostej jest tym samym współczynnikiem absorpcji, tak więc mamy do czynienia z dwiema równoległymi prostymi przesuniętymi o $2 \log_{10}(1 - R)$. W przypadku pomiarów z trzema filtrami stosowny wzór przyjmuje postać:

$$A_3 = -\log_{10}(T_1 T_2 T_3) = -6 \log_{10}(1 - R) + \alpha(L_1 + L_2 + L_3).$$

Masz do dyspozycji

- źródło światła – laser;
- detektor światła – fotodiode;
- woltomierz wraz z notatką specyfikującą jego dopuszczalny błąd graniczny pomiaru przy różnych zakresach;
- komplet płytek szklanych (filtrów) o różnych i znanych grubościach zawierających substancję absorbującą światło;
- kuwetę w uchwycie, wodę destylowaną, roztwór CuSO_4 o znanym stężeniu molowym, strzykawkę i suwmiarkę.

Elementy optyczne oprawione są w walce o jednakowej średnicy, więc aby zmontować z nich układ optyczny wystarczy ułożyć je w dostarczonym kątowniku, a wiązka światła z lasera przechodząc przez filtry trafi do detektora.

Aby prawidłowo przeprowadzić ćwiczenie musisz poznać kilka podstawowych informacji o elementach wchodzących w skład zestawu. Filtry wykonane są ze szkła zawierającego tę samą substancję absorbującą i o takiej samej koncentracji. Jedyne, czym filtry różnią się od siebie, to ich grubość. Nie wolno dotykać palcami powierzchni szklanych filtrów, gdyż pozostają na nich trudne do usunięcia ślady, które dodatkowo zmniejszają natężenie światła przechodzącego przez filtr (zmiana odbicia i dodatkowe rozpraszanie). Filtrów można używać pojedynczo lub kilka jednocześnie, ale przy analizowaniu danych musimy pamiętać, że od każdej powierzchni filtru odbija się pewna ilość światła. W skład zestawu wchodzi 6 filtrów, oznakowanych liczbami od 1 do 6. Wykonujący ćwiczenie może otrzymać jeden z 5 zestawów oznaczonych literami od A do E. Litera definiująca zestaw i numer filtru wybite są na jego obudowie. Tabela 1 podaje grubości filtrów we wszystkich zestawach.

Laser uruchamia się wkładając do kontaktu wtyczkę zasilacza – nie ma on dodatkowego wyłącznika. **Posługując się laserem należy zachować szczególną ostrożność, aby nie skierować wiązki lasera w oko – może to spowodować poważne uszkodzenie wzroku!**

Fotodioda. Przed pomiarami fotodiode należy włączyć przełącznikiem umieszczonym na tylnej ścianie obudowy, a po pomiarach należy ją wyłączyć, by uniknąć niepotrzebnego

Tabela 1. Grubości filtrów w zestawach

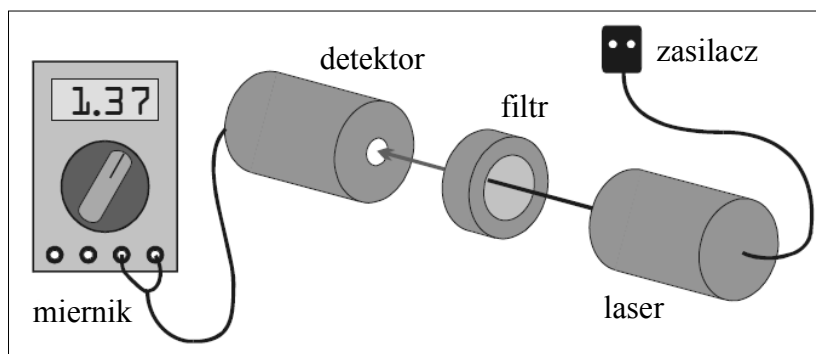
Zestaw	Numer i grubość filtru w zestawie [mm]					
	1	2	3	4	5	6
A	1,040	2,510	3,876	4,832	6,577	7,704
B	1,025	2,507	3,883	4,821	6,575	7,706
C	1,036	2,502	3,876	4,822	6,575	7,701
D	1,049	2,512	3,873	4,839	6,574	7,703
E	1,032	2,506	3,863	4,836	6,540	7,699

rozładowywania baterii. Fotodiode należy podłączyć do miernika przez gniazda służące do pomiaru napięcia stałego. Napięcie wskazywane przez woltomierz jest wprost proporcjonalne do natężenia światła padającego na fotodiode – w ten sposób mierzone natężenie światła wyrażane jest w jednostkach umownych – napięciu na zaciskach fotodiody. W każdym pomiarze woltomierz należy ustawić na zakres pozwalający na możliwie najbardziej dokładny pomiar.

Przy pomiarach z siarczanem miedzi, kuwetę stawiamy w drewnianym uchwycie. Przed napełnieniem należy sprawdzić czystość powierzchni, przez które będzie przechodzić światło. Pomiary wykonuje się na dwa sposoby. W pierwszym kuwetę częściowo napełnia się wodą destylowaną a następnie dodaje określone objętości roztworu wodnego CuSO_4 o znanym stężeniu, podczas gdy w drugim pomiarze zaczyna się od roztworu stężonego i w kolejnych krokach się go rozcieńcza. Pozwala to sprawdzić słuszność prawa Beera, czyli proporcjonalności absorbancji do stężenia w możliwie szerokim zakresie stężeń.

Wykonanie ćwiczenia

- Zbuduj układ optyczny składający się z lasera i detektora światła tak, jak to opisano powyżej i przedstawiono schematycznie na Rysunku 1.



Rys. 1. Układ pomiarowy

- Często na powierzchni filtrów pozostawione są odciski palców lub inne zabrudzenia. Sprawdź i jeśli trzeba, przetrzyj powierzchnie filtrów specjalną ściereczką. Zwróć uwagę na kurz, rozmaite pyłki lub drobne paprochy.
- Czy oświetlenie laboratorium ma wpływ na wskazania woltomierza?

Część I – pomiar transmisji przez pojedynczy filtr

- Umieszczaj w układzie poszczególne filtry i mierz napięcie $U(L)$ odpowiadające natężeniu światła przechodzącego przez filtry o różnych grubościach L . Przed lub po wykonaniu pomiaru natężenia światła przechodzącego przez filtr, zmierz także napięcie bez filtru, a więc odpowiadające natężeniu światła emitowanego przez laser.
- Zwróć uwagę, czy wiązka lasera trafia w całości w okienko fotodiody, jeśli nie, skoryguj to zmieniając odległość między laserem a detektorem lub przez obrót lasera bądź detektora wokół ich osi; po ustaleniu geometrii układu pomiarowego zadбай, aby w trakcie pomiarów jej nie zmieniać, zwłaszcza nie obracać ani lasera ani fotodiody.
- Wiązka lasera z reguły nie przechodzi przez środek filtru, sprawdź więc jak zmieniają się wyniki, jeśli obracasz filtr wokół osi wyznaczonej wiązką laserową. Czy sygnał zależy od miejsca położenia filtru na szynie? Jeśli tak, to które miejsce jest najlepsze?

- Zawsze odczekaj chwilę przed odczytaniem wartości napięcia, aby wskazania się ustabilizowały. Jeśli przy obrocie filtru dostrzegasz różnice w odczycie napięcia, uwzględnij je w swym dopuszczalnym błędzie granicznym pomiaru. Postępuj podobnie w przypadku, gdy odczyt nieprzerwanie fluktuuje.
- Jeśli używany woltomierz nie ma trybu automatycznego doboru zakresu, przy każdym pomiarze napięcia dobieraj tak zakres pomiarowy miernika, aby pomiar był możliwie najbardziej dokładny. Zakres miernika rozpoznawany jest przez sposób wyświetlania wyniku. Przekopiuj do dziennika doświadczenia informacje o maksymalnym dopuszczalnym błędzie pomiaru dla każdego z zakresów.

Część II – pomiar transmisji przez dwa i więcej filtrów

- Wykonaj pomiary w układzie dwóch i, jeśli to możliwe, także trzech filtrów. Czy zależność ma postać prostej przesuniętej względem prostej otrzymanej w poprzedniej części?

Część III – pomiar transmisji przez roztwór siarczanu miedzi

- Umieść w odpowiednim miejscu w układzie kuwetę z 1 ml wody destylowanej. Wykonaj pomiar napięcia na detektorze.
- Dodaj 0,1 ml roztworu, wymieszaj i wykonaj pomiar napięcia.
- Powtarzaj pomiary z poprzedniego punktu, każdorazowo dodając 0,1 ml wody, aż uzupełnisz zawartość kuwety do 2 ml roztworu.
- Opróżnij kuwetę i nalej do niej 1 ml gotowego roztworu. Zmierz napięcie.
- Dodaj 0,2 ml wody destylowanej, wymieszaj roztwór i zmierz napięcie.
- Powtarzaj pomiary z poprzedniego punktu, każdorazowo dodając 0,2 ml wody, aż uzupełnisz zawartość kuwety do 2 ml roztworu.

Pamiętaj, aby nie mieszać strzykawkę: wodę destylowaną i roztwór siarczanu miedzi nabieraj oddzielnymi strzykawkami.

W celu wizualnego sprawdzenia poprawności swych pomiarów wykonuj, na bieżąco, w odpowiednich współrzędnych, wykres transmisji w zależności od grubości filtru – w części pomiarowej I i II – i od stężenia roztworu – w części III (przy obliczaniu stężenia roztworu w kuwecie pamiętaj o zmianie objętości). Taki wykres pozwala na szybką kontrolę poprawności otrzymanych wyników. Właściwy wybór układu współrzędnych pozwala na przedstawienie nieliniowej zależności w postaci zależności liniowej. I tak najczęściej stosuje dwa rodzaje układów: układ półlogarytmiczny i układ logarytmiczny. W tym pierwszym kształt prostej mają zależności wykładnicze, w tym drugim zaś zależności potęgowe. Odpowiedni papier otrzymasz w sekretariacie Pracowni.

Analiza wyników pomiarów

Analiza danych winna uwzględniać następujące elementy.

1. Ustalenie realistycznych, dopuszczalnych błędów granicznych wielkości bezpośrednio mierzonych i wyznaczenie odpowiadających im niepewności standardowych – pamiętaj, że zdolność rozdzielcza przyrządu nie musi gwarantować sensownych błędów granicznych (oczywiście, możesz też od razu oszacować niepewności standardowe, bez przechodzenia przez etap błędów granicznych);
2. Wyznaczenie, z wyników pomiarów odnoszących się do pojedynczych filtrów, zależności kalibrującej: absorbancja jako funkcja grubości filtru – czyli wyznaczenie ocen nieznanych współczynników tej zależności wraz z ich niepewnościami i korelacjami. W analizie uwzględnij efekt oświetlenia pokoju, w którym wykonywane były pomiary, jeśli nie jest on zanedbywalny. Przyjmij, że filtry mają charakter wzorcowy, więc możesz założyć, że ich grubości są znane dokładnie, natomiast informacje niezbędne do wyznaczenia dopuszczalnego błędu granicznego pomiaru za pomocą woltomierza podane są na dołączonej do niego informacji. Przy dopasowywaniu zależności kalibracyjnej omiń dane odnoszące się do jednego, dowolnie wybranego przez Ciebie, pojedynczego filtru.
3. Sprawdzenie testem χ^2 Pearsona zgodności przyjętej formy relacji kalibracyjnej z danymi.

4. Wyznaczenie współczynnika odbicia R światła wraz z niepewnością.
5. Wyznaczenie średniej drogi swobodnej fotonu (patrz wzór (2)) wraz z niepewnością.
6. Wyznaczenie relacji odwrotnej, pozwalającej podać ocenę grubości warstwy i jej niepewność, ze znanej, wraz z niepewnością, absorbancji.
7. Wyznaczenie oceny grubości, wraz z niepewnością, tego filtra, który został ominięty przy wyznaczaniu zależności kalibracyjnej; porównaj uzyskany wynik ze znaną Ci wartością podaną w Tabeli 1.
8. Wyznaczenie zależności między absorbancją a grubością filtrów dla danych uzyskanych z pomiarów z użyciem dwóch filtrów, czyli wyznaczenie ocen nieznanych współczynników tej zależności wraz z ich niepewnościami i korelacjami i porównanie jej z zależnością uzyskaną z pomiarów z jednym filtrem.
9. Wyniki pomiarów z użyciem dwóch filtrów dostarczają niezależnej informacji o współczynniku odbicia i średniej drodze swobodnej w materiale filtrów. Wykorzystaj te dane, aby zwiększyć dokładność ocen tych parametrów.
10. Wykonaj podobną analizę, jeśli dysponujesz pomiarami z trzema filtrami.
11. Wykonaj taką analizę jak w punktach 1, 2 i 3 dla pomiarów w funkcji stężenia.

Analizę danych należy przeprowadzić z zastosowaniem wielkości dekadowych, gdyż ta forma jest powszechnie stosowana w pracy laboratoryjnej. Wersja naturalna współczynników wykorzystywana jest w rozważaniach teoretycznych.

Istotne, w Twojej opinii, kroki analizy danych podsumuj stosownymi tabelami z wynikami pośrednimi i zilustruj odpowiednimi rysunkami.

Jeśli na którymś z etapów analizy danych uznasz za niezbędne dopasowanie modelowej zależności do danych metodą najmniejszych kwadratów wystarczy, że podasz jawną postać wielkości minimalizowanej, gdyż postać ta jednoznacznie wyznacza oceny poszukiwanych parametrów wraz z ich niepewnościami i nie musisz cytować wzorów dla tych obiektów.

Literatura przedmiotu

- J. Ginter, *Fizyka fal – Fale w ośrodkach jednorodnych, Fale w ośrodkach niejednorodnych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993;
- D.J. Griffiths, *Podstawy elektrodynamiki*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001;
- Sz. Szczeniowski, *Fizyka doświadczalna*, cz. V, *Fizyka atomowa*, PWN, Warszawa, 1967, s. 28,
- J.R. Meyer-Arendt, *Wstęp do optyki*, PWN, Warszawa, 1977, s. 396,
- B. Jaworski i A. Dietlaf, *Kurs fizyki*, tom 3, *Procesy falowe, optyka, fizyka atomowa i jądrowa*, PWN, Warszawa, 1981, s. 469,
- *Encyklopedia fizyki współczesnej*, PWN, Warszawa, 1983, s. 303,
- *Encyklopedia fizyki*, PWN, Warszawa, 1972, hasła: *absorpcja światła, absorpcji funkcja, absorpcji współczynnik*,
- A. Zięba, *Analiza danych w naukach ścisłych i technice*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.

Dodatkowe uwagi odnośnie do raportu

W raporcie należy zamieścić, w stosownie dobranych tabelach, wszystkie surowe wyniki pomiarów tak, aby sięgając jedynie do raportu i bez potrzeby odwoływania się do dziennika doświadczenia można było wykonać pełną i niezależną analizę Twoich danych. Zadbaj o wierne przeniesienie wszystkich wartości do raportu. Pamiętaj o tym, by w raporcie przekazać informację pozwalającą określić zakres pomiarowy woltomierza dla każdego z wyników.

Nim przygotujesz raport, zaznajom się z uwagami zawartymi w opracowaniu *Instrukcja – Jak pisać raport końcowy* oraz z przykładową realizacją tych uwag w postaci *Przykładowy raport końcowy*. Materiały te zamieszczone są na stronie <http://anipw.igf.fuw.edu.pl> Pracowni wstępnej. Wymagania ukazane w tych opracowaniach będą bezwzględnie egzekwowane przy sprawdzaniu Twojego raportu. W szczególności pamiętaj o konwencji odnoszącej się do precyzji przedstawiania niepewności, a co za tym idzie, również wartości wielkości zmierzonej.

Absolutnie zalecane jest świadome przyjrzenie się redakcji tekstu, tabel, rysunków i wzorów, sposobów ich numerowania, tytułowania i opisywania w dowolnym, ale wydanym przez uznane wydawnictwo, akademickim podręczniku do fizyki, jak również zajrzenie do kilku publikacji w różnych czasopismach naukowych, co może Ci ułatwić podjęcie decyzji co do podziału Twego raportu na części.

Pytania i zadania definiujące wymagania do ćwiczenia

Problem 1. Podaj definicję jednostki liczebności materii, jaką jest mol.

Problem 2. Ile wynosi masa jednego mola siarczanu miedzi CuSO_4 ?

Problem 3. Pobrano objętość $V = 30$ ml wodnego roztworu siarczanu miedzi o stężeniu $c = 0,75$ mol/l. Ile gramów siarczanu miedzi znajduje się w tej porcji roztworu?

Problem 4. Do objętości $V_1 = 1$ ml wodnego roztworu siarczanu miedzi o stężeniu $c_p = 0,75$ mol/l dolano objętość $V_2 = 0,2$ ml wody destylowanej. Podaj stężenie c_k tak rozcieńczonego roztworu.

Problem 5. W ćwiczeniu masz możliwość ustawienia lasera i fotodiody blisko lub daleko od siebie. Którą z tych możliwości wybierzesz? A gdzie ustawisz filtr – blisko lasera, fotodiody, czy też może w środku między nimi?

Problem 6. Sporządzono dwie płytki ze szkła – jedną o grubości L_1 i drugą, wykonaną z tego samego materiału o grubości L_2 . Wprowadzając każdą z płytek oddzielnie w prostopadłą wiązkę monochromatycznego światła zaobserwowano, że pierwsza charakteryzuje się współczynnikiem transmisji T_1 , a druga T_2 . Oblicz średnią drogę swobodną na pochłonięcie fotonu w materii płytek.

Pytania i zadania przybliżające, uzupełniające lub poszerzające treść ćwiczenia

Problem 7. Monochromatyczna wiązka światła pada prostopadle na powierzchnię płasko-równoległej płytki o grubości l . Współczynnik absorpcji materiału, z którego wykonana została płytka zmienia się liniowo w płytce, od wartości α_1 do wartości α_2 wraz z głębokością. Współczynnik odbicia od każdej z powierzchni wynosi R . Zaniedbując wtórne odbicia światła, wyznacz współczynnik transmisji dla tej płytki.

Problem 8. Strumień światła pada z powietrza na szklaną płytkę płasko-równoległą i wnika w nią. Przyjmij, że przy każdorazowym padaniu światła na powierzchnie rozdziału między płytką a powietrzem, część ρ natężenia oświetlenia ulega odbiciu, przy czym wartość tego parametru nie zależy od tego, czy światło pada na granicę od strony powietrza czy od strony szkła. Przyjmij także, że natężenie światła przy jednokrotnym przejściu przez grubość płytki ulega zmniejszeniu o czynnik f . Wyznacz współczynniki odbicia R i transmisji T , określające tę część energii pierwotnego strumienia światła, która jest zawrócona w kierunku źródła światła oraz część strumienia przechodzącego na drugą stronę płytki.

Problem 9. Strumień światła pada z powietrza prostopadle na układ dwóch równoległych szklanych płasko-równoległych płytek oddzielonych od siebie warstwą powietrza. Wykorzystując współczynniki R_1 i R_2 odbicia i transmisji T_1 i T_2 dla każdej z płytek, wyznacz współczynniki odbicia R i transmisji T dla układu, określające tę część energii pierwotnego strumienia światła, która jest zawrócona w kierunku źródła światła oraz część strumienia przechodzącego na drugą stronę układu płytek. Dla uproszczenia załóż, że światło nie ulega osłabieniu przy przejściu przez warstwę powietrza między płytkami. Uzyskany wynik uogólnij na układ dowolnej liczby płytek.

Problem 10. Wiązka monochromatycznego światła o natężeniu I_0 pada prostopadle na płasko-równoległą płytkę o grubości L . Płytkę jest niejednorodna i jej gęstość zmienia się liniowo od wartości ρ_1 do wartości ρ_2 wzdłuż drogi wiązki. Oblicz natężenie wiązki światła po przejściu przez płytkę. Przyjmij, że współczynnik odbicia R jest na obu powierzchniach płytki taki sam i nie zależy od długości fali. Zaniedbaj wtórne odbicia.

Problem 11. Wiązka światła o natężeniu I_0 pada prostopadle na płasko-równoległą płytkę o grubości L . Wiązka zawiera wszystkie długości fal w przedziale od λ_1 do λ_2 , o jednakowym udziale natężeń w widmie. Oblicz natężenie wiązki światła po przejściu przez płytkę, jeśli w tym przedziale długości fal współczynnik absorpcji zależy liniowo od długości fali i zmienia się od wartości α_1 do wartości α_2 . Przyjmij, że współczynnik odbicia R jest na obu powierzchniach płytki taki sam i nie zależy od długości fali. Zaniedbaj wtórne odbicia.

UZUPEŁNIENIE

Analiza danych w tym ćwiczeniu odwołuje się do zagadnienia kalibracji, którego aspekt statystyczny może nie być znany, dlatego poniższy passus poświęcimy właśnie temu problemowi. Problem kalibracji przyrządu sprowadza się, w istocie, do dwóch kwestii:

- pomiaru, w ściśle kontrolowanych warunkach, odpowiedzi przyrządu na serię dobrze zdefiniowanych sygnałów i ujęciu tej odpowiedzi w stosowną formułę;
- odwróceniu owej formuły, aby w praktycznych zastosowaniach ocenić siłę sygnału i jej niepewność ze znajomości, wraz z niepewnością, odpowiedzi przyrządu.

Siła sygnału i odpowiedź przyrządu

Przy kalibracji przyrządu poddajemy go działaniu serii niezależnych i bardzo dobrze znanych (w idealnym przypadku: znanych bezbłędnie) sygnałów x_i , a wyidealizowany mechanizm pomiaru wytwarza serię n bezbłędnych wartości η_i , $i = 1, 2, \dots, n$, będących odpowiedzią przyrządu na owe sygnały. W rezultacie pomiaru w miejsce wartości η_i znajdujemy wartość y_i .

W modelowym opisie statystycznym, obok wartości y_i , traktowanych jako wartości wylosowane z pewnego, być może nieznanego rozkładu i być może zależnego od wartości x sygnału, mamy także odchylenia standardowe σ_i charakteryzujące jakość pomiaru wielkości η_i . Należy podkreślić, że w praktyce, w miejsce odchylen standardowych znamy, zazwyczaj, jedynie niepewności standardowe u_i . W pozostałej części tego UZUPEŁNIENIA będziemy przyjmowali modelowe założenie o znajomości odchylen standardowych σ_i . Czytelnik powinien być świadom, że zastąpienie odchylen standardowych niepewnościami nie doprowadzi go do ścisłych wielkości, a jedynie do ocen poszukiwanych wielkości, które w dodatku będą z reguły obciążone z uwagi na nieliniowy charakter związków wyznaczających te wielkości (np. otrzymamy obciążone oceny wariancji ocen parametrów lub obciążone oceny nieznanymi parametrów).

Formuła kalibracyjna

W problemie kalibracji dysponujemy formułą $\eta = \mu(x; \theta)$ wiążącą odpowiedź η z sygnałem x , w której $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m)$ to układ m , zazwyczaj nieznanymi, parametrów. Formuła ta może wynikać z teoretycznego modelu działania przyrządu lub też być dziełem czystej praktyki laboratoryjnej ujmującej w wygodny sposób fenomenologię procesu pomiarowego.

Sposobem oceny nieznanymi parametrów θ_i jest metoda najmniejszych kwadratów, w której minimalizowana jest, względem nieznanymi parametrów, ważona odwrotnościami kwadratów odchylen standardowych σ_i suma kwadratów odchylen zmierzonych wartości y_i od wartości modelowych $\eta_i = \mu(x_i; \theta)$ (w skrócie: ważona suma kwadratów reszt):

$$R(\theta) = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \mu(x_i; \theta))^2}{\sigma_i^2}.$$

We wszystkich dalszych rozważaniach przyjmujemy, że zgodnie z intuicyjnie zrozumiałym wymogiem, liczba n pomiarów jest większa od liczby m nieznanymi parametrów.

Liniowa formuła kalibracyjna

Zacznijmy od przypomnienia Czytelnikowi, że w kontekście metody najmniejszych kwadratów, problemem liniowym nie nazywamy liniowej zależności między zmienną zależną (odpowiedzią η przyrządu) a zmienną niezależną (sygnałem x), lecz zależność, w której relacja między zmienną niezależną a zmienną zależną jest *liniowa w nieznanymi parametrach* i ma postać:

$$\eta = \mu(x; \theta) = \varphi_1(x)\theta_1 + \varphi_2(x)\theta_2 + \dots + \varphi_m(x)\theta_m, \quad (4)$$

gdzie wielkości $\varphi_j(x)$ są w pełni znanymi, liniowo niezależnymi funkcjami – są to zazwyczaj kolejne potęgi wielkości x , ale mogą to być też np. funkcje Bessela lub wielomiany ortogonalne.

Dla n wartości x_i otrzymujemy n związków dla n wartości $\mu(x; \theta)$

$$\mu(x_i; \theta) = \sum_{j=1}^m \varphi_j(x_i)\theta_j, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

odpowiadających wielkościom mierzonym y_i . Powyższe równania możemy zapisać zwracając w formie macierzowej

$$\boldsymbol{\eta} = \Phi(\mathbf{x})\boldsymbol{\theta},$$

gdzie

$$\boldsymbol{\eta} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \\ \eta_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu(x_1; \boldsymbol{\theta}) \\ \mu(x_2; \boldsymbol{\theta}) \\ \vdots \\ \mu(x_n; \boldsymbol{\theta}) \end{pmatrix}, \quad \Phi(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_m(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_m(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) & \varphi_2(x_n) & \cdots & \varphi_m(x_n) \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\theta} = \begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \vdots \\ \theta_m \end{pmatrix},$$

a jeśli jeszcze do tego zdefiniujemy:

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sigma_2^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \sigma_n^2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix},$$

to i samą sumę kwadratów reszt będziemy mogli zgrabnie zapisać w postaci:

$$R(\boldsymbol{\theta}) = (\mathbf{y} - \Phi\boldsymbol{\theta})^T \mathbf{U}^{-1} (\mathbf{y} - \Phi\boldsymbol{\theta}).$$

Oceny parametrów i ich wariancje

Różniczkowanie sumy kwadratów reszt względem nieznanymi parametrów prowadzi do liniowego układu równań na te parametry:

$$\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi \boldsymbol{\theta} = \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \mathbf{y},$$

a jeśli macierz Φ , wymiaru $n \times m$, zwana **macierzą planu**, jest rzędu m , czyli jej wszystkie kolumny są liniowo niezależne, to oceny $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ nieznanymi parametrów wyznaczamy ze związku:

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi)^{-1} \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \mathbf{y}. \quad (5)$$

W dalszej części tego UZUPEŁNIENIA stosować będziemy notację „z daszkiem” dla ukazania oceny dyskutowanej wielkości (w duchu tej notacji zmierzone wartości y_i zapisalibyśmy jako $\hat{\eta}_i$).

Jeśli pomiary są nieobciążone, czyli jeśli $\mathcal{E}(\mathbf{y}) = \boldsymbol{\eta} = \Phi\boldsymbol{\theta}$, to i ocena $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ jest nieobciążona:

$$\mathcal{E}(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = (\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi)^{-1} \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \mathcal{E}(\mathbf{y}) = (\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi)^{-1} \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi \boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta},$$

a jej wariancja wynosi:

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \mathcal{E}\left(\left(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta}\right)\left(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta}\right)^T\right) \\ &= \mathcal{E}\left(\left(\left(\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi\right)^{-1} \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \mathbf{y} - \left(\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi\right)^{-1} \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \boldsymbol{\eta}\right)\left(\left(\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi\right)^{-1} \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \mathbf{y} - \left(\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi\right)^{-1} \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \boldsymbol{\eta}\right)^T\right) \\ &= \left(\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi\right)^{-1} \Phi^T \mathbf{U}^{-1} \mathcal{E}\left(\left(\mathbf{y} - \boldsymbol{\eta}\right)\left(\mathbf{y} - \boldsymbol{\eta}\right)^T\right) \mathbf{U}^{-1} \Phi \left(\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi\right)^{-1} = \left(\Phi^T \mathbf{U}^{-1} \Phi\right)^{-1}. \end{aligned}$$

Zauważmy, że alternatywnie, elementy odwrotnej macierzy wariancji możemy wyznaczyć z prostej relacji:

$$\left[\mathbf{V}^{-1}\right]_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R}{\partial \theta_i \partial \theta_j}.$$

Jak widzimy, w przypadku, gdy nieznanymi parametry występują w formule w sposób liniowy, minimalizację można przeprowadzić analitycznie i do końca i uzyskać zamknięte wyrażenia zarówno na oceny $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ nieznanymi parametrów jak i ich macierz wariancji \mathbf{V} . Jeśli jednak parametry θ_i pojawiają się w zależności $\boldsymbol{\eta} = \mu(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta})$ w sposób nieliniowy, rozwiązanie problemu nie ma formy zamkniętej, a sama minimalizacja ważonej sumy kwadratów reszt wymaga, zazwyczaj, zastosowania wyspecjalizowanych metod numerycznych.

Musimy także zwrócić uwagę na fakt, że macierz \mathbf{V} przestaje być macierzą wariancji i kowariancji, a staje się macierzą ocen tych wielkości, jeśli macierz \mathbf{U} utworzymy z niepewności pomiarów wielkości y_i , a nie ich odchyłeń standardowych.

Test zgodności χ^2 Pearsona

Ważnym obiektem problemu linowego (4) jest suma kwadratów reszt w minimum:

$$R_{\min} = (\mathbf{y} - \Phi \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{U}^{-1} (\mathbf{y} - \Phi \hat{\boldsymbol{\theta}})$$

w przypadku, gdy wyniki y_i pomiarów opisane są rozkładem Gaussa $\mathcal{N}(y_i; \eta_i, \sigma_i)$, gdzie $\eta_i = \mu(x_i; \boldsymbol{\theta})$ jest wartością oczekiwaną zmiennej y_i o wariancji σ_i^2 . Ten specyficzny rozkład powoduje, że R_{\min} przedstawia wartość wylosowaną z rozkładu χ^2 o liczbie $n - m$ stopni swobody, o ile proponowana krzywa kalibracyjna jest słuszna, co pozwala zbudować tzw. testu χ^2 Pearsona i zweryfikować propozycję $\mu(x; \boldsymbol{\theta})$. Oczywiście powinniśmy pamiętać, że stosowanie niepewności standardowych u_i w miejsce odchyłeń standardowych σ_i w macierzy \mathbf{U} osłabia siłę takiej konkluzji.

Przykład: zależność kalibracyjna postaci $\eta = ax + b$

Dla przykładu rozważmy dopasowanie do danych liniowej zależności w postaci linii prostej $\mu(x; \boldsymbol{\theta}) = ax + b$, kiedy to macierz planu przyjmuje postać:

$$\Phi(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} x_1 & 1 \\ x_2 & 1 \\ \vdots & \vdots \\ x_n & 1 \end{bmatrix},$$

a oceny \hat{a} i \hat{b} parametrów a i b znajdujemy ze związku (5):

$$\begin{pmatrix} \hat{a} \\ \hat{b} \end{pmatrix} = \frac{1}{SS_{xx} - S_x^2} \begin{bmatrix} S & -S_x \\ -S_x & S_{xx} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} S_{xy} \\ S_y \end{pmatrix} = \frac{1}{SS_{xx} - S_x^2} \begin{pmatrix} SS_{xy} - S_x S_y \\ S_y S_{xx} - S_x S_{xy} \end{pmatrix},$$

gdzie:

$$S = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}, \quad S_x = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sigma_i^2}, \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{\sigma_i^2}, \quad S_y = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\sigma_i^2}, \quad S_{xy} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2}.$$

Obok ocen parametrów a oraz b znajdujemy macierz wariancji tych ocen:

$$\mathbf{V}[\hat{a}, \hat{b}] = \frac{1}{SS_{xx} - S_x^2} \begin{bmatrix} S & -S_x \\ -S_x & S_{xx} \end{bmatrix},$$

w której elementy diagonalne:

$$\mathcal{V}[\hat{a}] = \sigma_{\hat{a}}^2 = \frac{S}{SS_{xx} - S_x^2}, \quad \mathcal{V}[\hat{b}] = \sigma_{\hat{b}}^2 = \frac{S_{xx}}{SS_{xx} - S_x^2} \quad (6)$$

to wariancje ocen \hat{a} oraz \hat{b} , a wyraz pozadiagonalny

$$\mathcal{V}[\hat{a}, \hat{b}] = \text{cov}[\hat{a}, \hat{b}] = C_{\hat{a}\hat{b}} = -\frac{S_x}{SS_{xx} - S_x^2}, \quad (7)$$

zwany kowariancją, przedstawia tzw. korelację między obiema ocenami parametrów. Często, prezentując wyników dopasowania, podajemy tzw. Pearsona liniowy współczynnik korelacji:

$$\rho = \frac{\mathcal{V}[\hat{a}, \hat{b}]}{\sqrt{\mathcal{V}[\hat{a}]\mathcal{V}[\hat{b}]}} = -\frac{S_x}{\sqrt{SS_{xx}}},$$

opisujący siłę relacji między ocenami parametrów a i b . Ograniczony jest on w swych wartościach do przedziału $[-1; 1]$, przy czym im jego wartość bezwzględna jest bliższa jedności, tym siła tej relacji jest bliższa matematycznej zależności liniowej.

Wariancja odpowiedzi przyrządu i siły sygnału

Istnienie wyrazów pozadiagonalnych powoduje, że oceny $\hat{\theta}$ nieznanymi parametrów w zależności kalibracyjnej $\eta = \mu(x; \theta)$ przestają być statystycznie niezależne i „szkolny” wzór na przenoszenie odchylenia standardowych (propagację błędów) w celu obliczenia odchylenia standardowego $\sigma_{\hat{\eta}}$ oczekiwanej odpowiedzi $\hat{\eta} = \mu(x; \hat{\theta})$ przyrządu na sygnał x różny od dotychczas zastosowanych, wymaga korekty. Zamiast niego musimy skorzystać ze związku:

$$\sigma_{\hat{\eta}}^2 = \sum_{i,j=1}^m \frac{\partial \mu}{\partial \theta_i} V_{ij} \frac{\partial \mu}{\partial \theta_j} = \sum_{i,j=1}^m \varphi_i(x) V_{ij} \varphi_j(x),$$

gdzie diagonalne elementy V_{ii} macierzy \mathbf{V} to wariancje ocen parametrów θ_i , np. w przypadku dopasowywania linii prostej są to związki (6), natomiast elementy pozadiagonalne to kowariancje tychże ocen – w przypadku linii prostej jest to wielkość (7), w którym to przypadku końcowe odchylenie standardowe $\sigma_{\hat{\eta}}$ wartości odpowiedzi przyrządu przyjmuje postać:

$$\sigma_{\hat{\eta}}^2 = x^2 \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + 2xC_{ab}.$$

Po tym, gdy wykalibrowaliśmy przyrząd, chcemy go zastosować do pomiarów, tj. chcemy ocenić siłę x sygnału, jeśli przyrząd zarejestrował odpowiedź y , przy czym odchylenie standardowe tej odpowiedzi wynosi σ_y . Oczywiście, najpierw musimy odwrócić zależność $\eta = \mu(x; \theta)$ i wyznaczyć siłę sygnału x jako funkcję wielkości η . Nawet jeśli takiej operacji nie potrafimy wykonać analitycznie, a jedynie numerycznie, to taką odwrotną zależność zapiszmy jako $x = \zeta(\eta; \theta)$ i wyznaczmy z niej ocenę siły sygnału:

$$\hat{x} = \zeta(y; \hat{\theta}),$$

jak również odchylenie standardowe $\sigma_{\hat{x}}$ tej oceny:

$$\sigma_{\hat{x}}^2 = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \sigma_y \right)^2 + \sum_{i,j=1}^m \frac{\partial \zeta}{\partial \theta_i} V_{ij} \frac{\partial \zeta}{\partial \theta_j}.$$

W przypadku dyskutowanej wcześniej relacji $\eta = ax + b$, ocena siły sygnału wynosi:

$$\hat{x} = \frac{1}{\hat{a}}(y - \hat{b}),$$

a jej odchylenie standardowe to:

$$\sigma_{\hat{x}}^2 = \frac{1}{\hat{a}^2} \left(\left(\frac{y - \hat{b}}{\hat{a}} \sigma_a \right)^2 + 2 \frac{y - \hat{b}}{\hat{a}} C_{ab} + \sigma_b^2 + \sigma_y^2 \right) = \frac{1}{\hat{a}^2} (\hat{x}^2 \sigma_a^2 + 2\hat{x} C_{ab} + \sigma_b^2 + \sigma_y^2).$$

Jeśli wykonaliśmy serię pomiarów wielkości η przy ustalonej wartości x , to w miejsce odchylenia standardowego σ_y należy użyć odchylenia standardowego średniej.

Opracował: Piotr Fita.

Uzupełnił: Roman J. Nowak i Andrzej Witowski, 21 października 2016.