

# Lasery – absorpční metody

2010

Vítězslav Otruba

# Lasery v AAS

Přednosti proti klasickým zdrojům měřícího záření:

1. Malá šířka spektrální čáry (lineární kalibrace)
2. Spojitá změna vlnové délky (skenování)
3. Vysoká intenzita (šum, rychlé děje – jiskra, pece)
4. Malá divergence (prostorové profily, miniatomizátory)
5. Krátká doba impulzu (časové rozlišení)
6. Libovolná vlnová délka (AAS excitovaných a ionizovaných atomů)

# AAS s nízkou intenzitou záření

Nízká intenzita = nemění podstatně obsazení energetických hladin

1. Atomové absorpční profily ( $\Delta\lambda \approx 0,1 - 0,001 \text{ pm}$ )
2. Izotopické posuny ( $\approx 0,2 \text{ pm}$  pro  $\Delta M=1$ )
3. Štěpení jaderným spinem
4. Dopplerovo rozšíření (teplota)
5. Srážkové tlumení
6. Starkovo rozšíření (elektronová hustota)
7. Kalibrační grafy (linearita až 6 koncentračních řádů)

# Absorpční spektroskopie

- Lambertův zákon:  $dI = -\alpha I_0 dx \Rightarrow I = I_0 e^{-\alpha x}$

- Lambertův-Beerův zákon:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon c x$$

- Obecný vztah pro absorpci světla

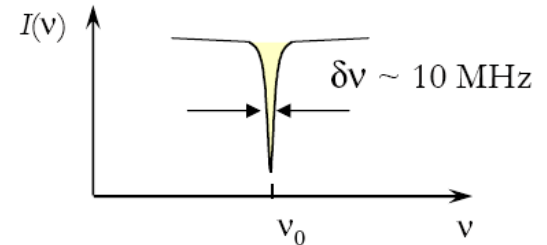
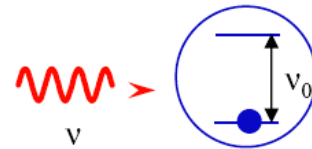
$$\frac{dI}{dx} = -h\nu N_n P_{nm} = -h\nu B_{nm} N_n I = -\frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{g_m}{g_n} A_{nm} N_n I$$

- $N_n$  závisí na koncentraci atomů (molekul) v daném stavu  $n$ .

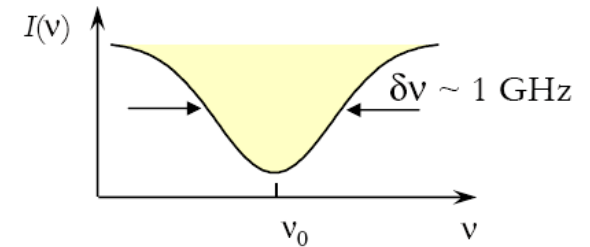
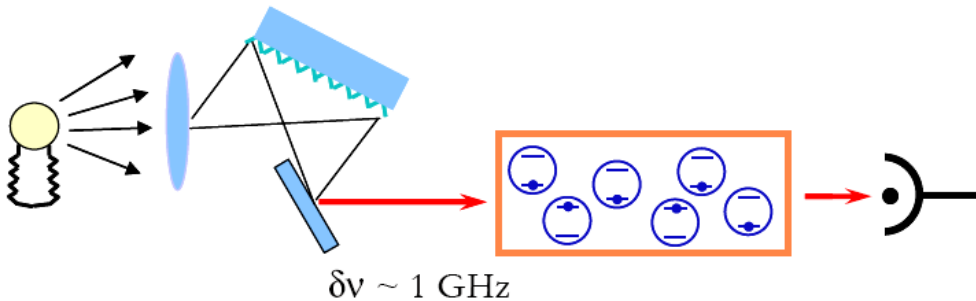
# Absorption

## Example: simple absorption measurement

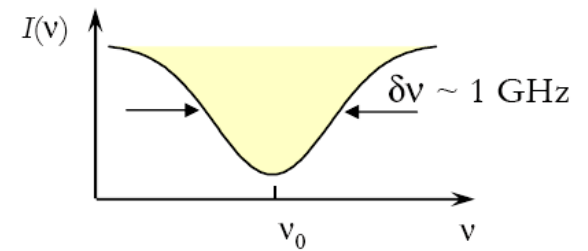
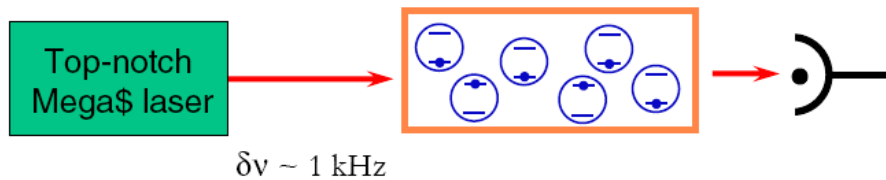
Theoretical calculation for a single atom:



Classical "lamp+monochromator" solution



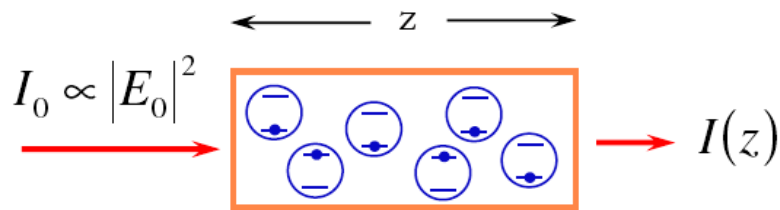
Modern tunable laser system



What is going on?  
How can this be improved on?

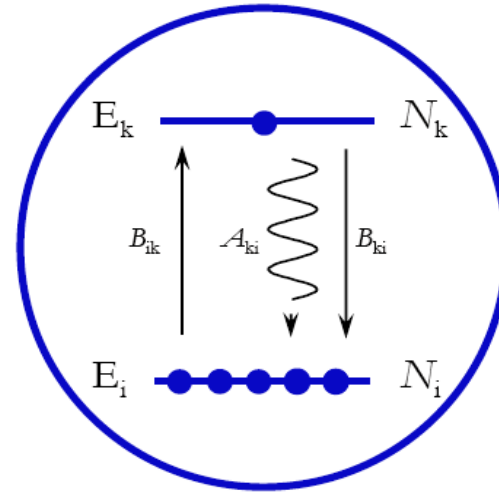
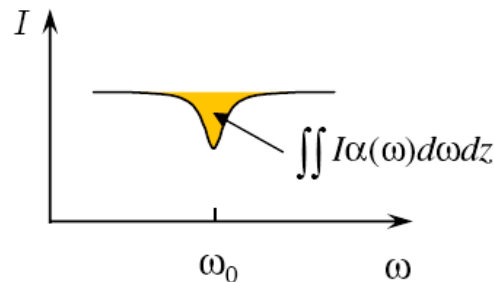
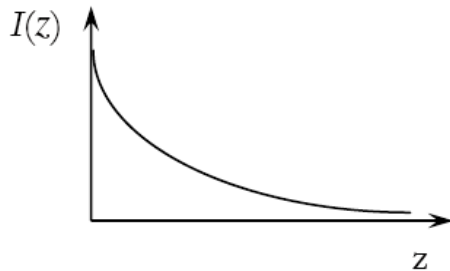
# Lineární absorpce

## Linear absorption



$$E = E_0 e^{i(\omega t - kz)}$$

$$E_k - E_i = \hbar\omega_0$$



$$dI = -I\alpha(\omega)dz = -I\sigma_{ik}(\omega)(N_i - N_k)dz$$

Absorption cross section:  $\sigma_{ik}$

For small  $I$ :

$N_k$  and  $N_i$  not affected

$$\Rightarrow \alpha \neq \alpha(I)$$

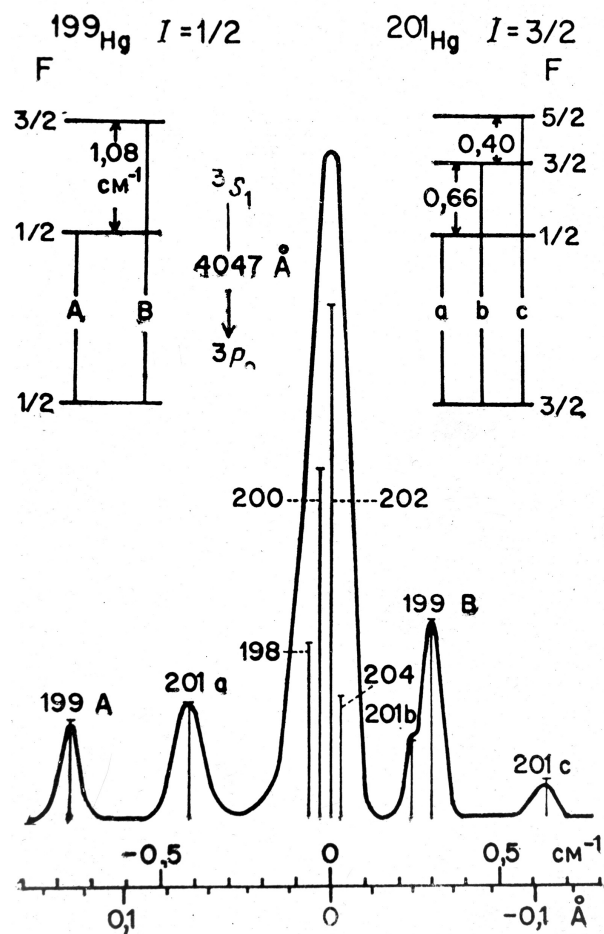
$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$

Beer's law

# Jemná struktura Hg I 404,7 nm

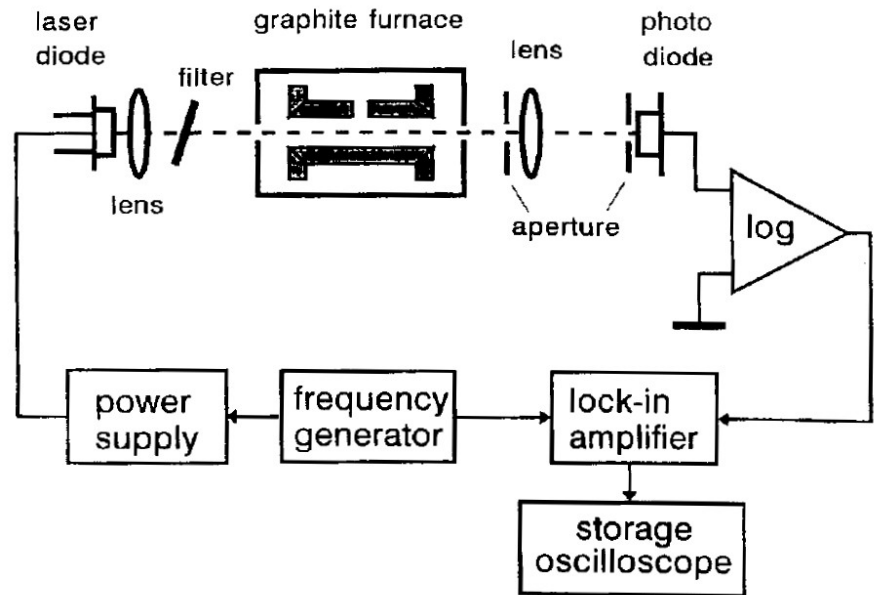
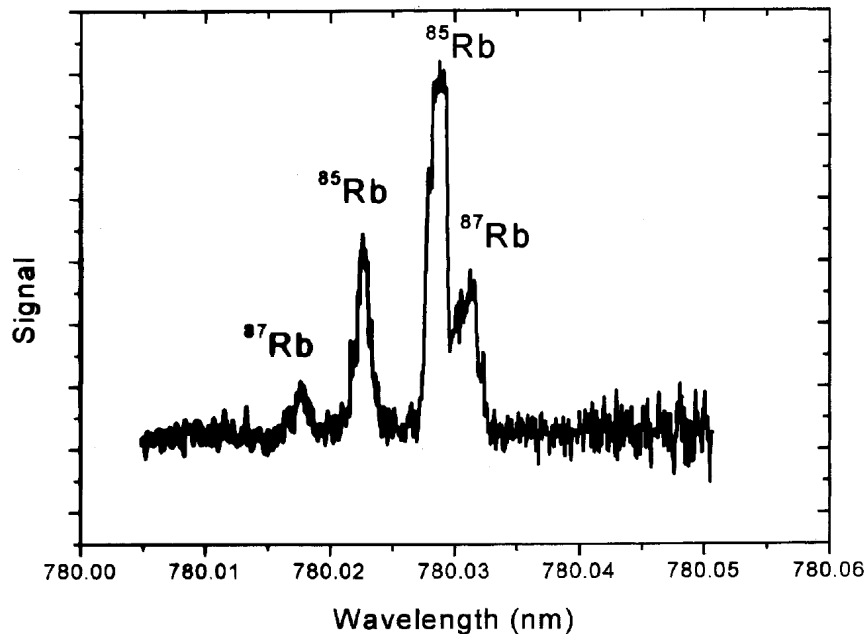
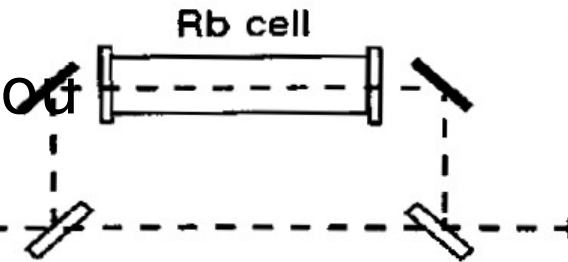
Kolem 2/3 stabilních atomových jader má výsledný jaderný spin, způsobující jemnou strukturu čar.

$^{199}\text{Hg}$  a  $^{201}\text{Hg}$  mají nepárové neutrony a vykazují spinové rozštěpení. Toto je pak kombinováno s přirozenou šířkou čar a Dopplerovským rozšířením na výsledný profil. Izotopy  $^{198}\text{Hg}$ ;  $^{200}\text{Hg}$ ;  $^{202}\text{Hg}$  a  $^{204}\text{Hg}$  nejsou rozštěpeny.



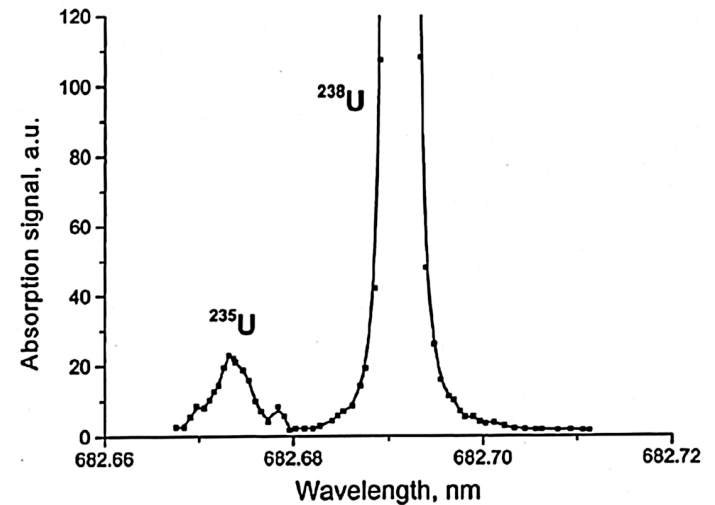
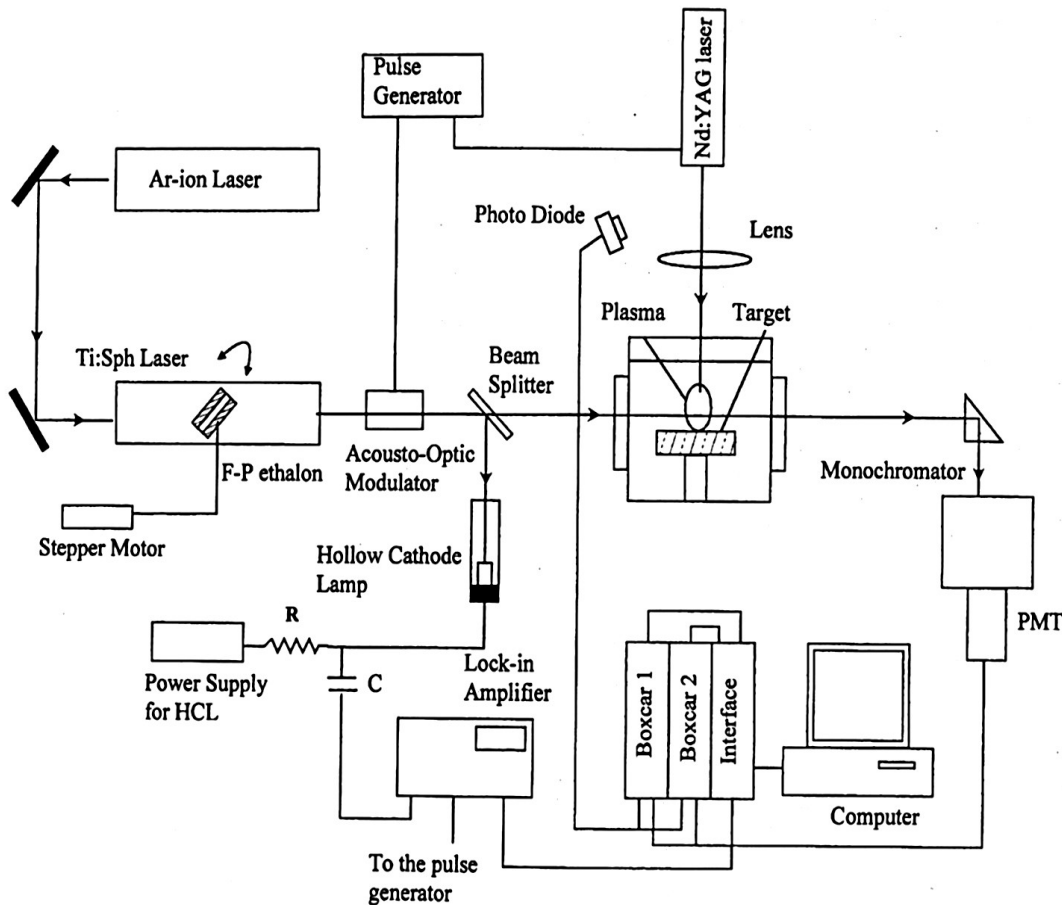
# AAS s grafitovou kyvetou

Příklad AAS spektrometru s laserovou diodou a elektrotermickým atomizátorem (grafitovou kyvetou)





# AAS v laserové jiskře

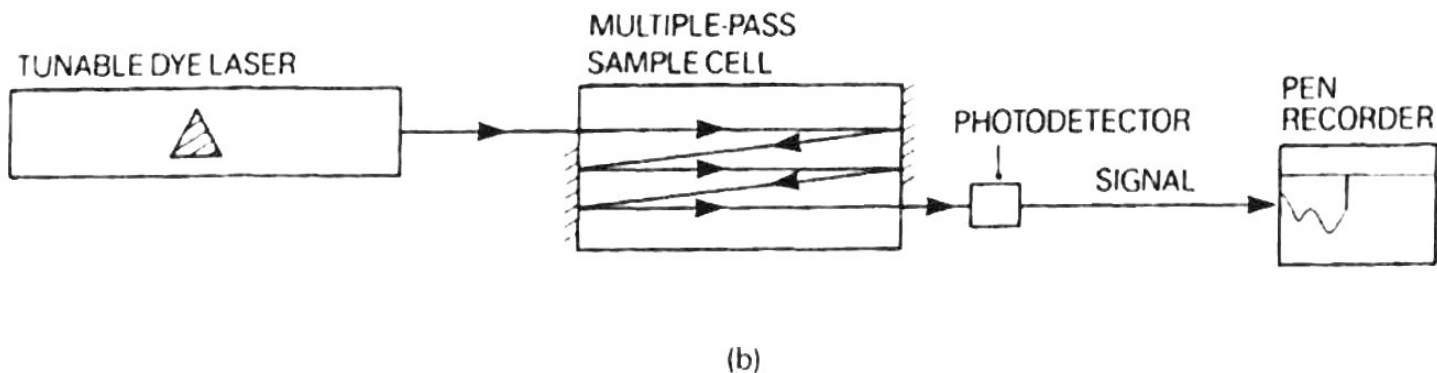
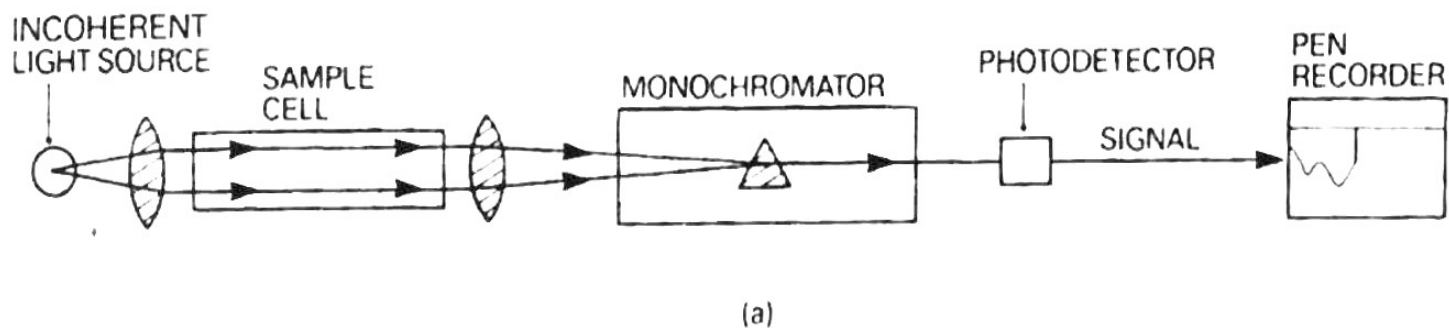


Spektrální profil  
absorpční  
čáry  
uranu. Vzdálenost od  
povrchu vzorku 5  
mm,

# Molekulová absorpční spektroskopie

- Identifikace složení vzorku je prováděna sledováním úbytku záření po průchodu vzorkem
- Laser vyniká mimořádnou monochromatickostí emitovaného záření, selekce vlnových délek je tak zajištěna přímo u zdroje záření
- Laserové záření je mimořádně intenzivní, poměr signálu k šumu je zde velmi příznivý. Při použití multireflexní kvyety lze dosáhnout extrémně nízkých mezí detekce
- Rychlost měření za použití laseru je větší než u klasických spektrometrů. Neuplatňuje se zde parazitní infračervené záření tepelného zdroje
- Zdroj záření je možné oddálit od měrné kvyety (použití světlovodných vláken)
- Značná pozornost je věnována laserové spektroskopii v IR oblasti. Laserový (diodový) spektrometr v IR oblasti (polovodičový laditelný laser) umožňuje velmi přesně identifikovat spektrální čáry v IR oblasti (strukturní analýza)

# Absorpční spektrometr s laserem



A - klasický absorpční spektrometr; B - spektrometr s laserovým zdrojem měřícího záření

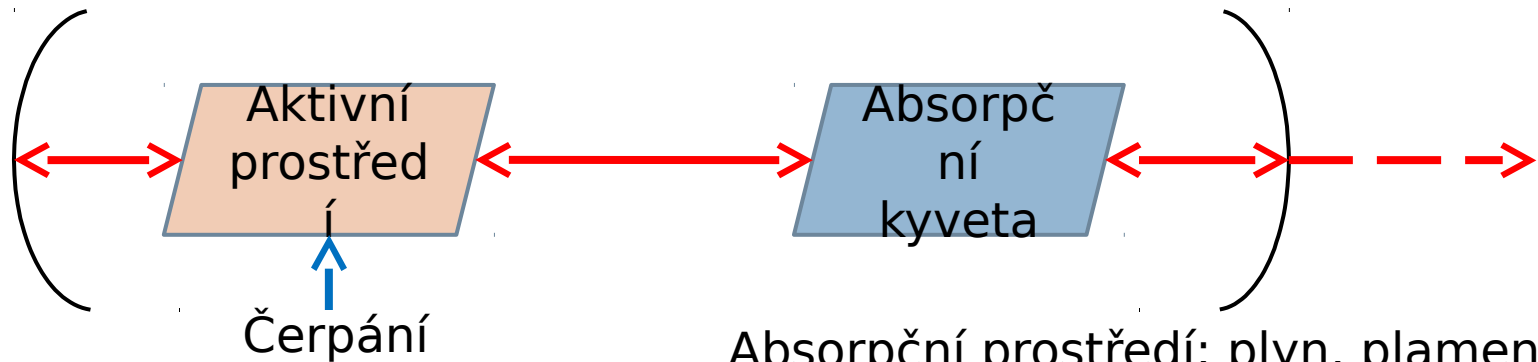
# Metody měření nízkých absorbancí

- intenzivní zdroj monochromatického světla absorpce se měří diferenčně
- vícenásobný průchod absorbovaného světla prostředím prodloužení absorpční délky
- absorbovat záření a měřit fluorescenci z excitovaných stavů
- optoakustické metody detekce
- absorbovat záření a měřit emisní Ramanova spektra

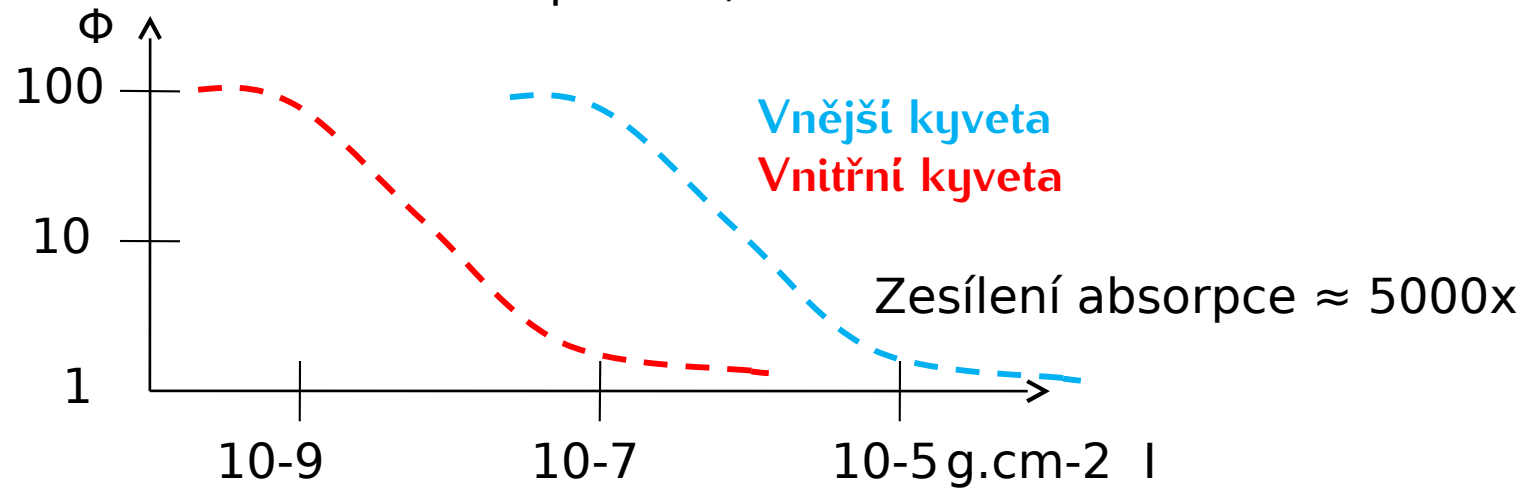
# Absorpční spektroskopie v dutině rezonátoru

- Mezi zrcadlem rezonátoru a aktivním prostředím laseru je prostor využitelný pro spektroskopické účely, do něhož se vkládá kyveta se vzorkem
- Jedná se o zvláštní způsob detekce, který vyniká mimořádnou citlivostí
- Laserové záření prochází skrz kyvetu umístěnou uvnitř rezonátoru opakovaně
- Výstupní parametry laseru jsou výrazně ovlivněny vnitřní absorpcí
- Pro svoji citlivost je metoda absorpce uvnitř rezonátoru nejlépe využitelná k detekci nízkých koncentrací látek, zejména plynů
- Spektroskopie uvnitř rezonátoru je vhodná především pro kvalitativní analýzu

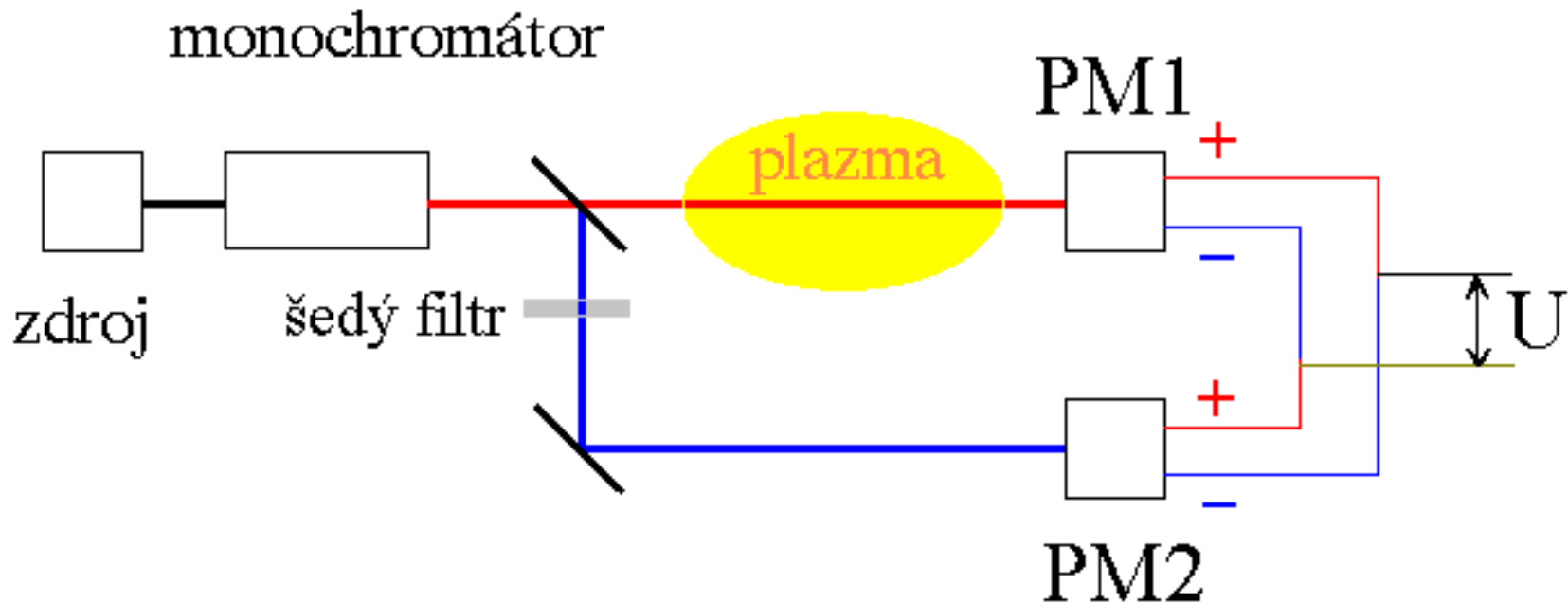
# Absorpce uvnitř rezonátoru



Absorpční prostředí: plyn, plamen, plazma, roztok...



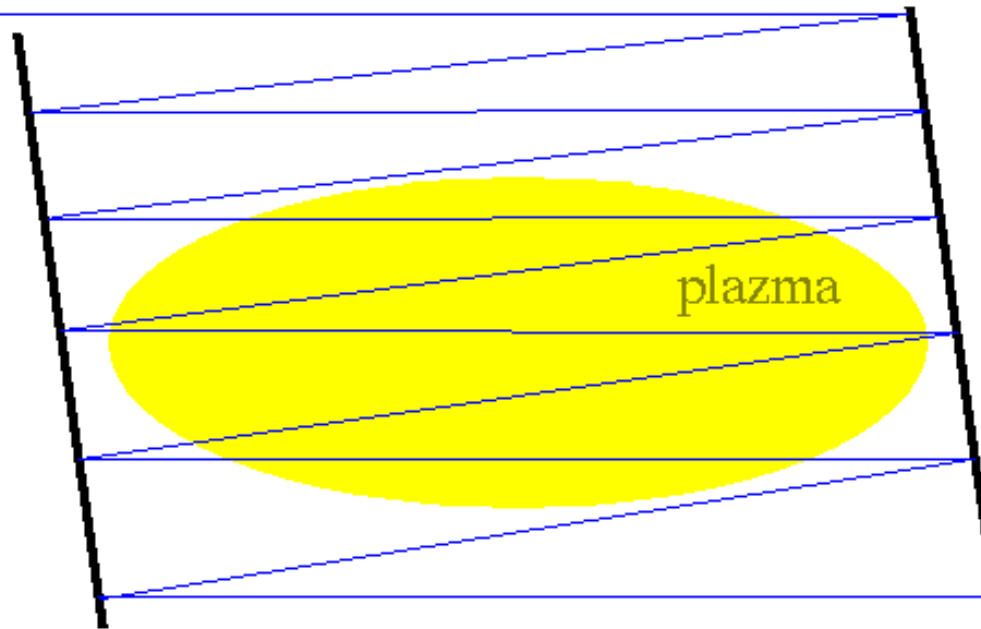
# Diferenční měření



ed vlastním měřením je třeba nastavit zesílení obou fotonásob  
, aby bylo výsledné napětí nulové. V přítomnosti plazmatu p  
znaménáváme diferenční napětí v řádu  $\mu\text{V}$  -  $\text{mV}$ .

# Vícenásobný průchod světla

zdroj



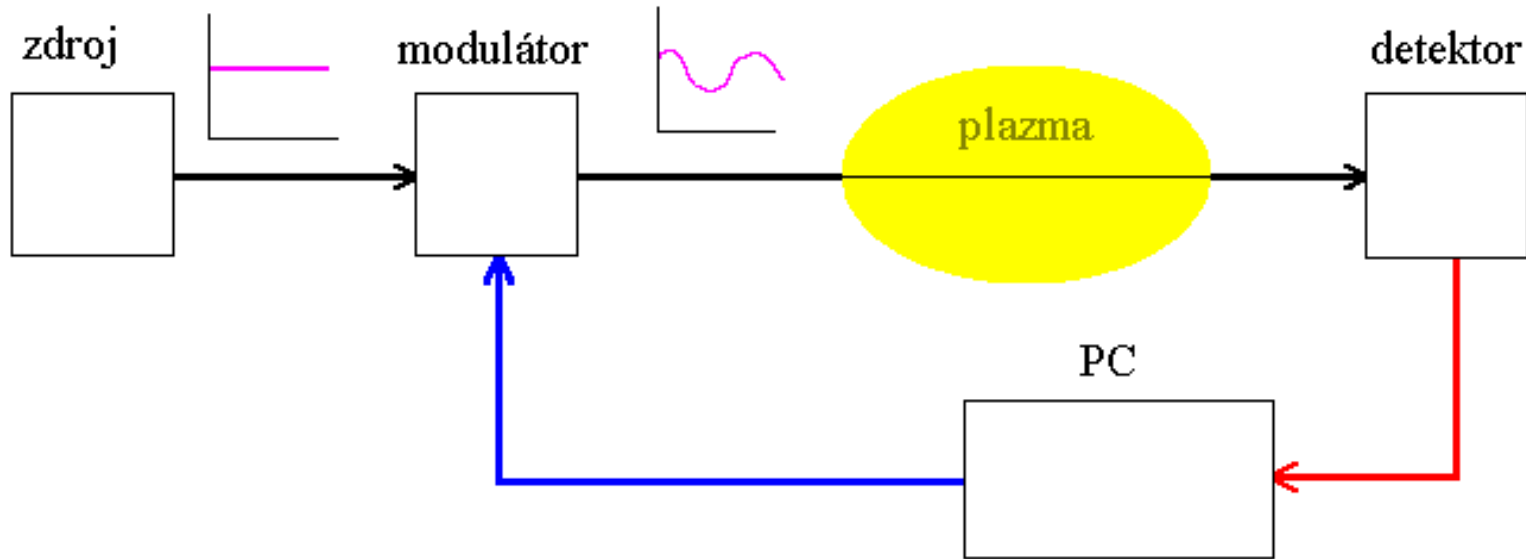
detektor



základní nevýhody - ztrácíme prostorové rozlišení  
- světelný svazek se rozbíhá

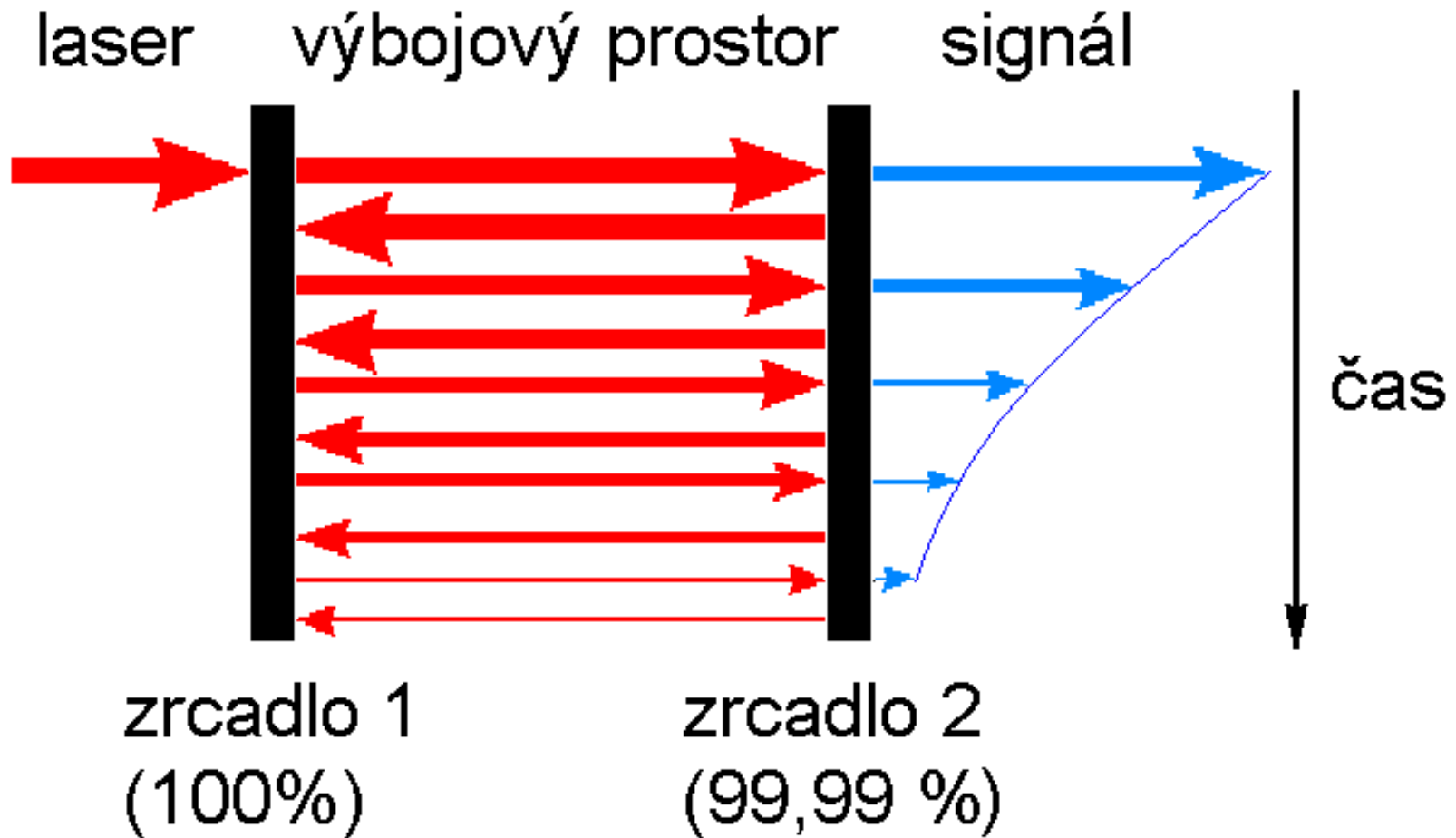


## Využití Fourierovy transformace

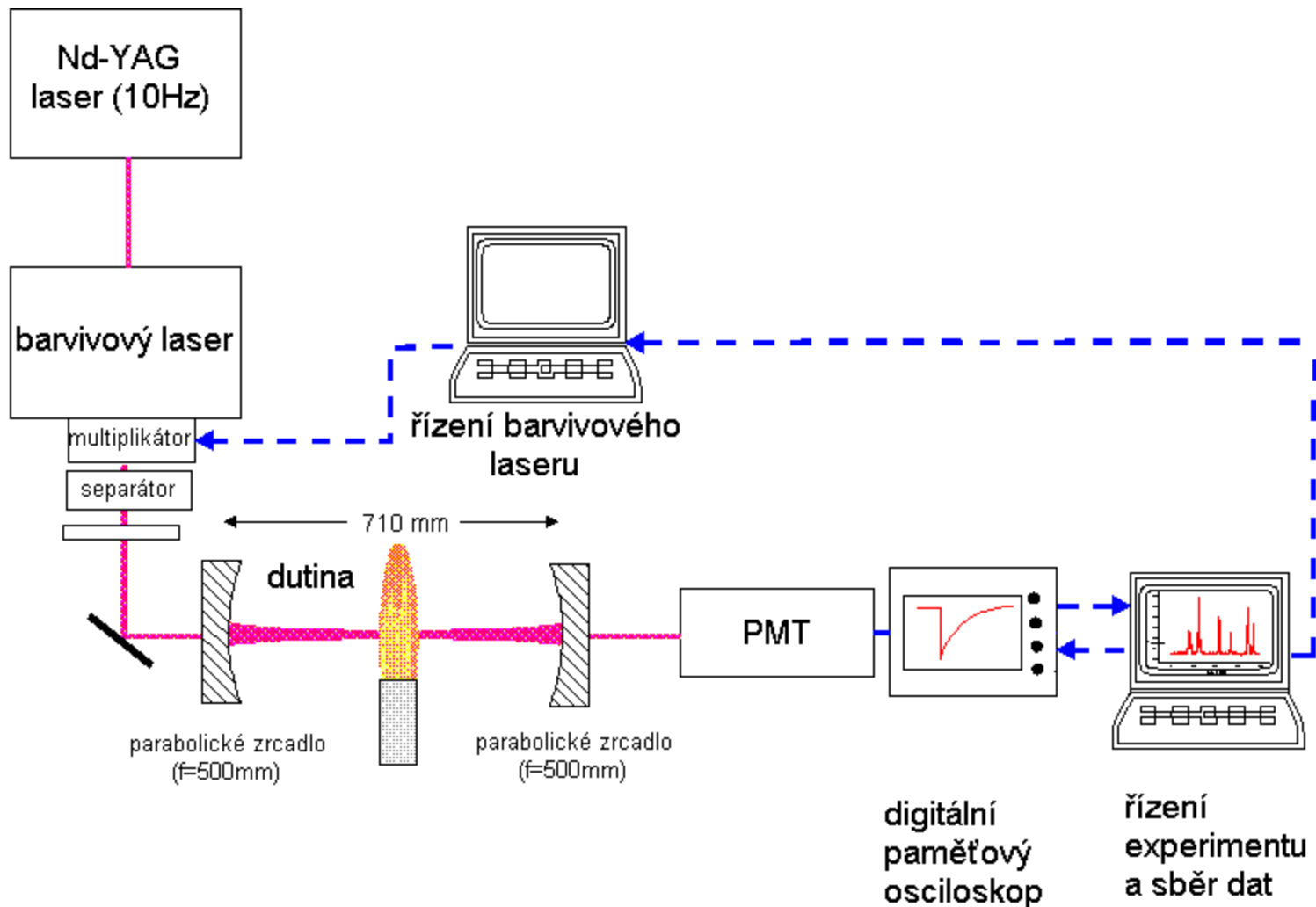


Signal z detektoru je amplitudově modulován výbojem. Fourierovou transformací v PC separujeme signál s jinou frekvencí, než je frekvence modulační; důsledkem je omezení šumu. Je možné realizovat i přímou modulaci zdroje (např. napětím výbojky). V absorpční spektroskopii je vhodné použít Fourierovu transformaci zejména při diferenčním zapojení detektorů, kdy je signál malý.

# Cavity Ring Down Spektroskopie



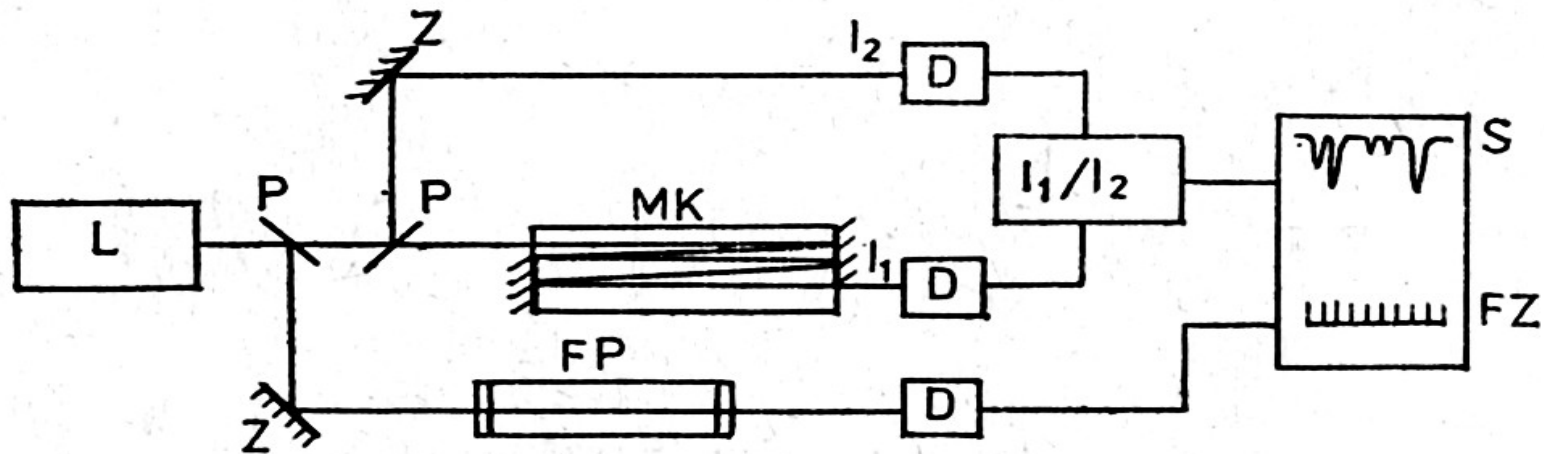
# Cavity Ring Down Spektroskopie



## Cavity Ring Down Spektroskopie

- Užitím paměťového osciloskopu a PC lze průměrovat velký počet pulsů, což omezuje šum.
- Z exponenciálního poklesu intenzity světla lze stanovit koncentraci absorbujících částic.
- Detekční limit je řádově  $A=10^{-6}$ .
- Parabolická zrcadla umožňují prostorovou lokalizaci detekované oblasti, lze tedy měřit profily koncentrací.
- V současnosti se tato metoda užívá pouze ve viditelné a blízké UV oblasti.

# Laserová absorpční spektrometrie IR s vysokým rozlišením



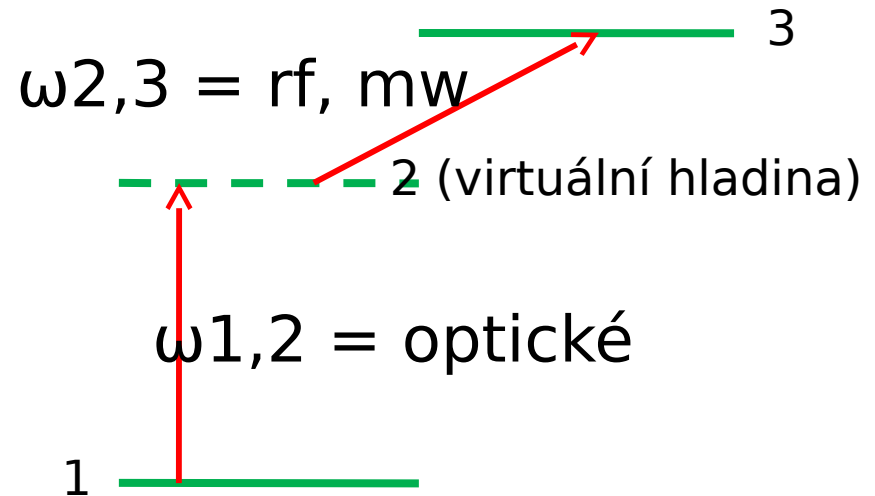
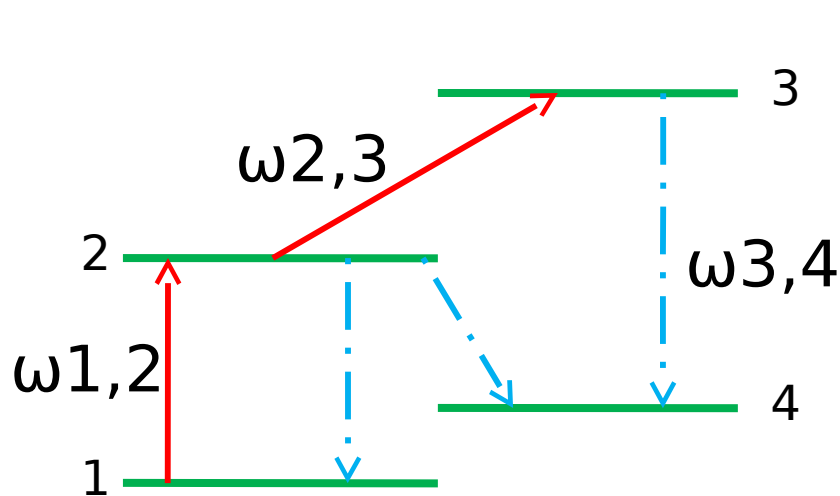
FP = Fabry Perotův etalon pro kalibraci vlnočtu ( $\Delta\nu=c/(2dn)$ )

L = polovodičový laser PbSnTe; PbCdS;  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ;

$\lambda \approx 2 - 30 \mu\text{m}$ ;  $R \approx 10^7$ ;

UV – VIS: barvivové lasery,  $R \approx 5 \cdot 10^7$

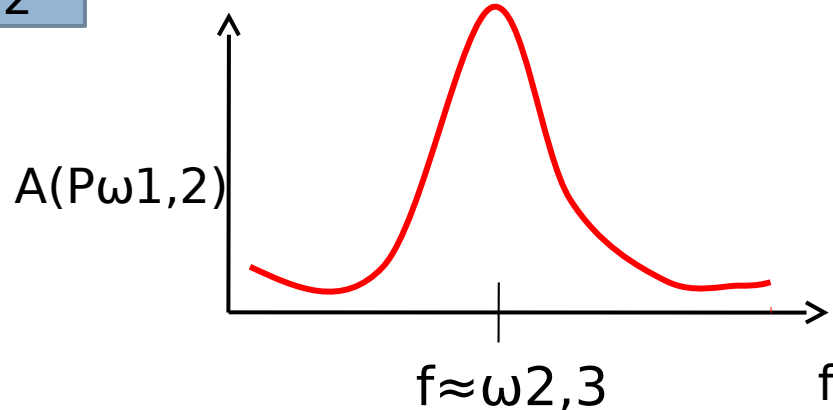
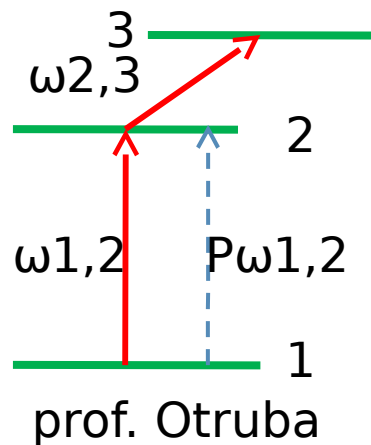
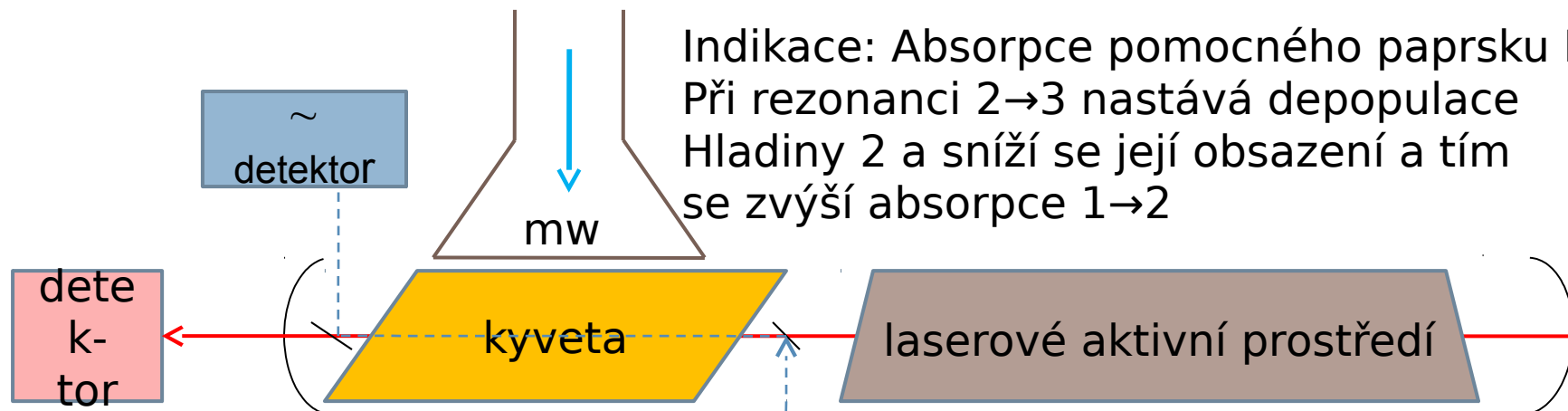
# Metody dvojí rezonance



- $\omega_{1,2}$  = laser s konstantní frekvencí, silná populace hladiny
- $\omega_{2,3}$  = laděné radiofrekvenční, mikrovlnné či optické záření
- $\omega_{3,4}$  = fluorescenční záření indikující rezonanci

# Opticko-mikrovlnná dvojí rezonance

Indikace: Absorpce pomocného paprsku  $P\omega_{1,2}$   
Při rezonanci  $2 \rightarrow 3$  nastává depopulace  
Hladiny 2 a sníží se její obsazení a tím  
se zvýší absorpce  $1 \rightarrow 2$



# Přeladování absorpčních hladin

- **Zeemanův jev** je možné použít u molekul s permanentním magnetickým dipólovým momentem. Působením magnetického pole dojde k rozštěpení degenerovaných hladin:

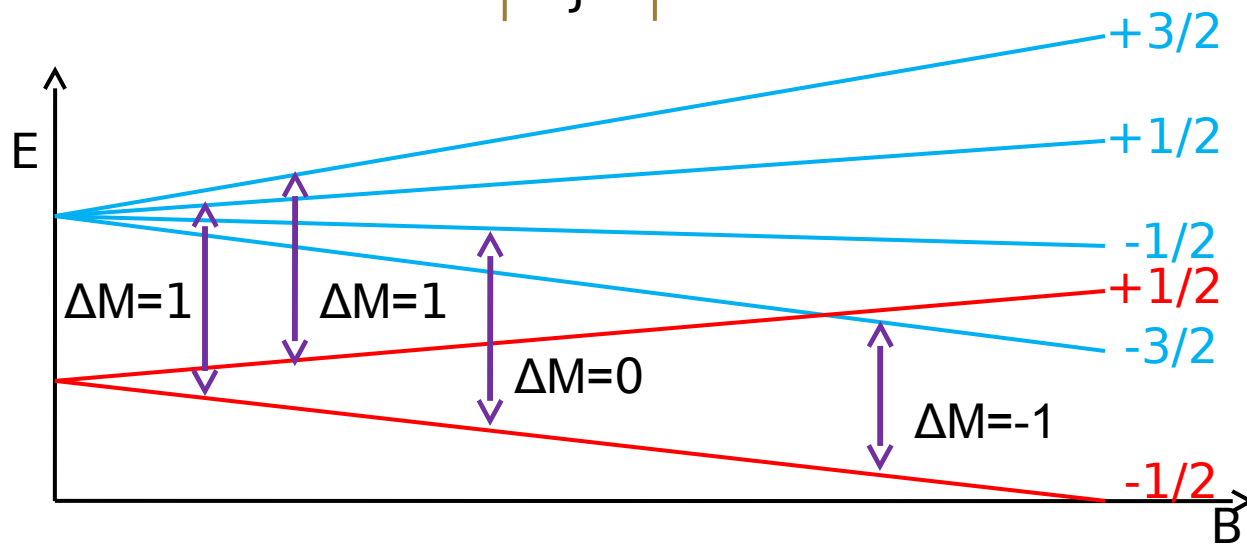
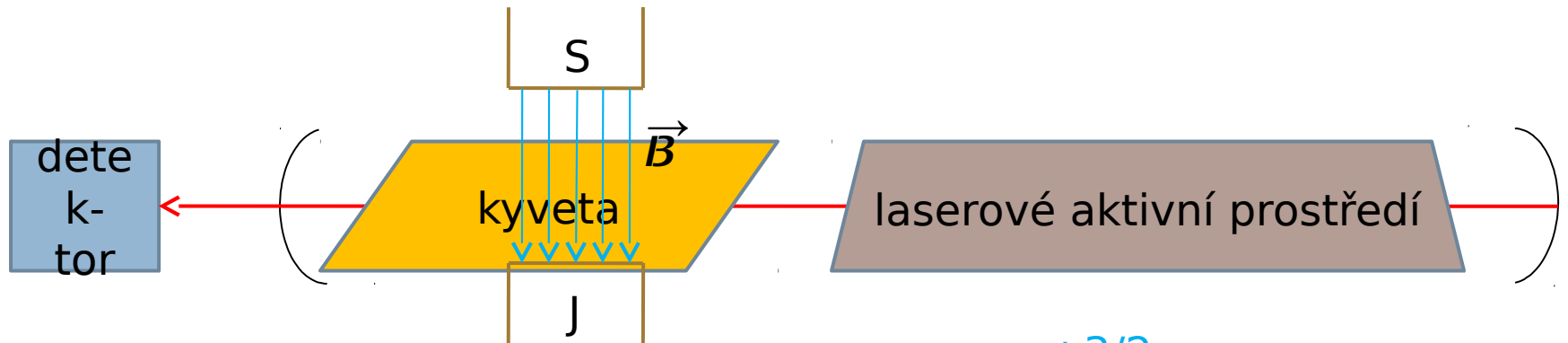
$\Delta E = -\mu_B g m$ , kde  $g$ =Landého faktor;  $\mu_B$ =Bohrův magneton;  $B$ =magnetická indukce;  $m$ =magnetické kvantové číslo.

Vysoká je citlivost zejména pro radikály s nepárovým elektronem.

- **Starkův jev** způsobí rozštěpení u molekul s permanentním elektrickým dipólovým momentem. Potřebné intenzity homogenního el. pole jsou řádu 1000V/mm.
- Především v IR oblasti, lasery HF, DF, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, HCN



# Přeladování hladin - Zeemanův jev



# Nelineární spektroskopické metody

- Metody založené na současné absorpci více fotonů částicí vzorku
- Při současné absorpci více fotonů částicí se mění hodnota absorpčního koeficientu
- Při interakci vzorku s velkým množstvím fotonů dojde ke zvýšení obsazení horní energetické hladiny a sníží se tím absorpce vzorku díky nasycení absorpčního přechodu
- Dochází-li k nelineárním efektům, nelze pro absorpci použít Lambertův-Beerův zákon

# Nelineární absorpce

## Non-linear absorption

$I$  large

$N_i$  and  $N_k$  change;  $N_i + N_k = N$

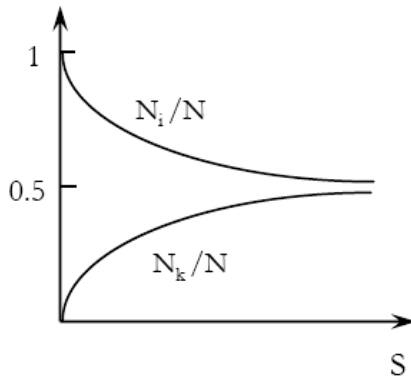
$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_k}{dt} = -B_{ik}\rho(\omega_0)N_i + B_{ki}\rho(\omega_0)N_k + A_{ki}N_k$$

$$B\rho(\omega) = \frac{I(\omega)}{\hbar\omega}\sigma(\omega)$$

Steady state:  $\frac{dN_i}{dt} = 0 \Rightarrow N_i = N \frac{1 + \frac{1}{2}S}{1 + S}$

$$S \equiv \frac{I}{I_s} = \frac{2\rho(\omega)B_{ki}}{A_{ki}} = \frac{2}{A_{ki}} \frac{I(\omega)}{\hbar\omega} \sigma(\omega) = \text{saturation parameter}$$

$$\alpha = \Delta N \sigma = (N_i - N_k) \sigma = \frac{N}{1 + S} \sigma$$



$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}$$

Absorption **saturates**, when  $I$  increases  $\rightarrow$  sample becomes transparent

# Saturační spektrometrie

- Absorpce opticky tlustou vrstvou – regulace absorpčního koeficientu
- Bezdopplerovská spektrometrie, např.:
  - Lamb-dip spectrometry
  - Dvoufotonová subdopplerovská spektrometrie
  - Frekvenční stabilizace laserů
- Multifotonové metody

# Saturační subdopplerovská spektroskopie (spektroskopie Lambova zářezu)

- Metoda saturační subdopplerovské spektroskopie nalézá hlavní uplatnění při zjišťování přesných hodnot absorpčních čar a při stabilizaci laserů
- Princip metody saturační subdopplerovské spektroskopie je založen na Dopplerovu jevu
- Saturační subdopplerovská spektroskopie je metoda využívaná pro studium látek v plynném skupenství
- Částice plynu, které se chaoticky pohybují, se projevují při interakci se zářením frekvenčním posunem podle rychlosti pohybu vůči směru sledování
- Částice interagují se zářením s frekvenčním posunem daným okamžitou složkou rychlosti

# Přirozená šířka čáry

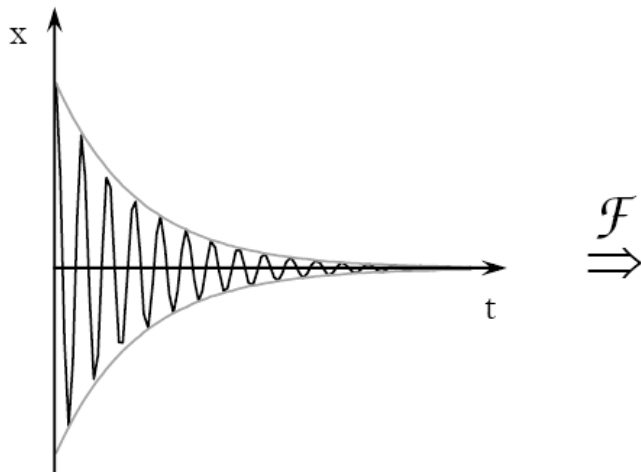
## Natural linewidth (classical model)

Atom in an excited state: damped oscillator

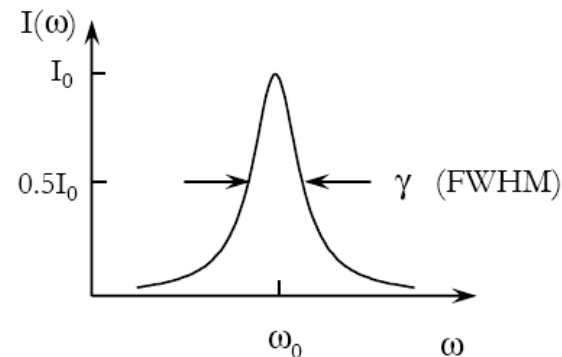
$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0 x = 0$$

$$\omega_0 = (E_i - E_k) / \hbar$$

$$\Rightarrow x(t) = x_0 e^{-\gamma t/2} \cos \omega_0 t, \text{ for } \gamma \ll \omega_0$$



$\mathcal{F}$   
 $\Rightarrow$



Spectrum by Fourier transformation:

$$\mathcal{F}\{x(t)\} = A(\omega) \rightarrow I(\omega) = |A(\omega)|^2$$

When  $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

$$\Delta\omega_{ik} = \gamma = 1/\tau = \textit{natural linewidth}$$

# Heisenbergův princip neurčitosti

The natural line-width can be obtained also by applying

Heisenberg uncertainty principle:

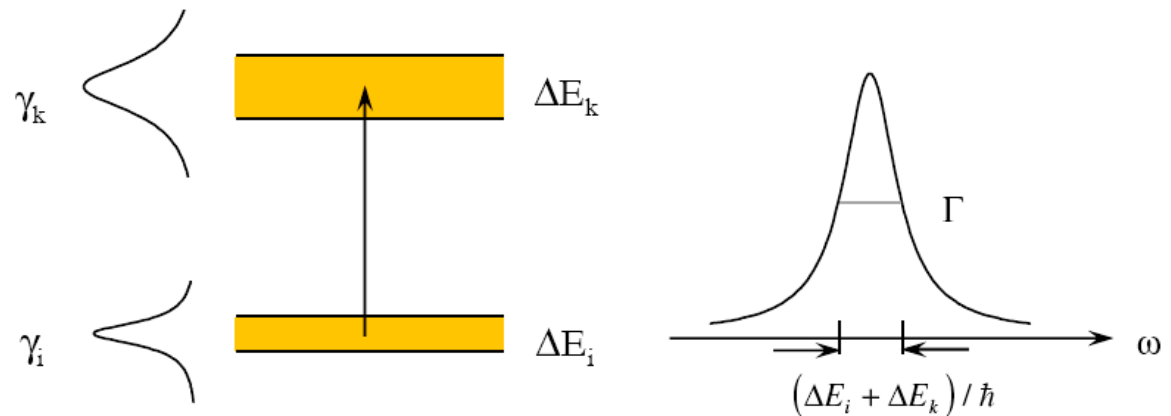
$$\Delta E \cdot \Delta \tau \approx \hbar$$

Excited state life-time:  $\tau_k$



$$\delta\omega \approx \Delta E_k / \hbar = 1 / \tau_k$$

If both levels of the transition have finite life-time:



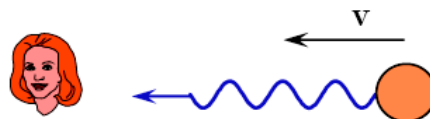
Total width

$$\Gamma = (\gamma_i + \gamma_k)$$

# Dopplerovo rozšíření

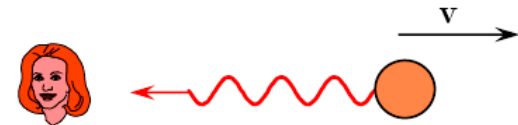
## Doppler broadening

### Emission



$$\omega_e = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} = \omega_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right)$$

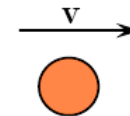
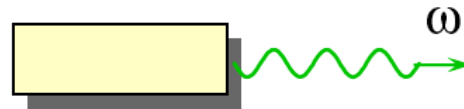
'blue shift'



$$\omega_e = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} = \omega_0 \left( 1 - \frac{v}{c} \right)$$

'red shift'

### Absorption



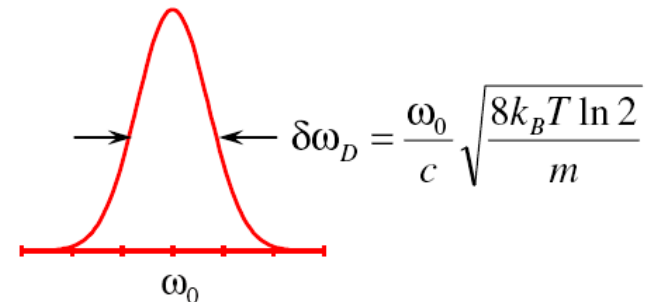
The moving atom 'sees' frequency  $\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$

- ✓ In thermal equilibrium the velocity distribution is Gaussian (Maxwell-Boltzmann)
- ✓ Sum over all atoms weighing the sum with the velocity distribution

Emission line of gas atoms

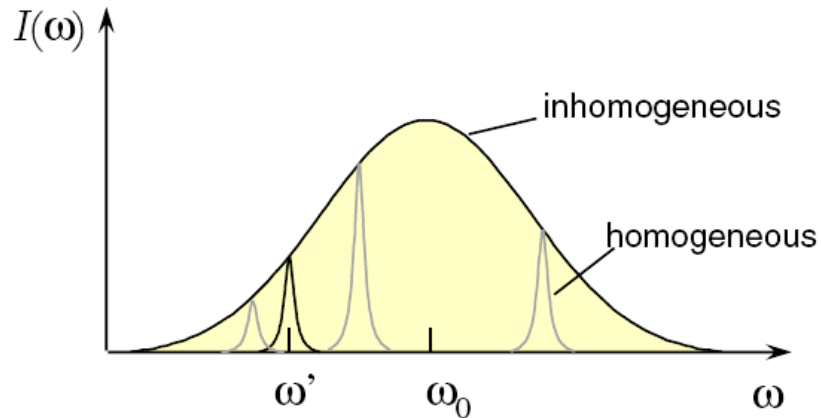
$$I(\omega) = I_0 e^{-\frac{4 \ln 2 (\omega - \omega_0)^2}{\delta \omega_D^2}}$$

$(\gamma \ll \delta \omega_D)$





# Homogenní a nehomogenní rozšíření



$$\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$$

Typically for atoms:

Doppler width  $\frac{\Delta\omega_D}{2\pi} \approx 1\text{GHz}$

Natural width  $\gamma / 2\pi \approx 10\text{MHz}$

## homogeneous

- all atoms behave identically

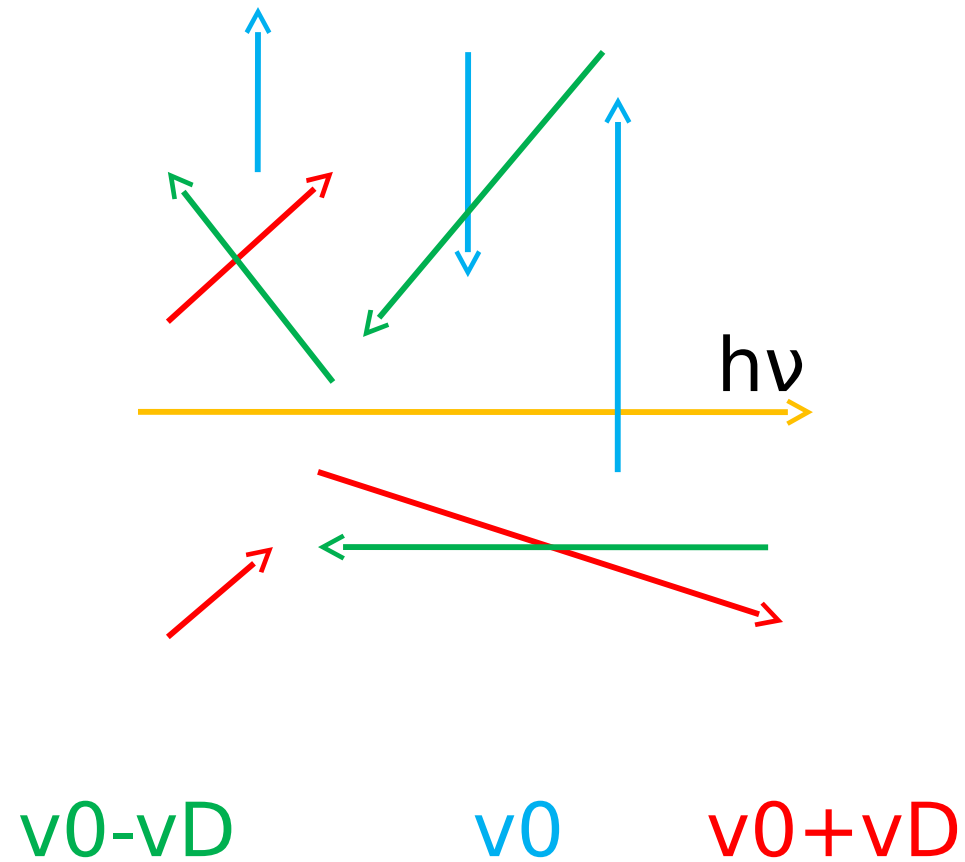
## inhomogeneous

- atoms behave individually (different velocity, environment, etc.)

In classical spectroscopy on free atoms or molecules the resolution is typically limited by the Doppler effect

# Pohyb částic v plynu

- Částice plynu, které se chaoticky pohybují, se projevují při interakci se zářením frekvenčním posunem podle rychlosti pohybu vůči směru sledování



# Saturace absorpce na nehomogenně rozšířené čáře

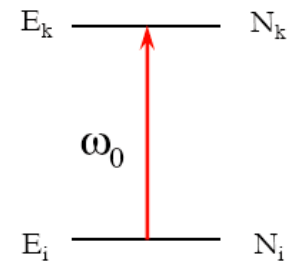
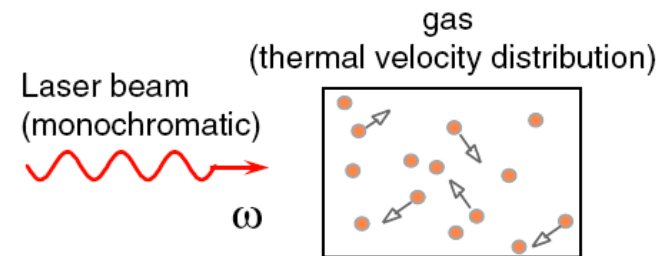
## Saturation of absorption of an inhomogeneous line profile

Resonance condition:  $\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} = \omega_0$

Absorption cross section: 
$$\sigma(\mathbf{v}, \omega) = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma/2)^2}$$

Saturation parameter: 
$$S \propto \sigma \Rightarrow S(\mathbf{v}, \omega) = S_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma/2)^2}$$

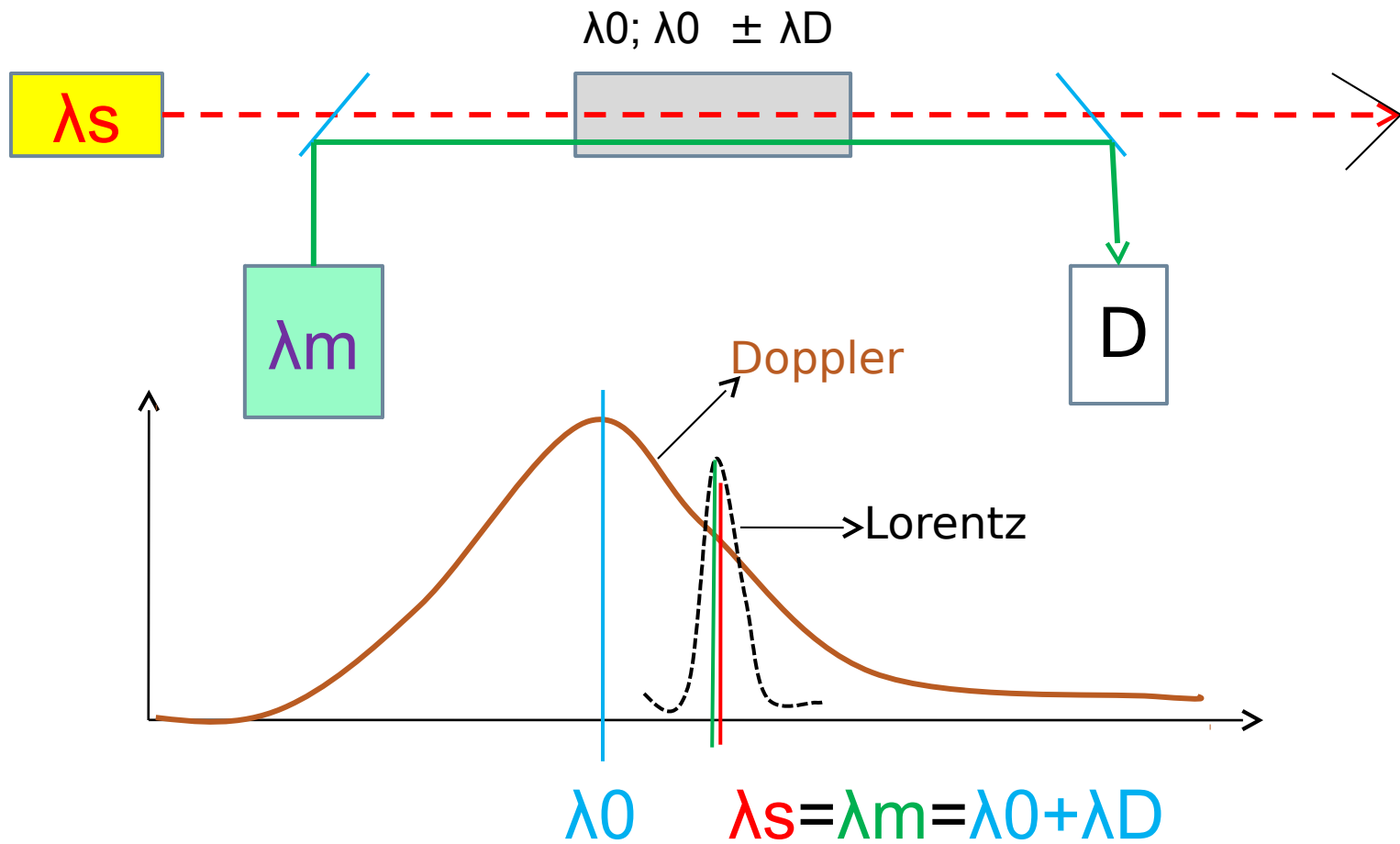
Population difference: 
$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + S(\mathbf{v}, \omega)}$$



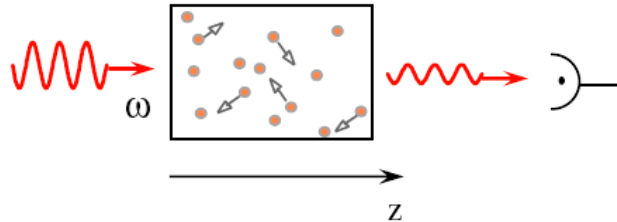
$$\Delta N(\mathbf{v}) = \Delta N_0(\mathbf{v}) \left[ 1 - \frac{S_0 (\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma_s/2)^2} \right]$$

$\gamma_s = \gamma \sqrt{1 + S_0}$        $S_0 = I/I_s =$  saturation parameter

# Saturační i sondovací paprsek rovnoběžné



# Bennetův (Lambův) zářez

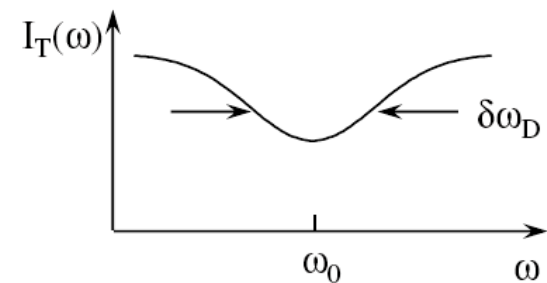


Laser frequency  $\omega$  tuned  $\Rightarrow$

Sum over all atoms:

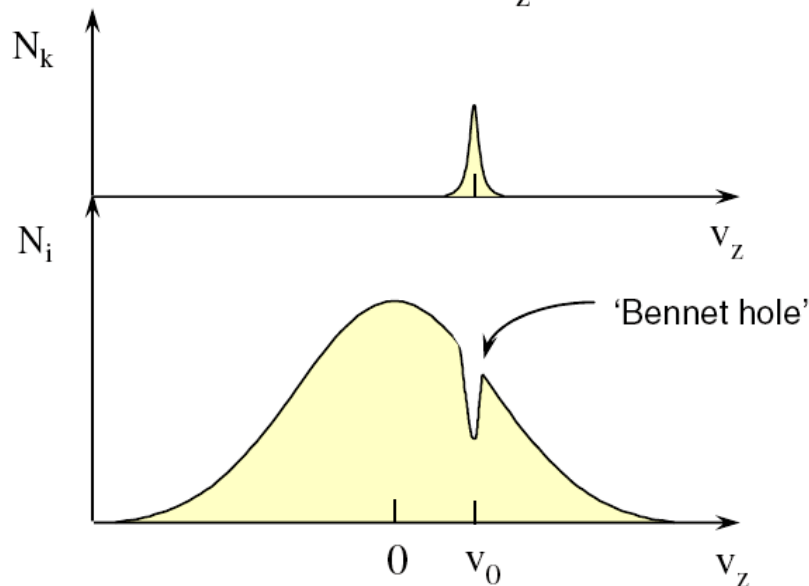
$$\text{Absorption: } \alpha(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(v_z, \omega) \Delta N(v_z) dv_z$$

$$\alpha_s(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega_0)}{\sqrt{1 + S_0}} e^{-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta\omega_D}\right)^2}$$



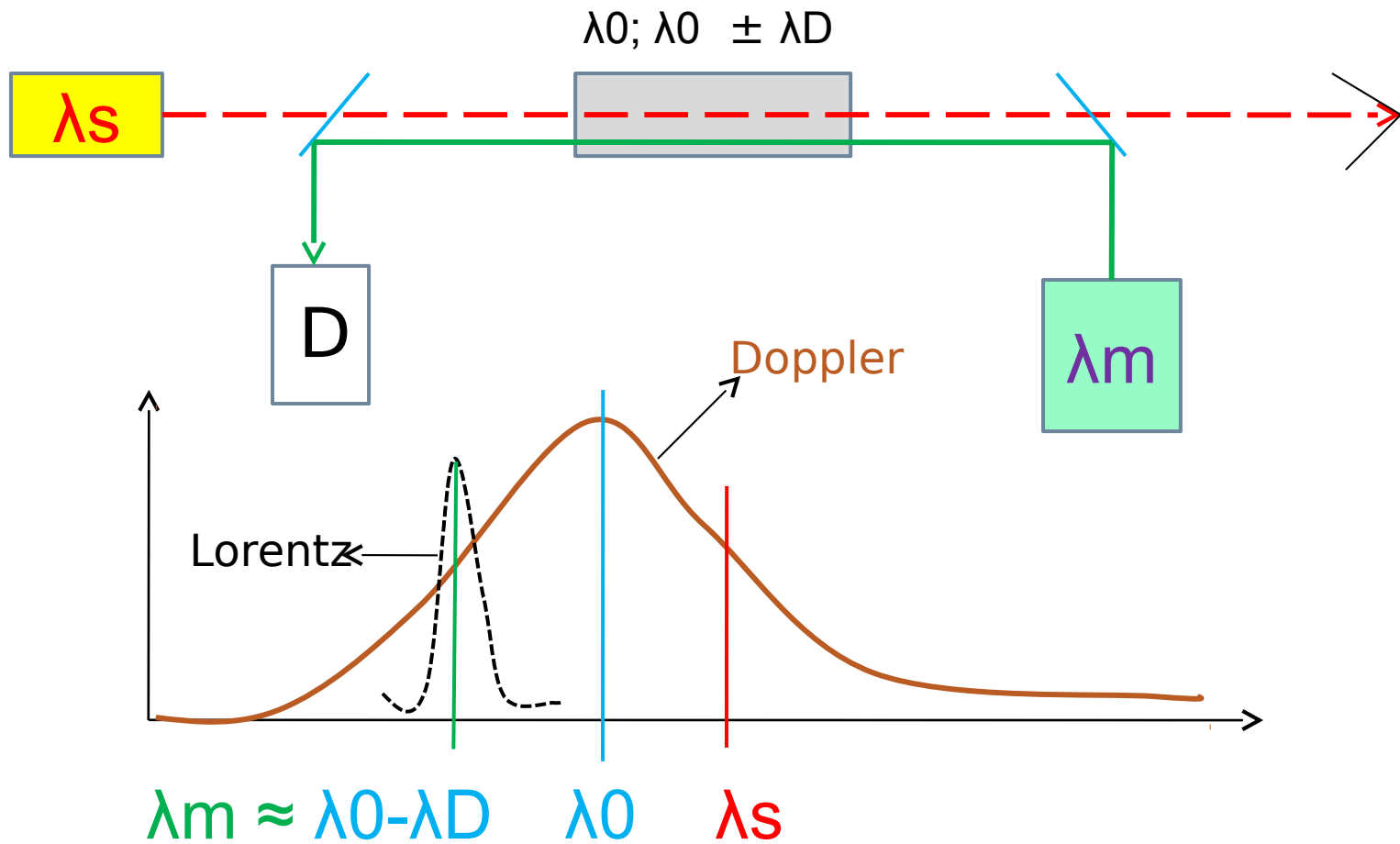
Inhomogeneous linewidth

'Doppler-limited' spectroscopy

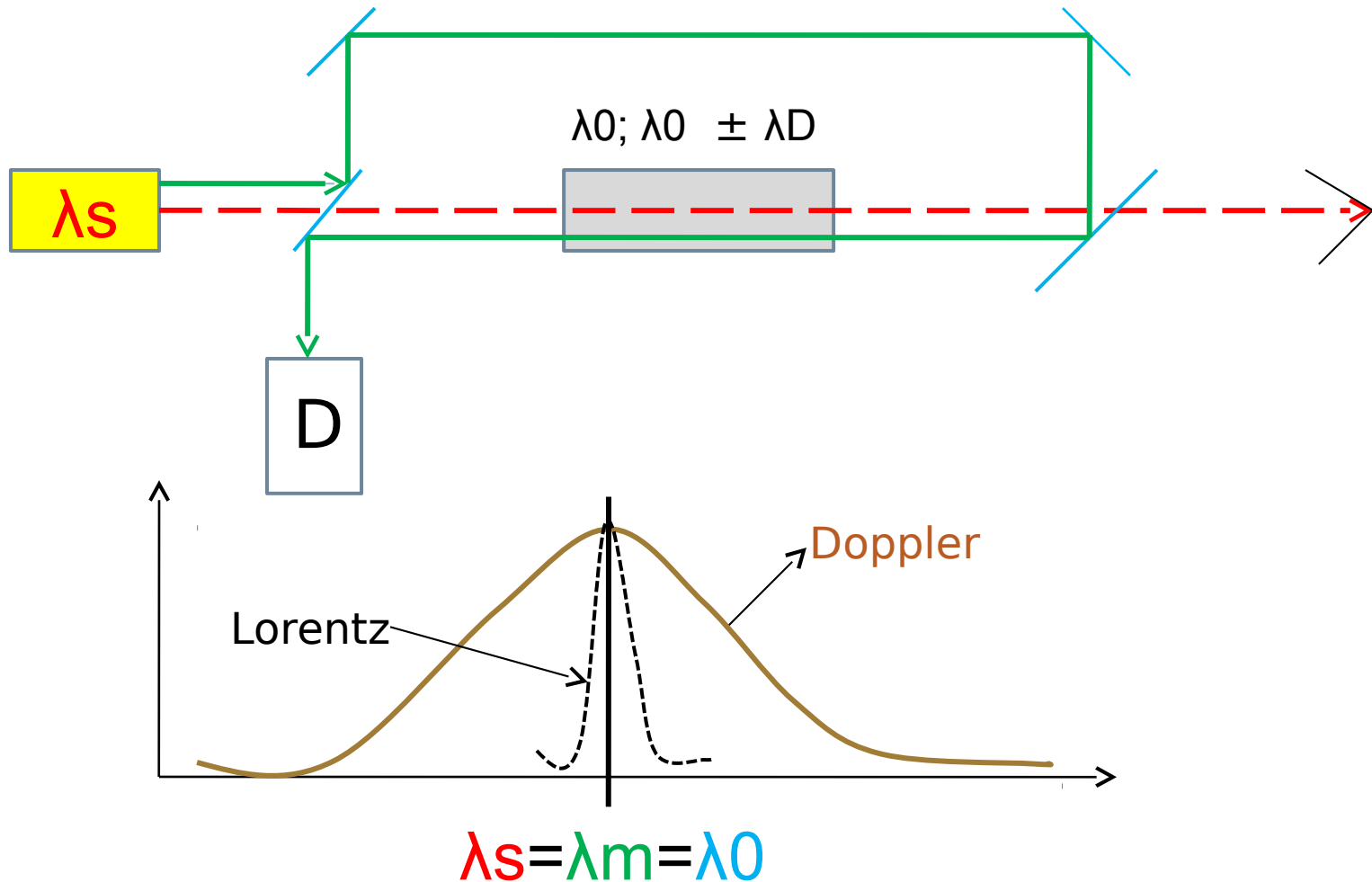


$$\text{Resonance condition: } \omega - kv_0 = \omega_0 \Rightarrow v_0 = \frac{\omega - \omega_0}{k}$$

# Saturační a sondovací paprsek protiběžné

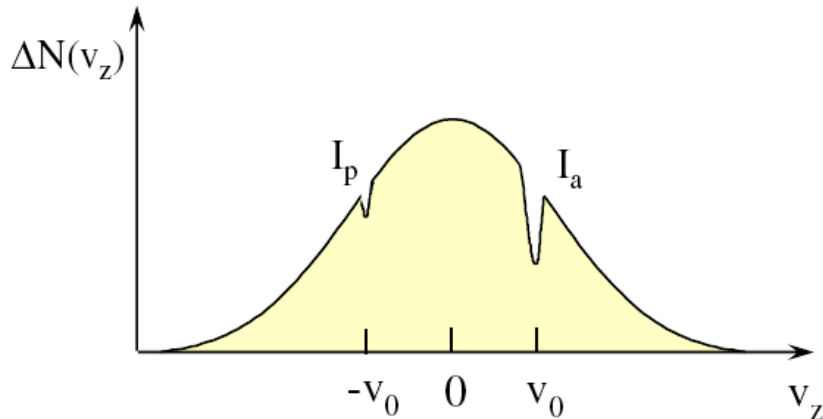
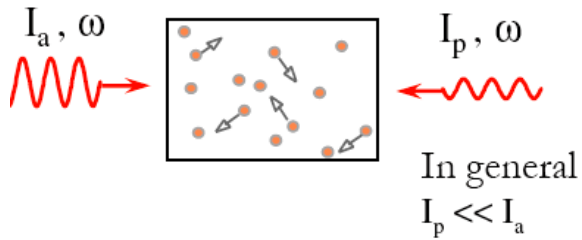


# Konečné řešení



# Saturační absorpční spektrometrie

## Saturated absorption spectroscopy



For weak saturation

$$S_p = \frac{I_p}{I_s}, \quad S_a = \frac{I_a}{I_s} \ll 1$$

Perturbation theory

$$\Delta N(v_z) \approx \Delta N_0(v_z) \left[ 1 - \frac{S_a (\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma/2)^2} - \frac{S_p (\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 + kv_z)^2 + (\gamma/2)^2} \right]$$

The absorption of the probe beam ( $I_p$ ) as a function of  $\omega$ :

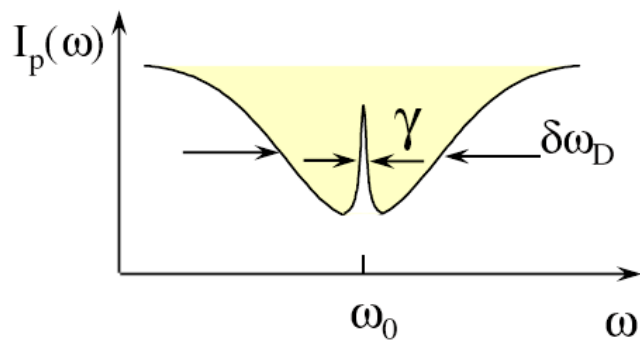
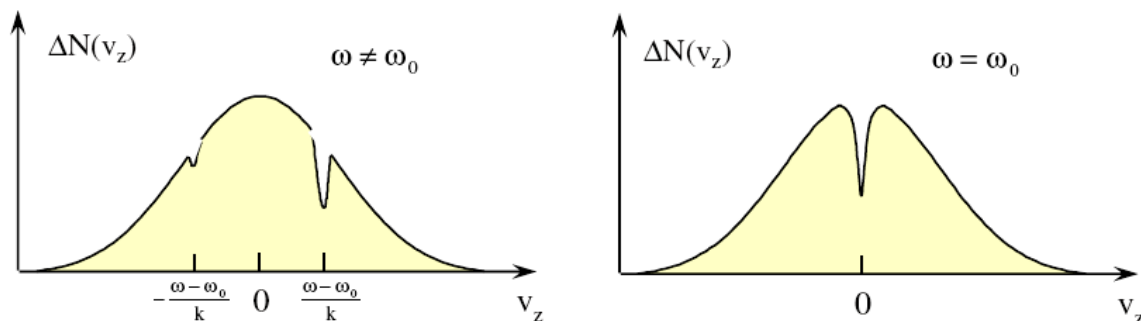
$$\alpha(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_p(v_z, \omega) \Delta N(v_z) dv_z$$

$$\alpha_p(\omega) \cong \alpha_0(\omega) \left[ 1 - \frac{1}{2} S_a \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right]$$



# Bez Dopplerovské spektroskopie

What happens when  $\omega$  is tuned?



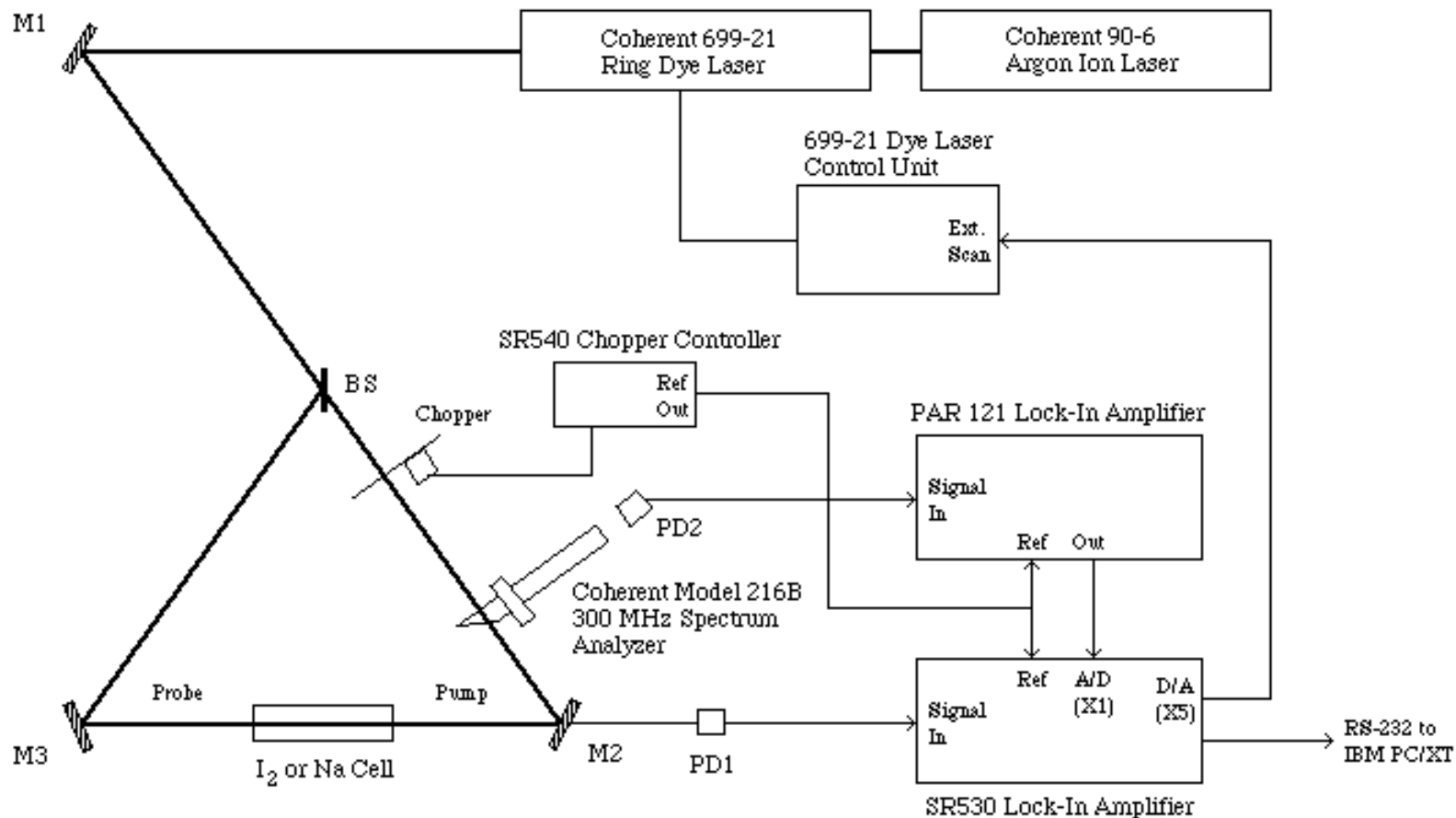
Resolution improved by 2 - 3 orders of magnitude

- High-resolution spectroscopy  
Saturation spectroscopy (Lamb-dip spectroscopy)
- Laser frequency stabilization (gas lasers)

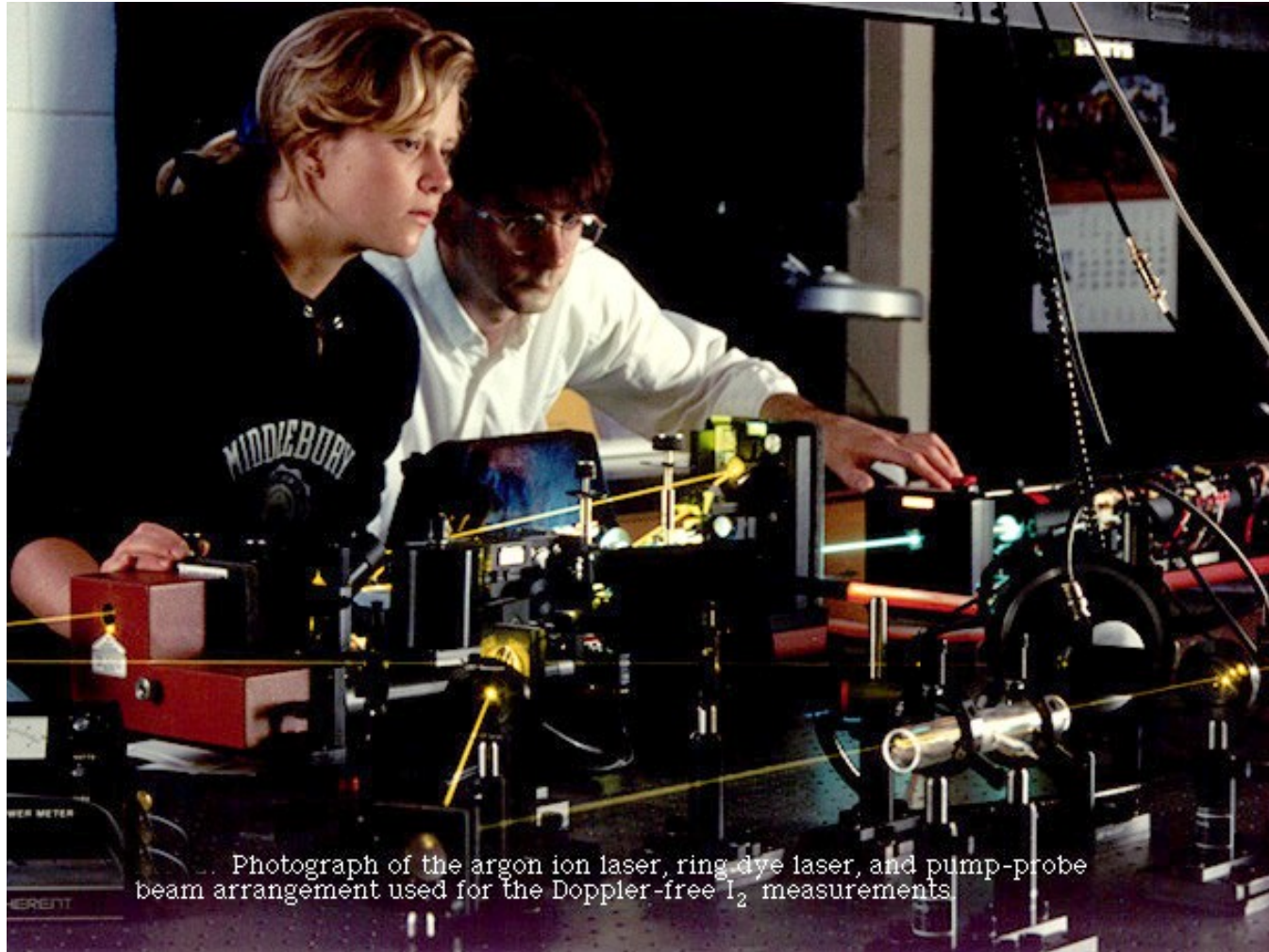
At  $\omega = \omega_0$   
a resonance of width  $\sim \gamma$  (homogeneous width)  
is obtained



# Apparatus for Doppler-free saturated absorption spectroscopy of I<sub>2</sub> and Na

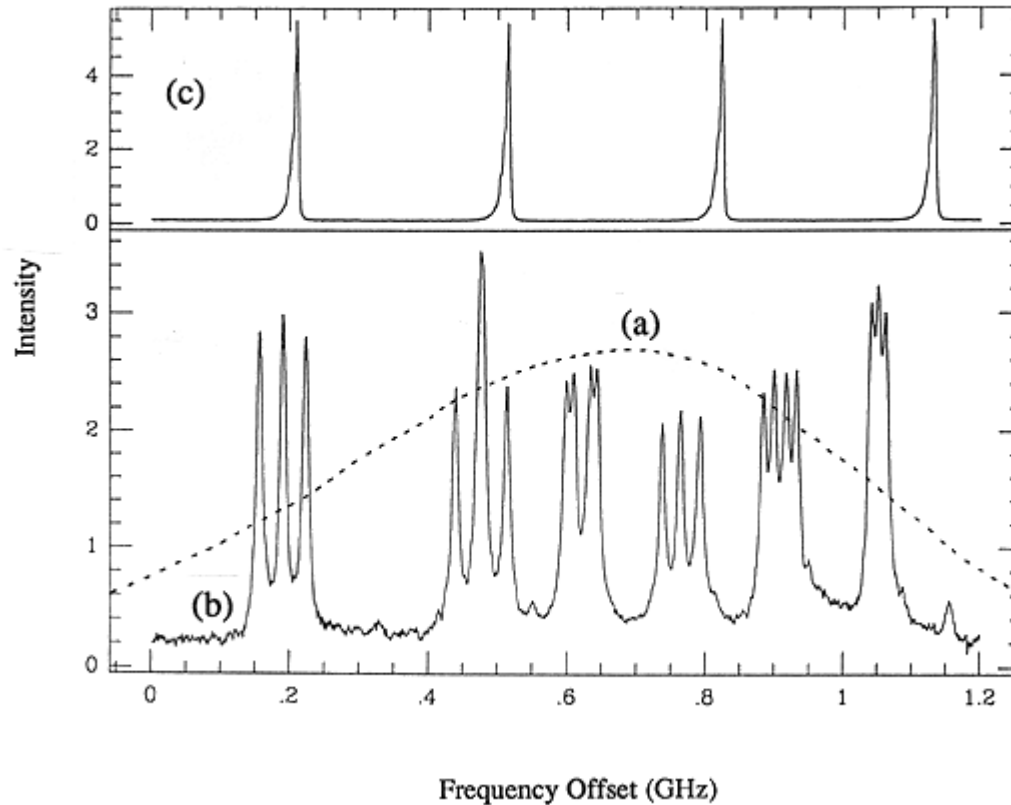


# Doppler-Free Saturated Absorption Spectroscopy of Iodine and Sodium Using a Tunable Ring Dye Laser



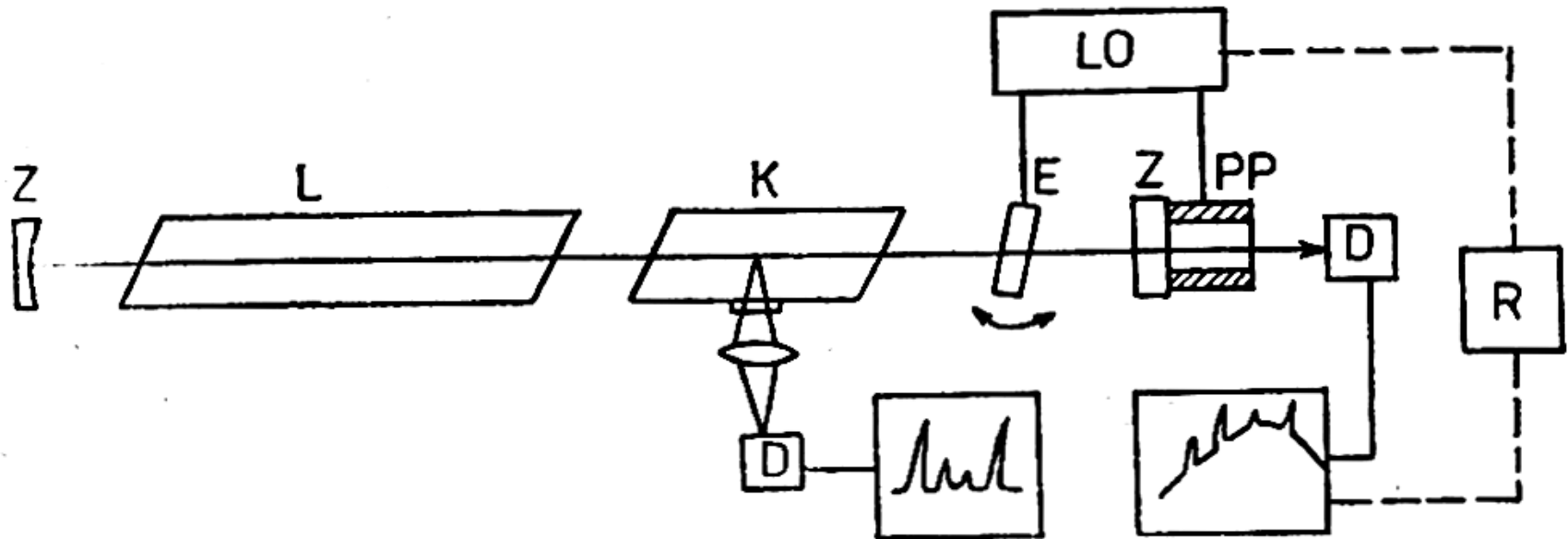
Photograph of the argon ion laser, ring dye laser, and pump-probe beam arrangement used for the Doppler-free  $I_2$  measurements.

# Absorpční spektrum jodu



Ordinary, Doppler broadened, (dashed line) and (b) Doppler-free (solid line) absorption spectra of the 5682 Å, P(117), 21-1, X → B transition of <sup>127</sup>I<sub>2</sub>.  
(c) 300 MHz interferometer transmission peaks for frequency calibration of laser

# Stabilizace laserů



- laserové aktivní prostředí, Z - zrcadla, K = kyveta,
- etalon, PP = piezoelektrický převaděč, LO - ladící obvod,
- detektor, R - zpětnovazební regulace.

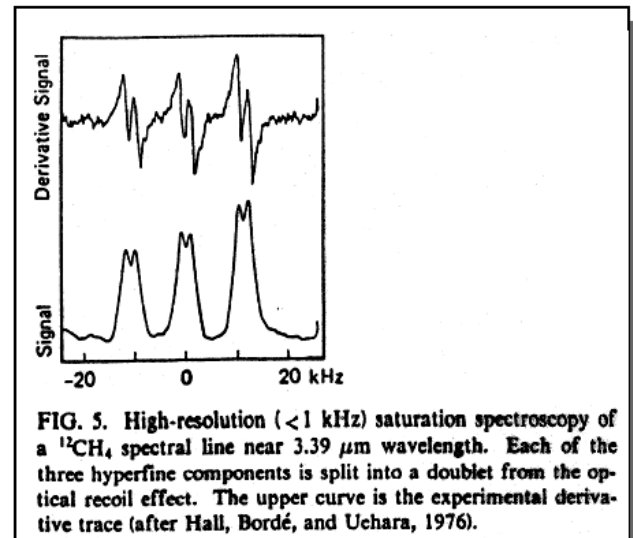
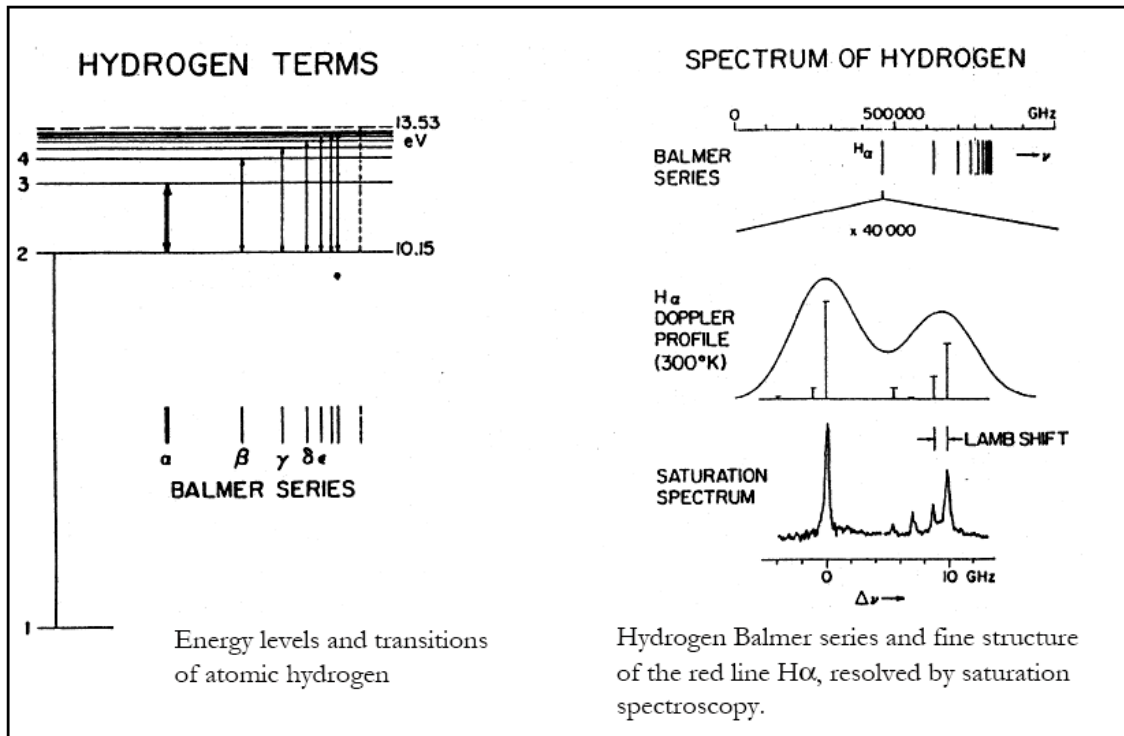
říklad: He-Ne laser 3390 nm, kyveta metan, stabilizace  $\pm 0,5$

# Subdopplerovská spektroskopie - souhrn

- Je-li frekvence intenzivního laserového svazku naladěna v profilu absorpční čáry mimo její střed, vytvoří se zářez do absorpční čáry znamenající pokles koeficientu absorpce (nelineární efekt)
- Při experimentu je svazek laserového záření rozdělen na dva paprsky, intenzivní - saturační a slabší - testovací
- Oba paprsky procházejí kyvetou proti sobě - účinky obou svazků při odladění od středu absorpční čáry leží symetricky vůči středu čáry
- Při naladění laseru na střed čáry je testovací svazek v důsledku poklesu absorpce v zářezu pohlcován méně a dojde k výraznému zvýšení intenzity laserového svazku
- Získá se úzký rezonanční pík, který představuje absorpční čáru vzorku zbavenou dopplerovského rozšíření
- Subdopplerovská spektroskopie umožňuje experimentálně odstranit rozšíření čáry výběrem částic o nulové složce rychlosti ze vzorku

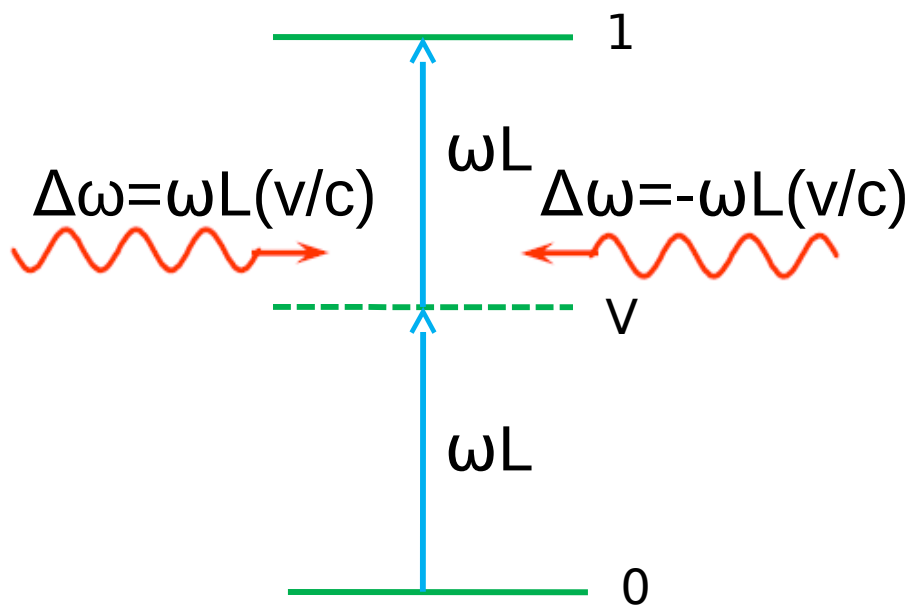
# Experimentální výsledky

- ❖ High-resolution measurements of spectra  $\mathcal{R} \sim 10^8 - 10^9$
- ❖ Spectral fine structure, shifts (isotopes, Lamb shift ...)
- ❖ Hydrogen spectrum: Rydberg constant 100x improvement of accuracy
- ❖ Collision effects





# Dvoufotonová subdopplerovská spektroskopie



$$\Delta\omega = 0$$

$\Delta\omega = \text{Dopplerův posuv}$

$T_V \approx 10-12 \text{ s}$

$\omega L = \frac{1}{2} E_{01}$

VIS:  $\Delta\lambda \approx 1 \text{ GHz}$

$\Phi L < \text{dyn. Starkův jev}$

$\Delta\lambda L \approx 1 \text{ MHz} \Rightarrow$

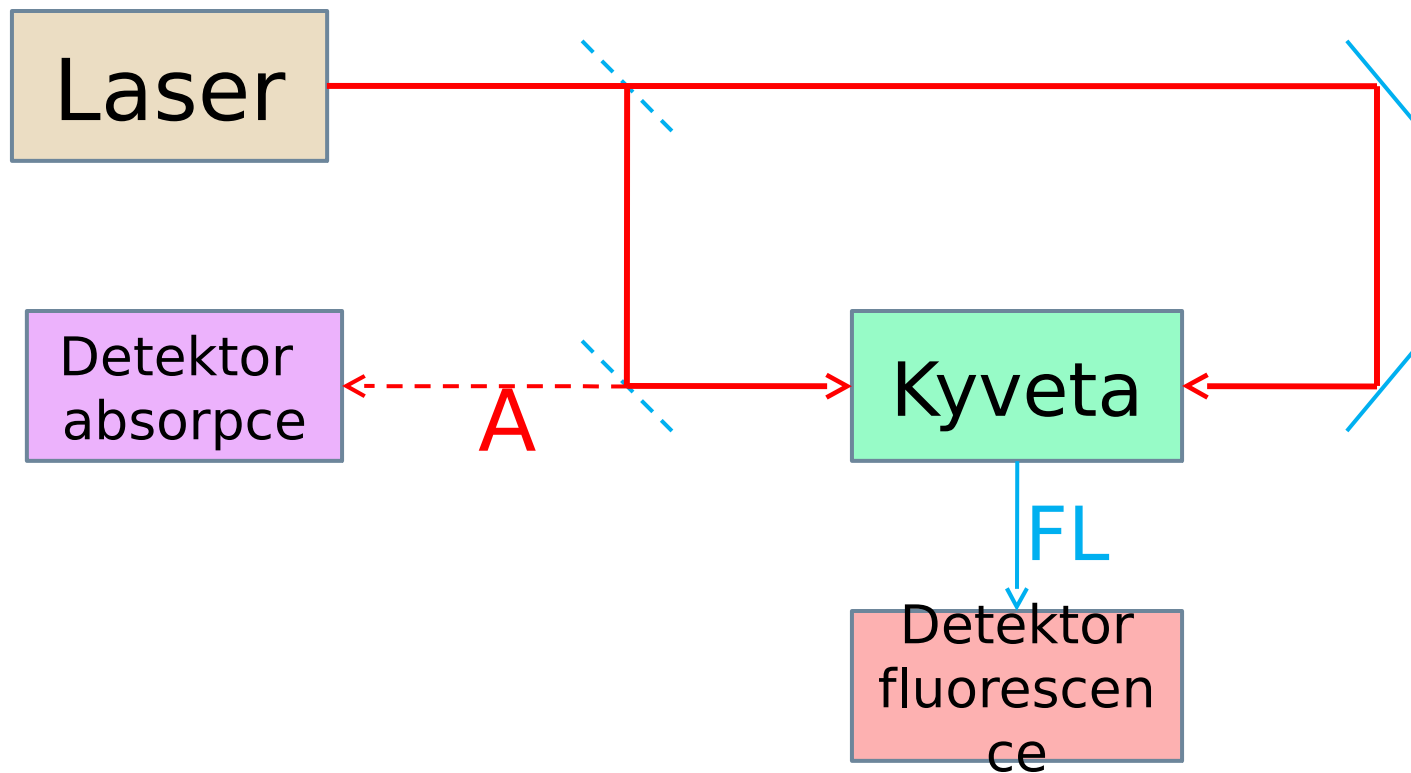
nutná stabilizace

kombinace se Zeema-

novým a Starkovým

laděním

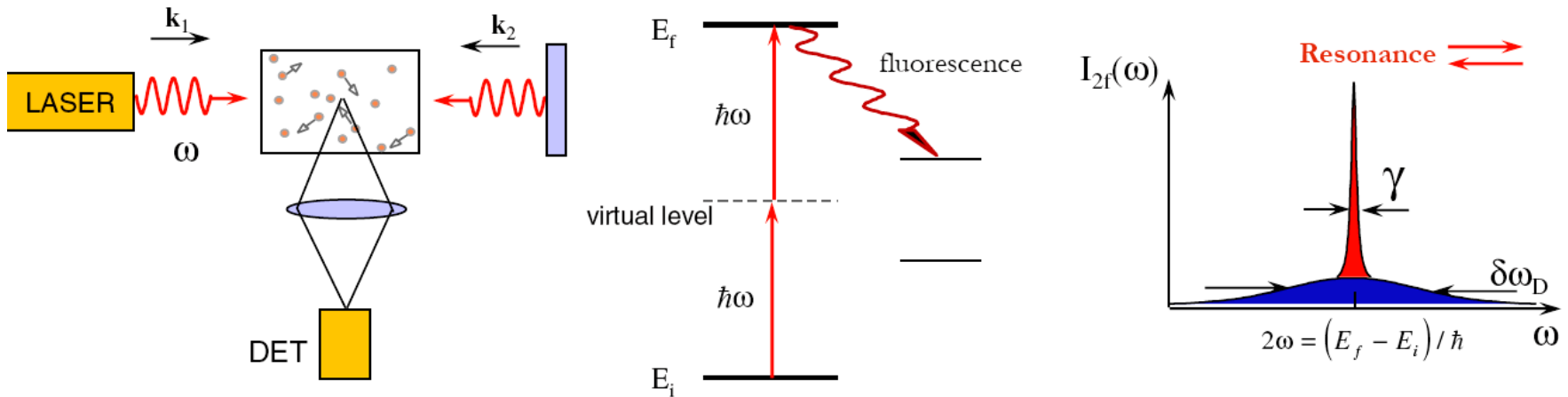
# Experimentální uspořádání



Detekce fluorescencí v UV-VIS a blízké IR oblasti – přechody ze vzbuzených hladin  
Detekce absorpcí jednoho z budících paprsků především v IR oblasti, př. i UV-VIS

# Dvoufotonová spektrometrie

## Two-photon spectroscopy



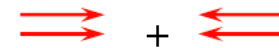
Resonance:  $E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2)$

Doppler shifts:  $\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$

$$\Rightarrow E_f - E_i = \hbar(\omega'_1 + \omega'_2) = \hbar(\omega_1 + \omega_2) - (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{v}$$

$\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2 \Rightarrow$  Resonance condition independent of  $v_z$

Doppler background:



$\text{Signal} \propto I^2$

All atoms participate in the 2-photon signal !

(cf. saturated absorption: only  $\gamma/\delta\omega_D$  of the atoms participate)

# Aplikace

## Applications of two-photon spectroscopy

- ✓ Investigation of high-lying excited states
- ✓ Allows population of levels with the same parity as the initial level (cf. one-photon dipole transitions couple states with opposite parities)

