

Lasery – absorpční metody

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

- Obecný vztah pro absorpci světla:

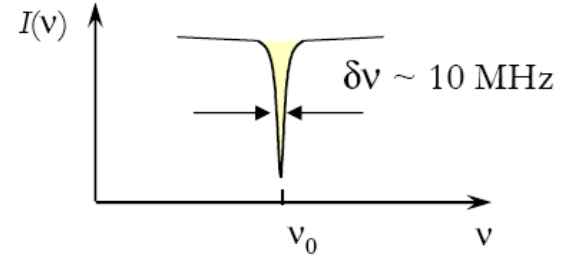
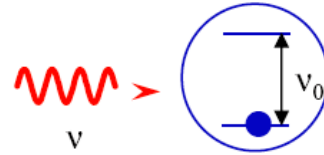
$$\frac{dI}{dx} = -h\nu N_n P_{nm} = -h\nu B_{nm} N_n I = -\frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{g_m}{g_n} A_{nm} N_n I$$

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

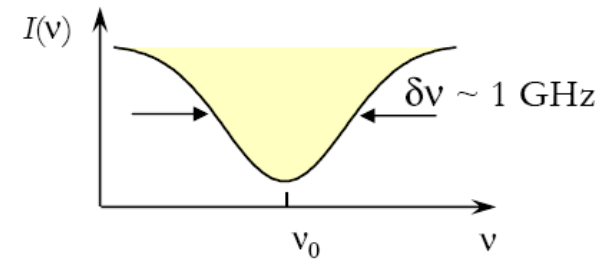
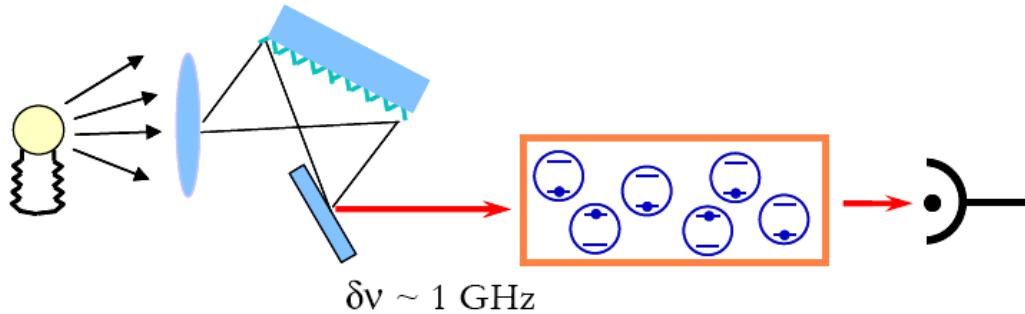
Absorption

Example: simple absorption measurement

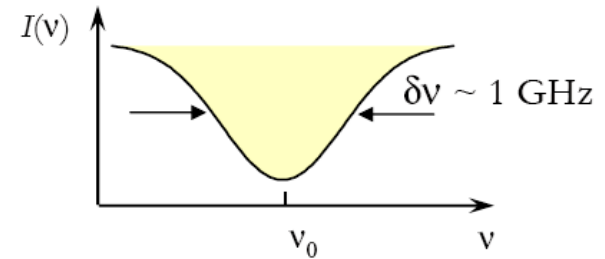
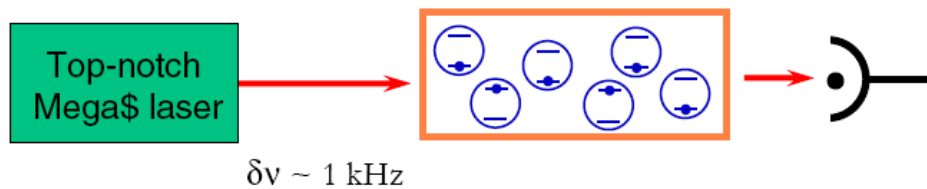
Theoretical calculation for a single atom:



Classical "lamp+monochromator" solution



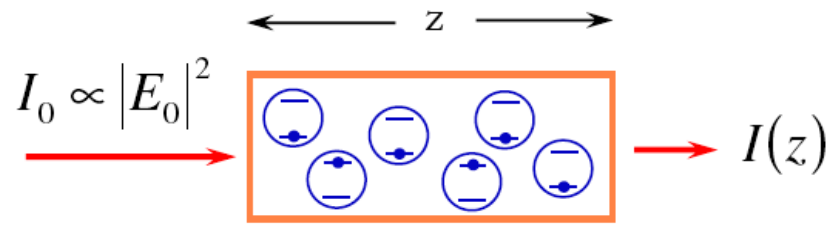
Modern tunable laser system



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

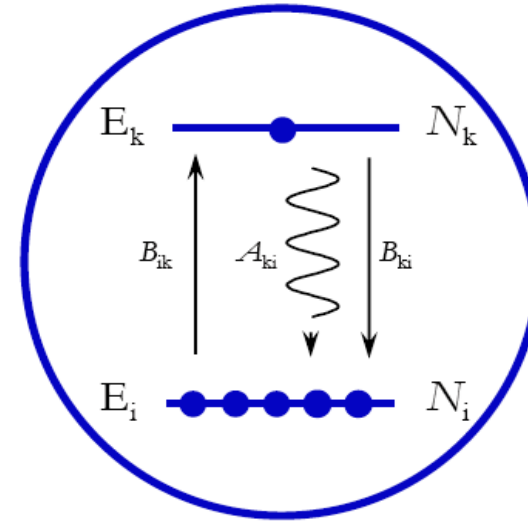
Lineární absorpce

Linear absorption



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

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



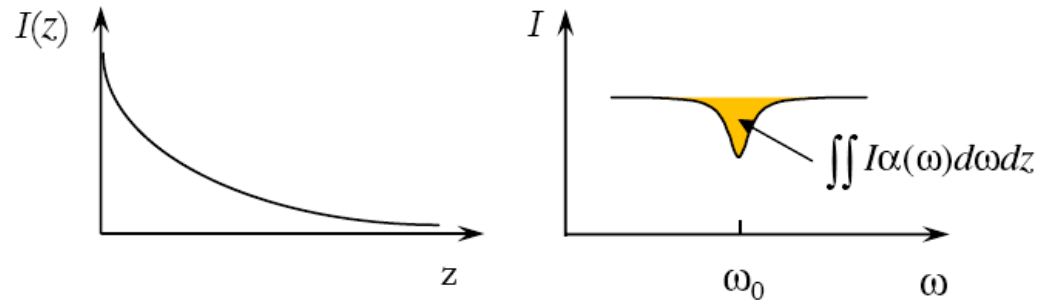
$$dI = -I\alpha(\omega)dz = -I\sigma_{ik}(\omega)(N_i - N_k)dz$$

Absorption cross section: σ_{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

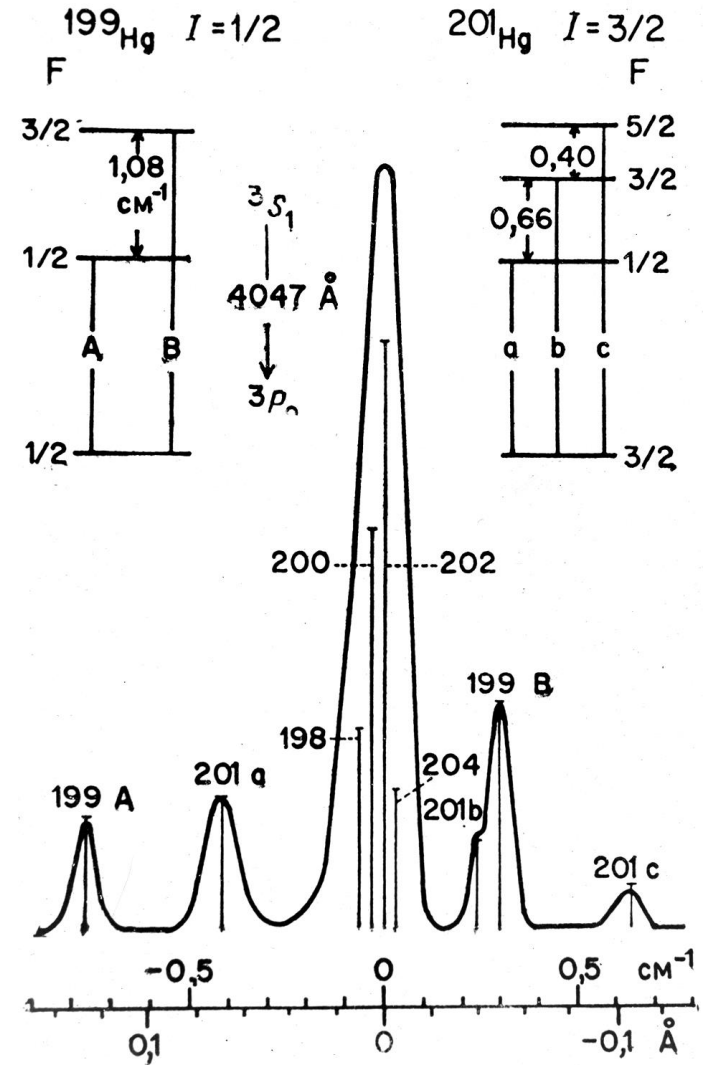
Jemná struktura Hg I 404,7 nm

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

^{199}Hg a ^{201}Hg mají nepárové neutrony a vykazují spinové rozštěpení.

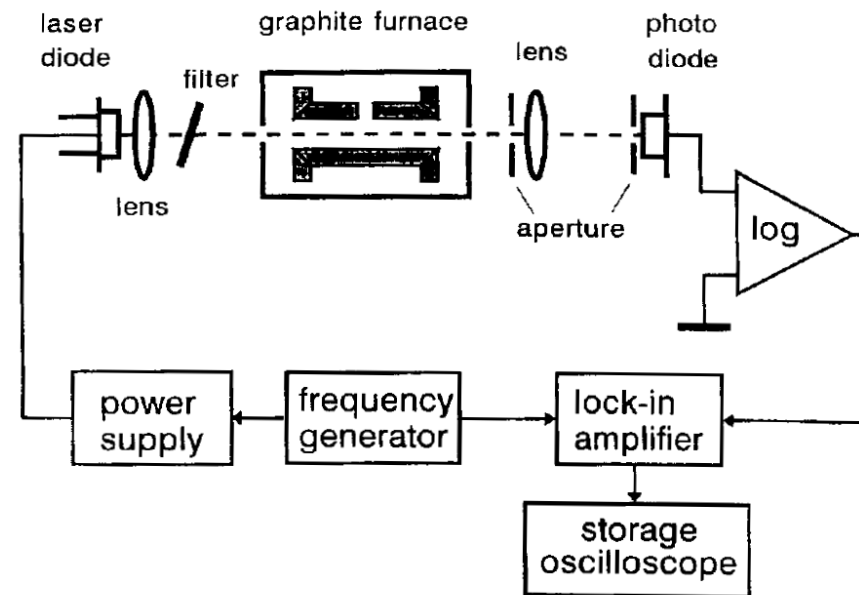
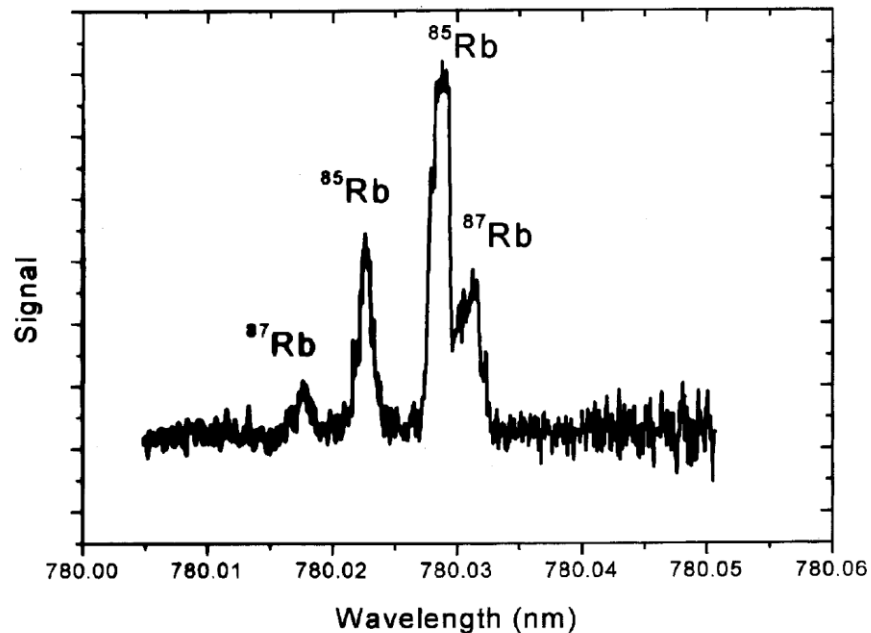
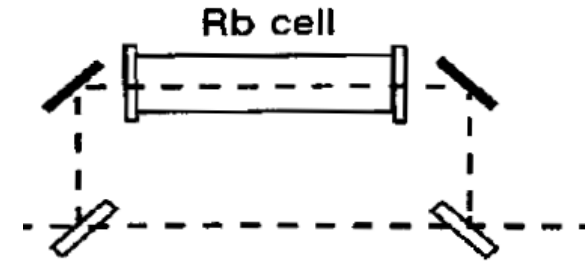
Toto je pak kombinováno s přirozenou šířkou čar a Dopplerovským rozšířením na výsledný profil.

Izotopy ^{198}Hg ; ^{200}Hg ; ^{202}Hg a ^{204}Hg nejsou rozštěpeny.

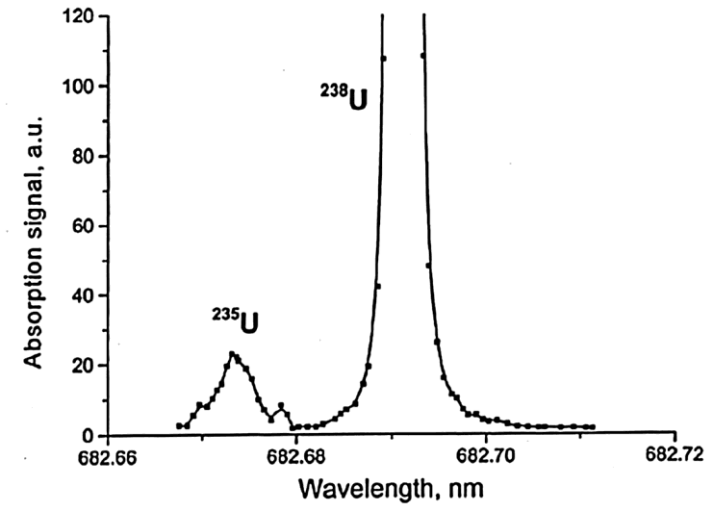
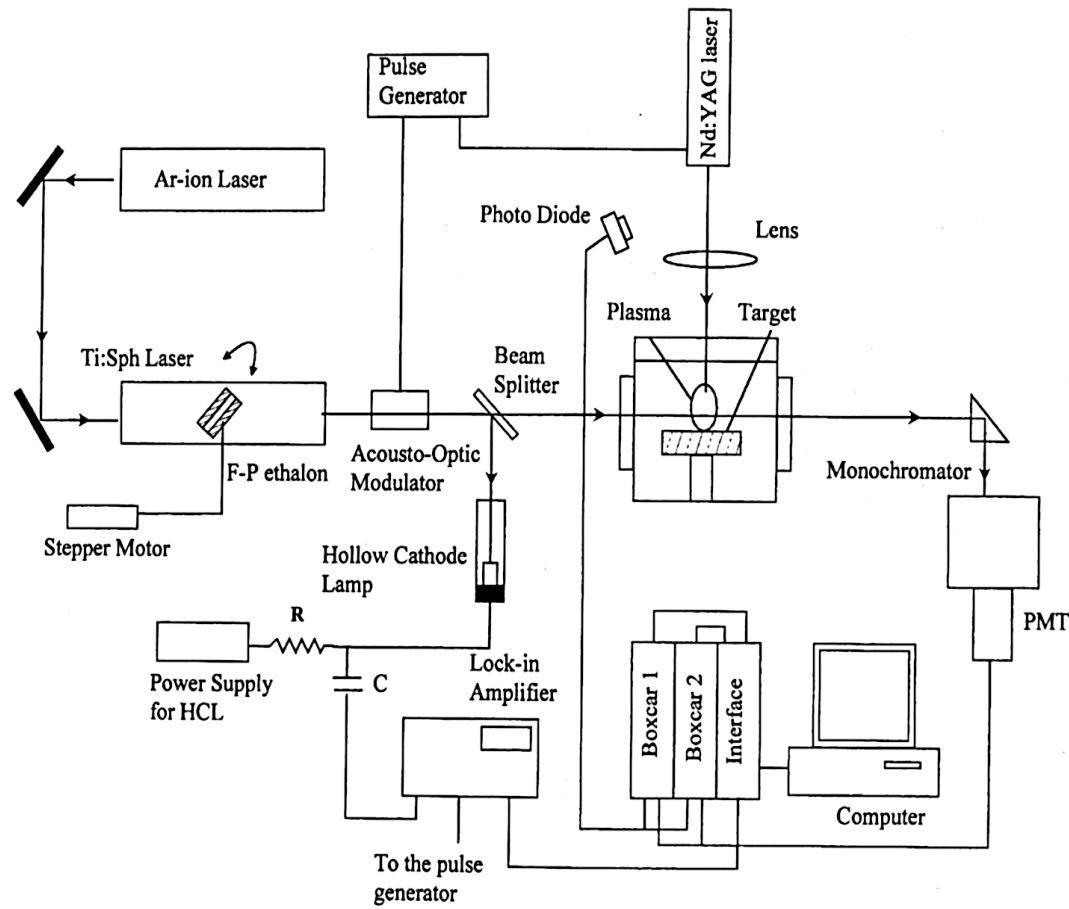


AAS s grafitovou kyvetou

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



AAS v laserové jiskře

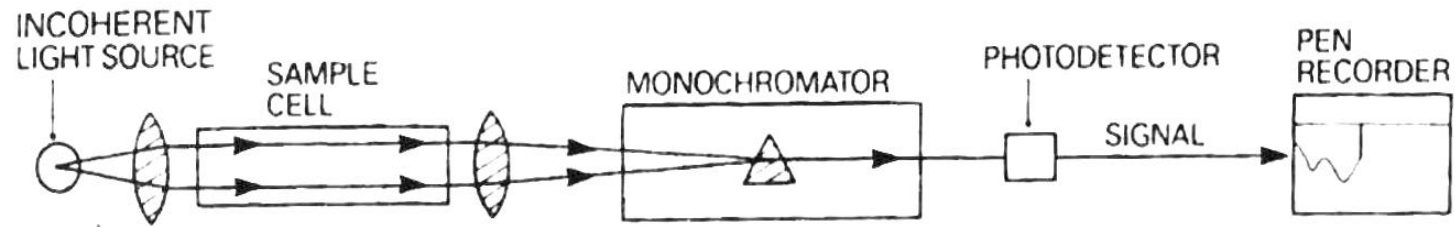


Spektrální profil absorpční čáry uranu. Vzdálenost od povrchu vzorku 5 mm, atmosféra argon 540 Pa.

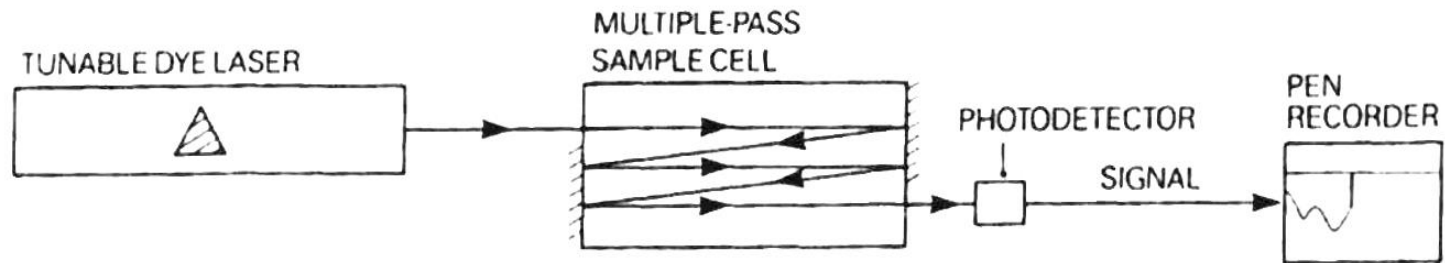
Molekulová absorpční spektroskopie

- Identifikace složení vzorku je prováděna sledováním úbytku záření po průchodu vzorkem
- Laser vyniká mimořádnou **monochromaticností 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 kyvety 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 kyvety (**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)



(b)

- (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**

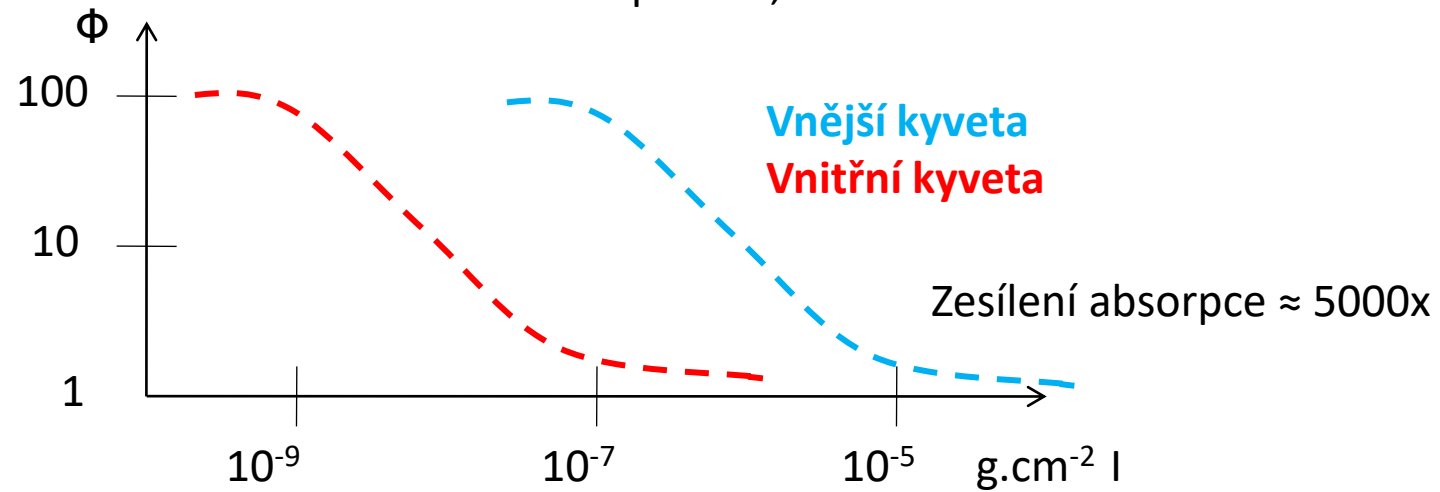
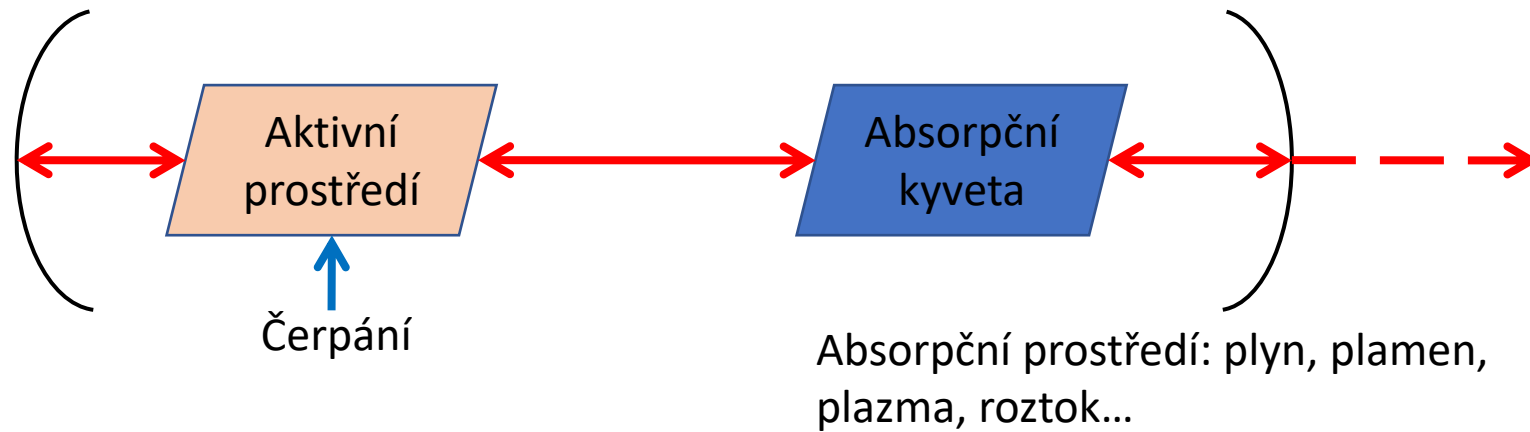
Laserové záření prochází skrz **kyvetu umístěnou uvnitř rezonátoru** opakovaně

Výstupní parametry laseru jsou výrazně ovlivněny vnitřní absorpcí

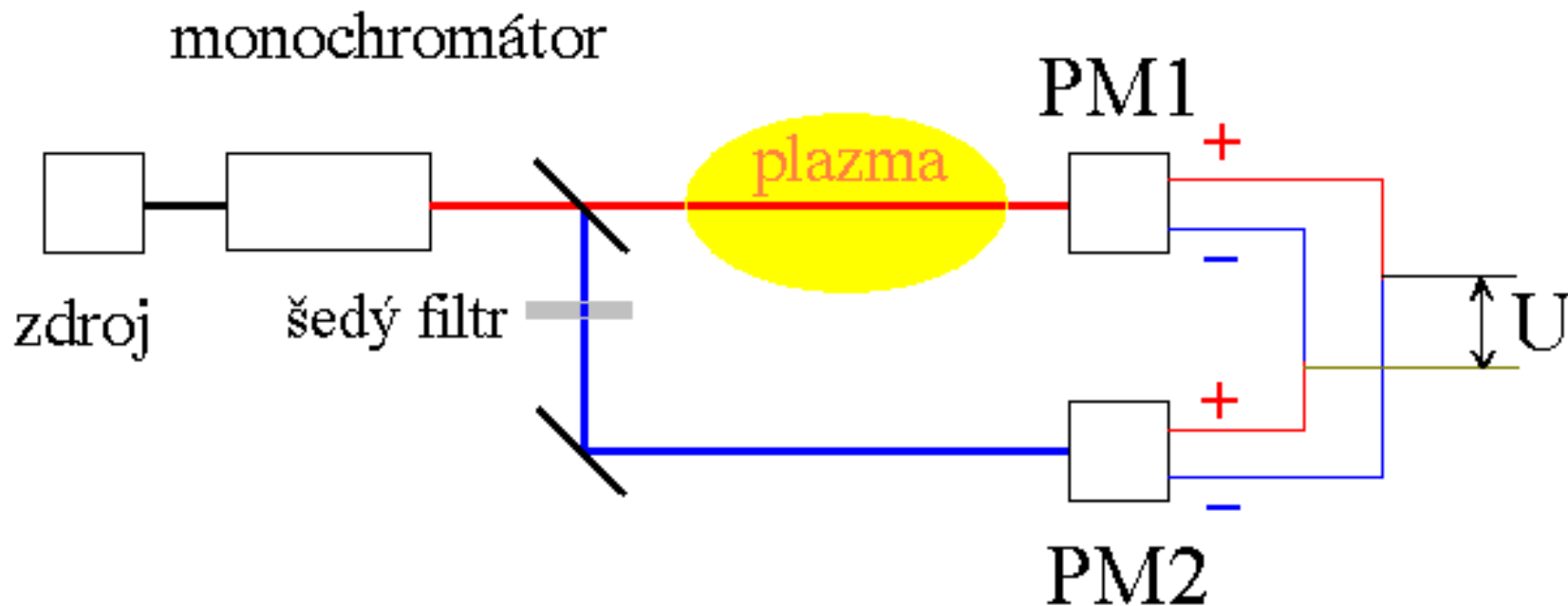
Pro svoji citlivost je metoda absorpce uvnitř rezonátoru nejlépe využitelná k detekci **nízkých koncentrací látek, zejména plynů**

Spektroskopie uvnitř rezonátoru je vhodná především pro **kvalitativní analýzu**

Absorpční spektroskopie v dutině rezonátoru

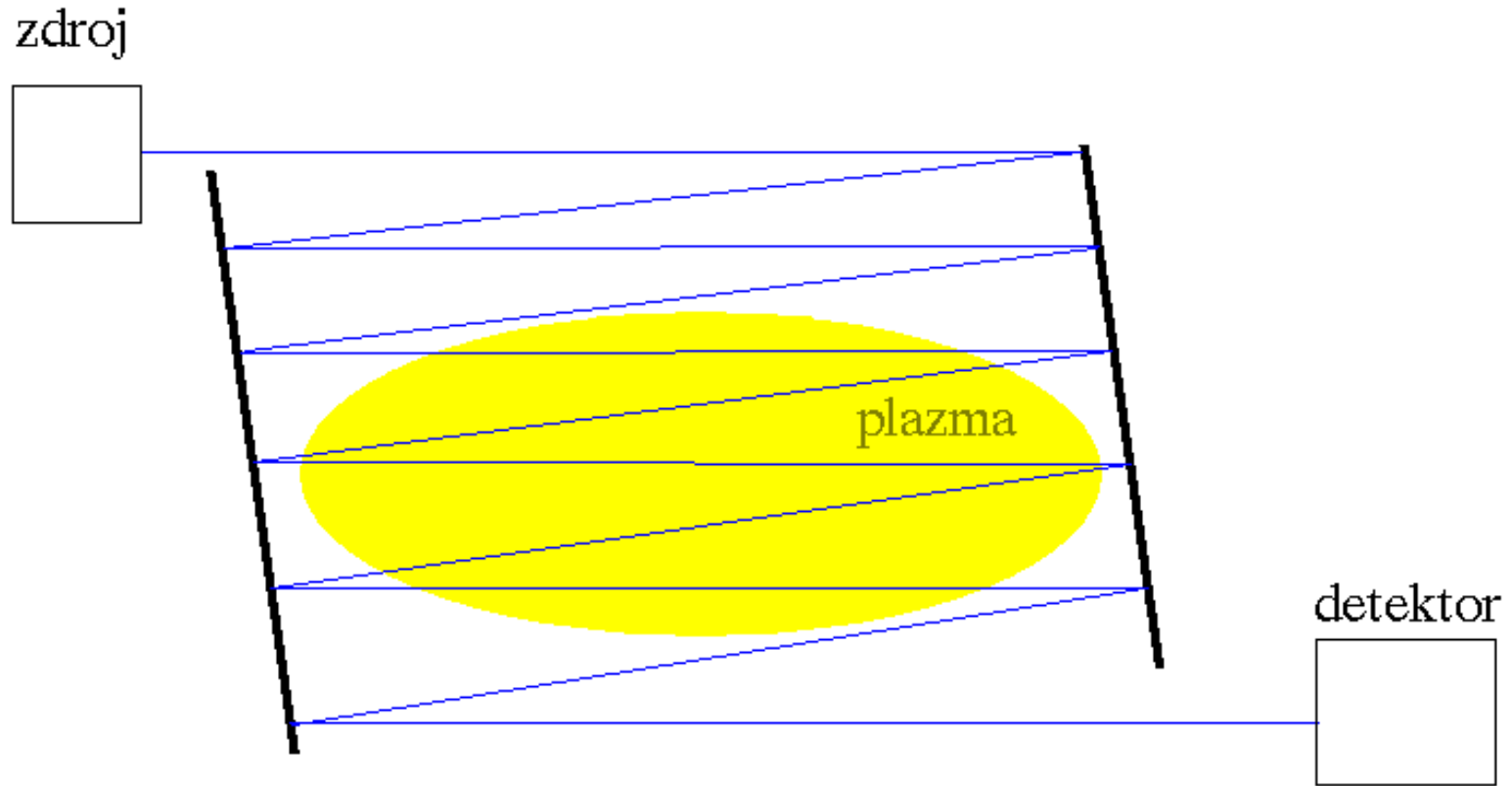


Diferenční měření



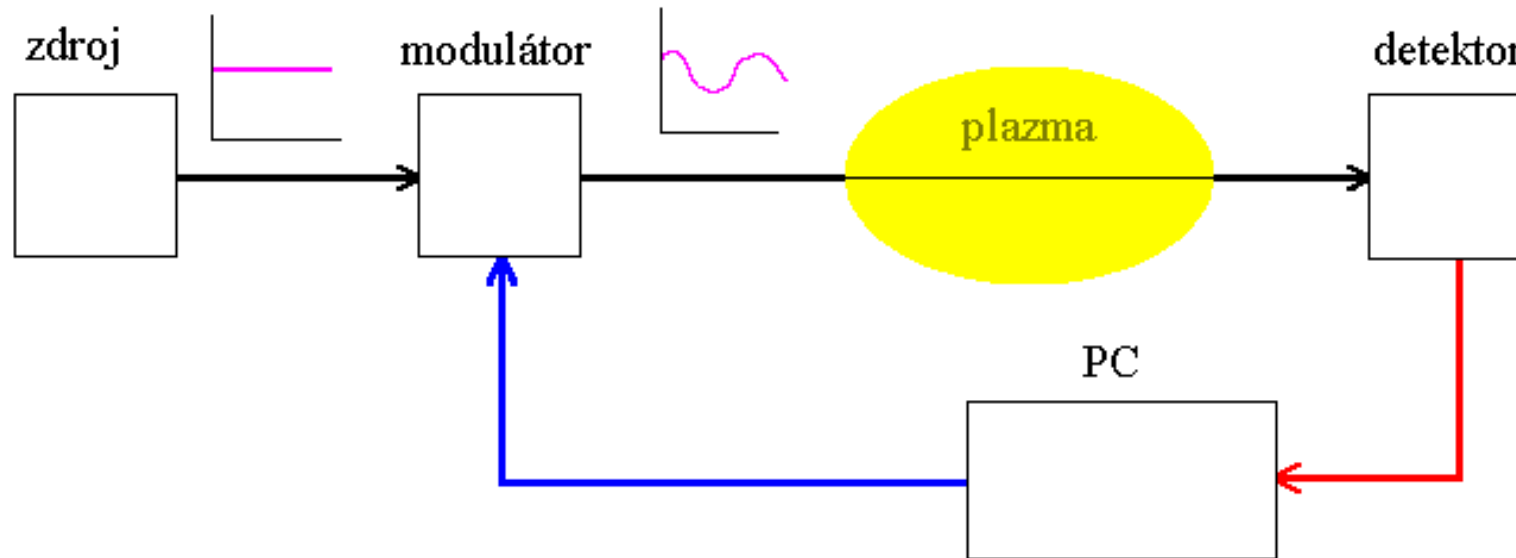
Před vlastním měřením je třeba nastavit zesílení obou fotonásobičů tak, aby bylo výsledné napětí nulové. V přítomnosti plazmatu pak zaznamenáváme diferenční napětí v řádu μV – mV .

Vícenásobný průchod světla



- základní nevýhody - ztrácíme prostorové rozlišení
- světelný svazek se rozbíhá

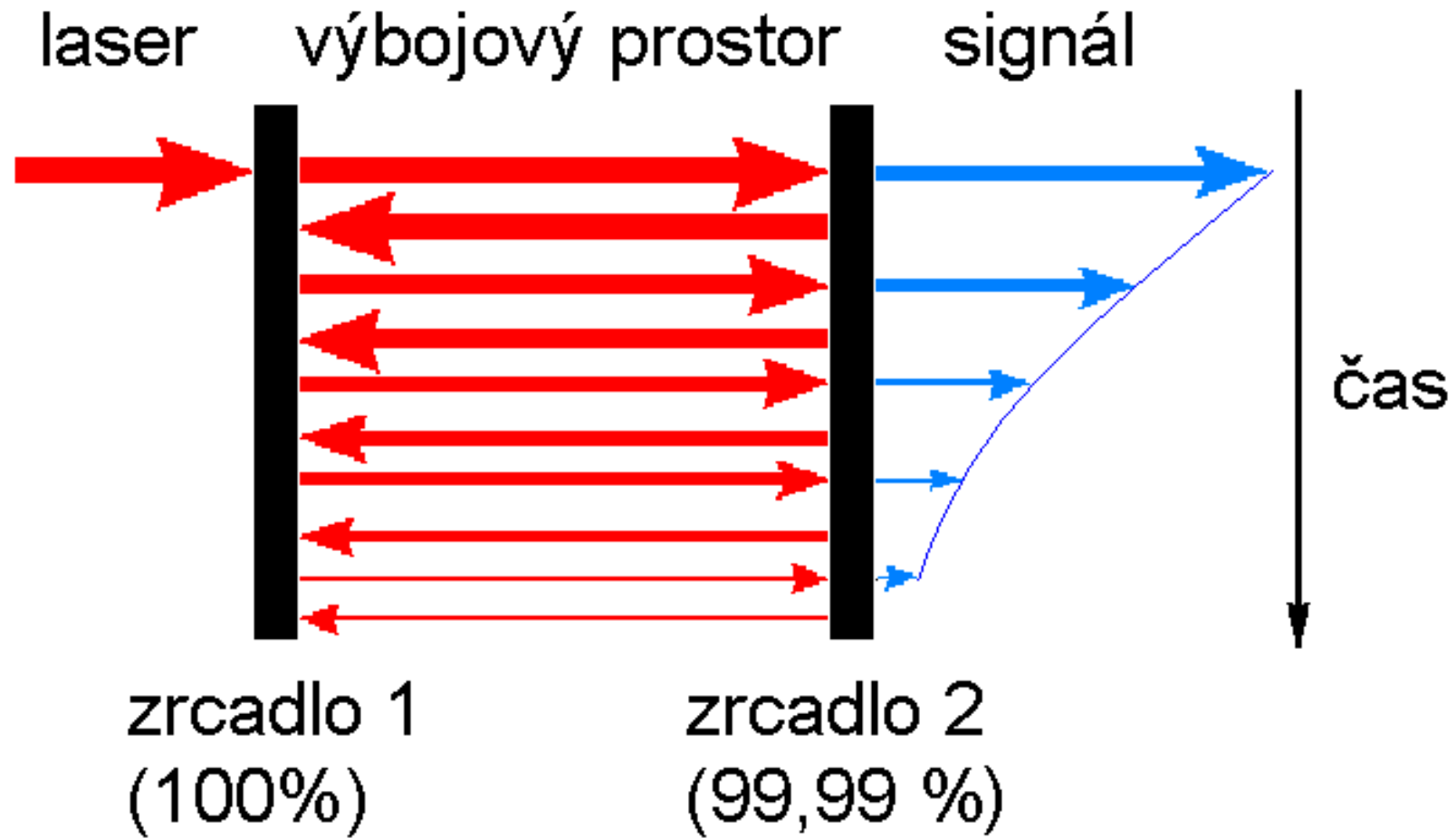
Využití Fourierovy transformace



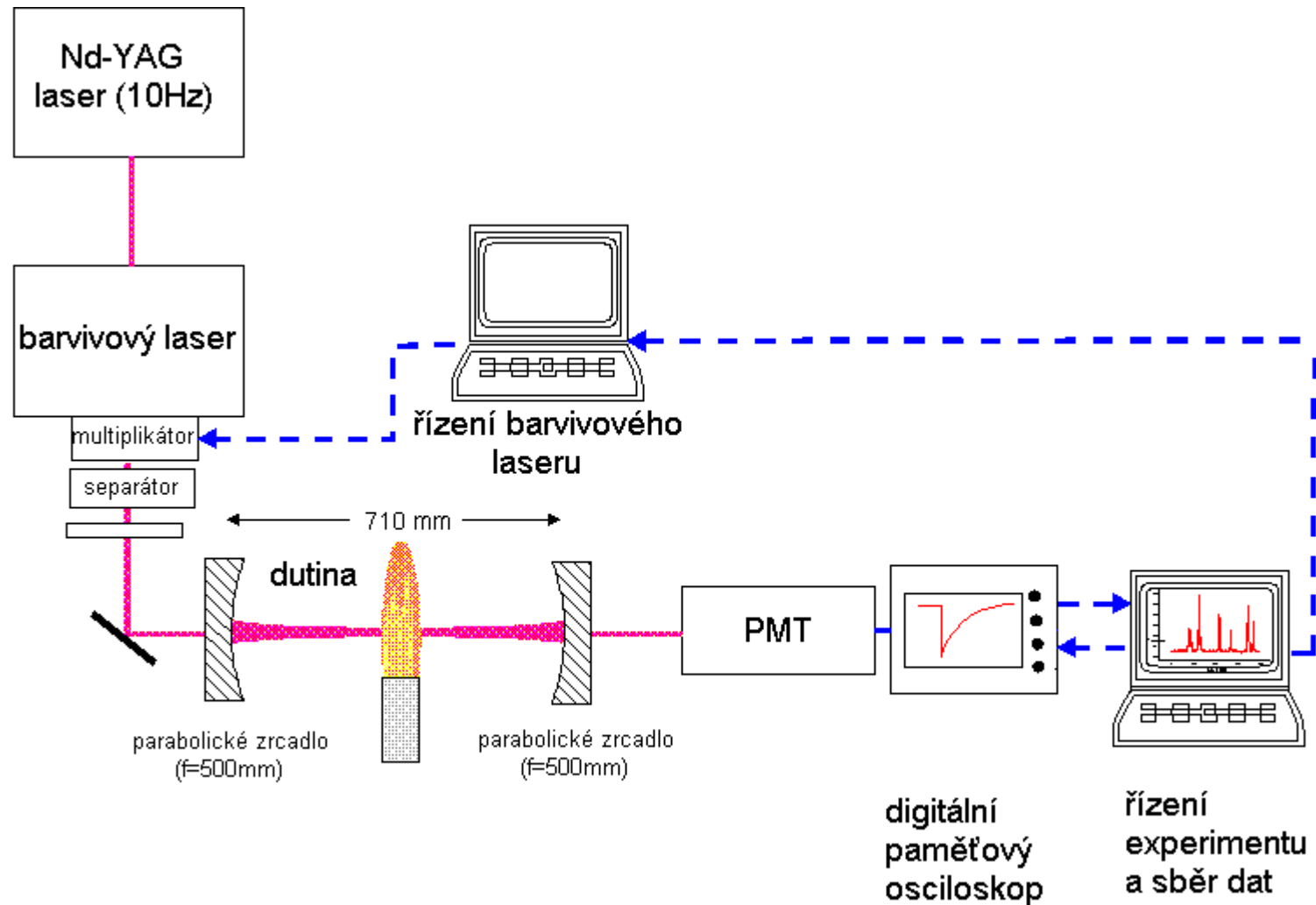
Signál z detektoru je **amplitudově modulován** výbojem.
Fourierovou transformací v PC odseparujeme signál jiných
frekvencí, než je frekvence modulační; důsledkem je omezení šumu.

Lze 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



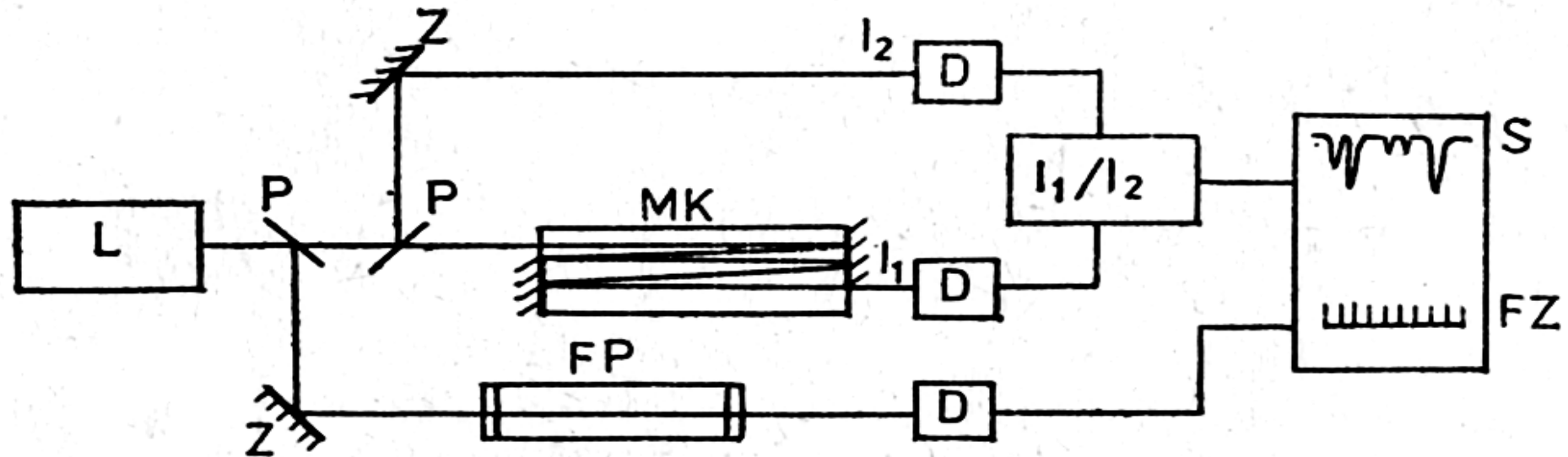
Cavity Ring Down Spektroskopie



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



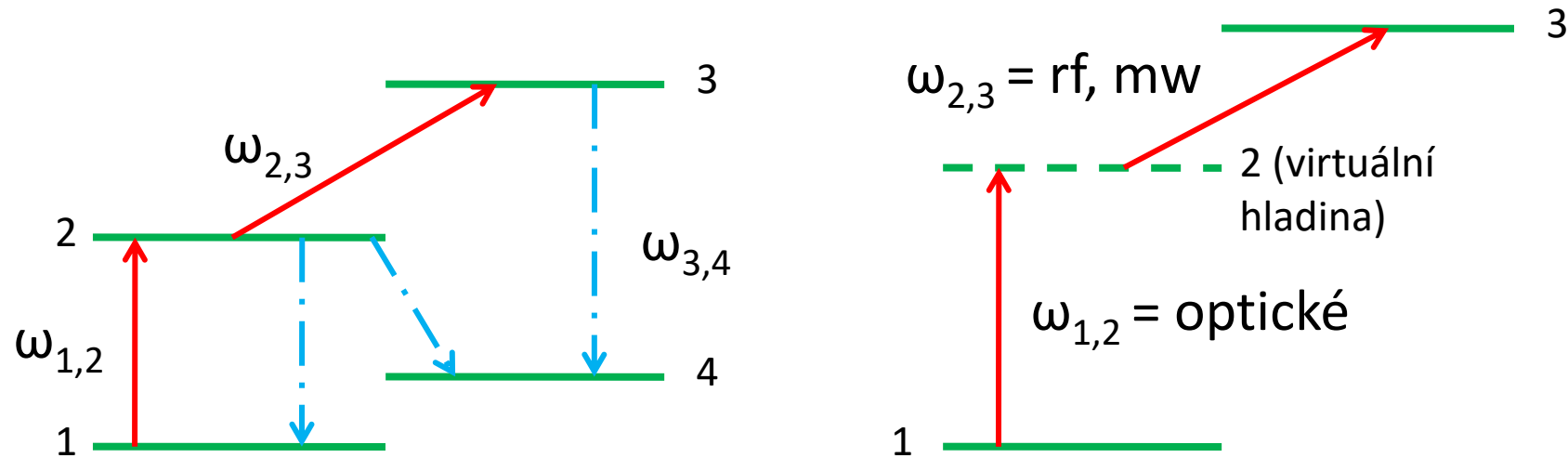
FP = Fabry Perotův etalon pro kalibraci vlnočtu ($\Delta\nu=c/(2dn)$)

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

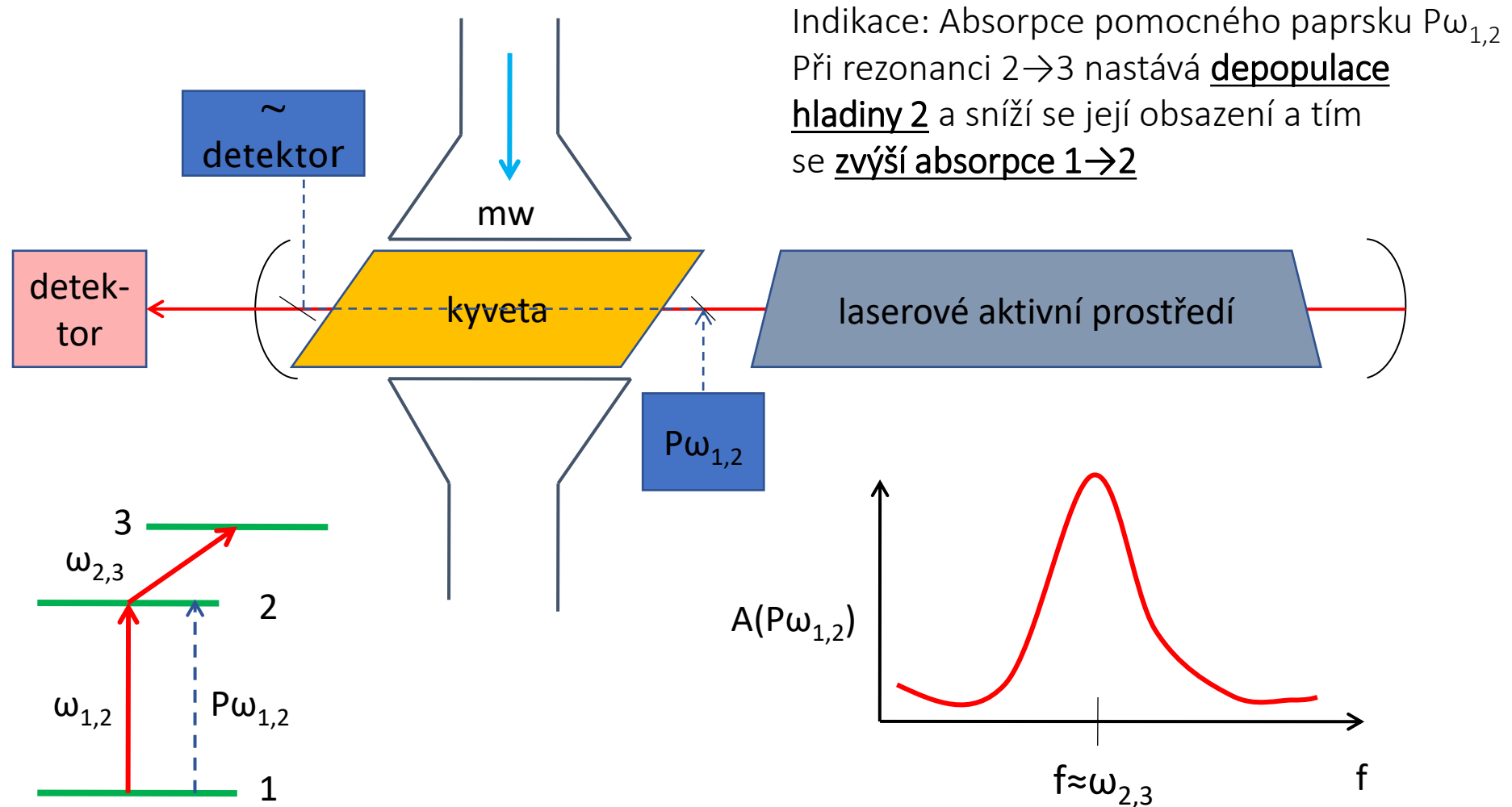


$\omega_{1,2}$ = laser s konstantní frekvencí, silná populace hladiny 2

$\omega_{2,3}$ = laděné **radiofrekvenční, mikrovlnné či optické záření**

$\omega_{3,4}$ = **fluorescenční záření indikující rezonanci**

Opticko-mikrovlnná dvojí rezonance



Přeladování absorpčních hladin

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

$$\Delta E = -\mu_B g m$$

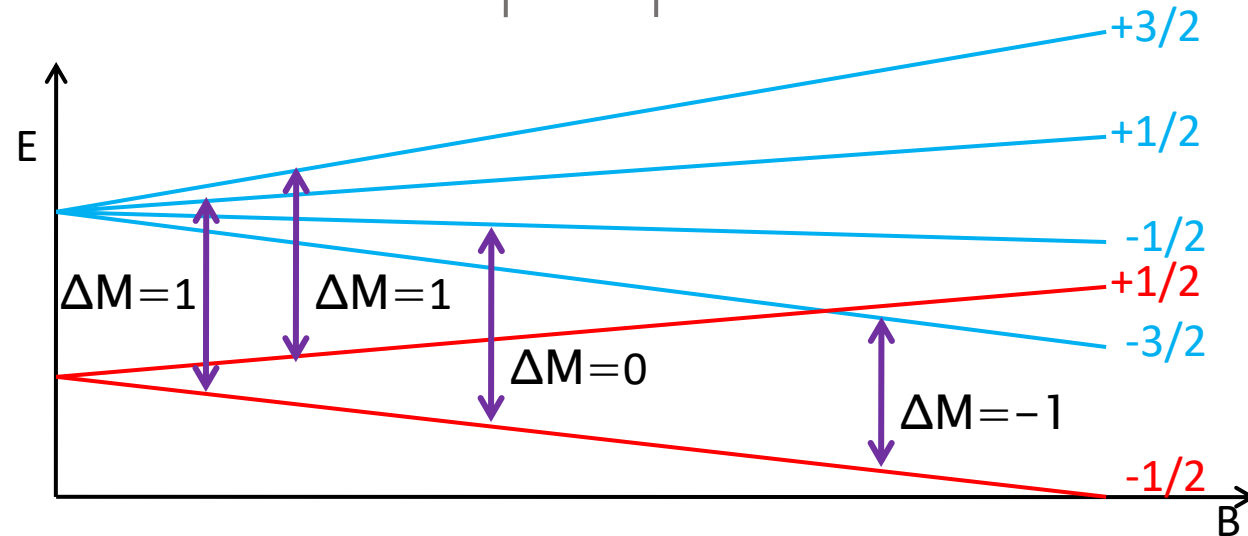
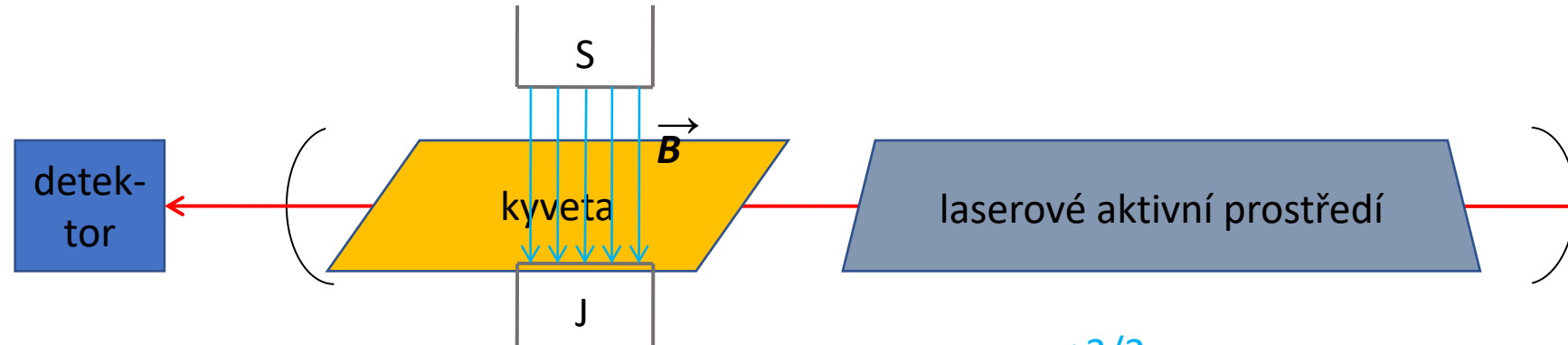
kde g =Landého faktor; μ_B =Bohrův magneton; B = magnetická indukce;
 m =magnetické kvantové číslo.

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, CO₂, N₂O, H₂O, D₂O, HCN

Přeladování absorpčních hladin



Nelineární spektroskopické metody

- Metody založené na současné absorpci více fotonů částic vzorku
- Při současné absorpci více fotonů částic **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 spektroskopické metody

Non-linear absorption

I large

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

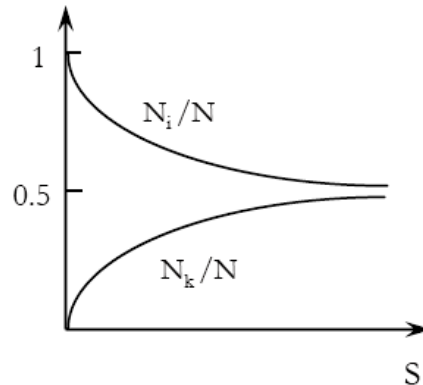
$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_k}{dt} = -B_{ik}\rho(\omega_0)N_i + B_{ki}\rho(\omega_0)N_k + A_{ki}N_k$$

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

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.:
 - Spektroskopie Lambova zářezu (Lamb-dip spektrometry)
 - 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

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

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

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

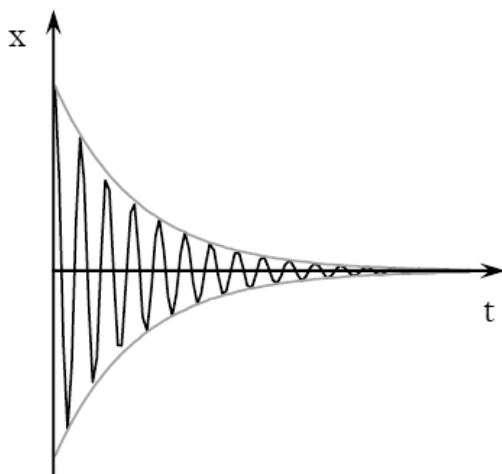
Spectrum by Fourier transformation:

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

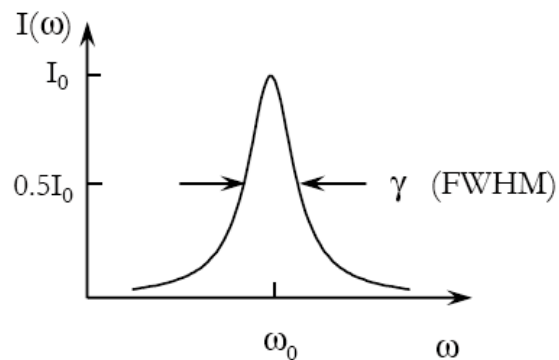
When $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$

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

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



\mathcal{F}
 \Rightarrow



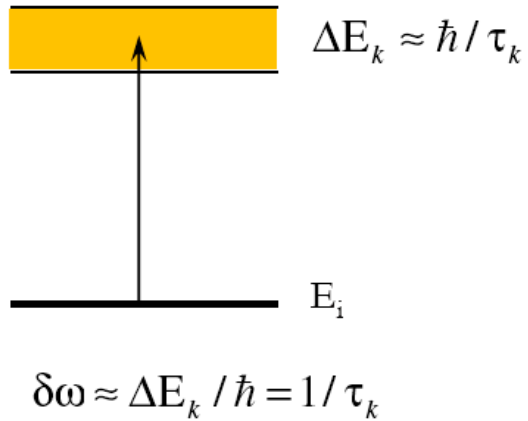
Heisenbergův princip neurčitosti

The natural line-width can be obtained also by applying

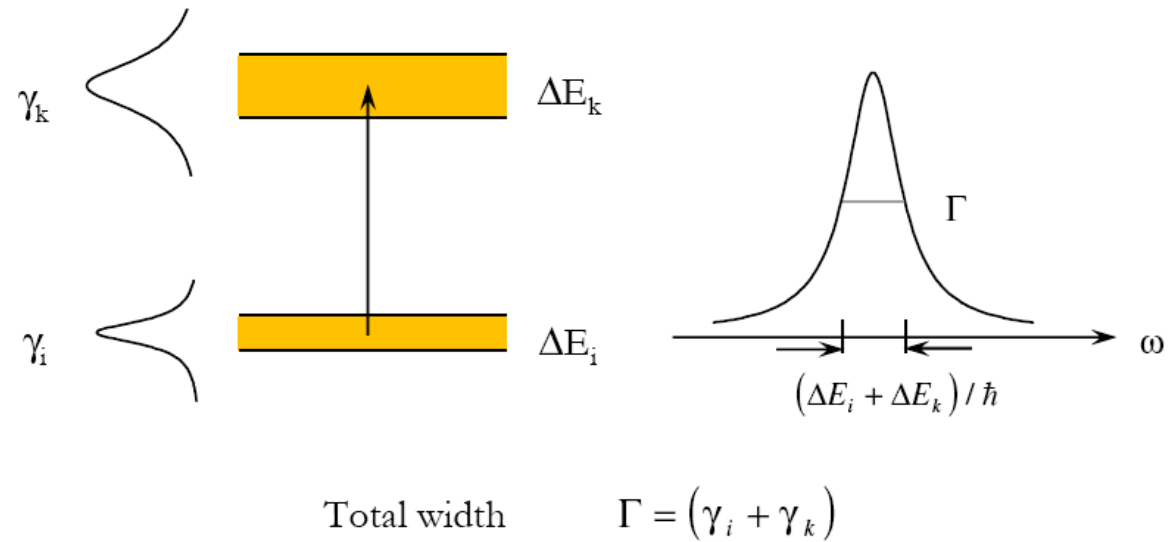
Heisenberg uncertainty principle:

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

Excited state life-time: τ_k



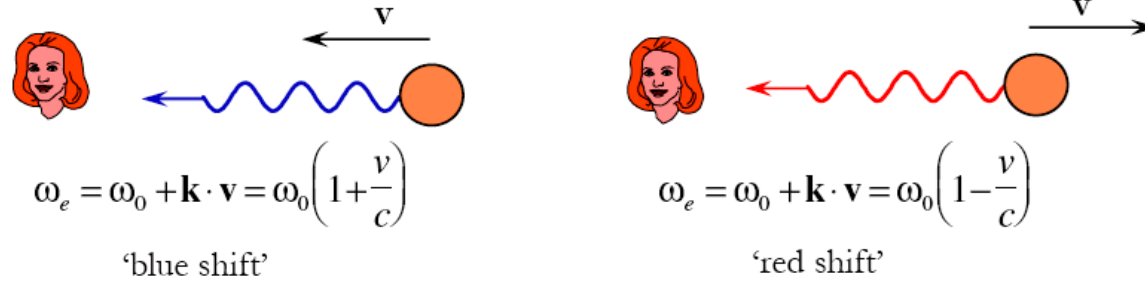
If both levels of the transition have finite life-time:



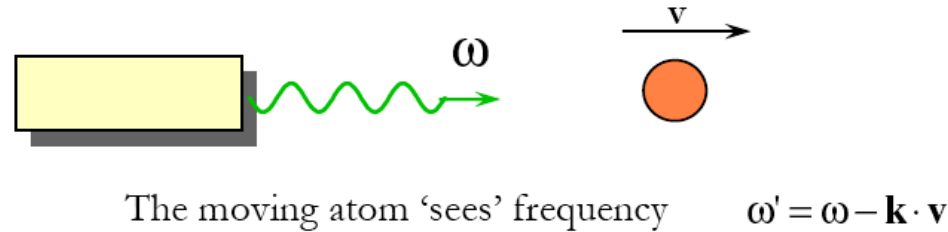
Dopplerovo rozšíření

Doppler broadening

Emission



Absorption

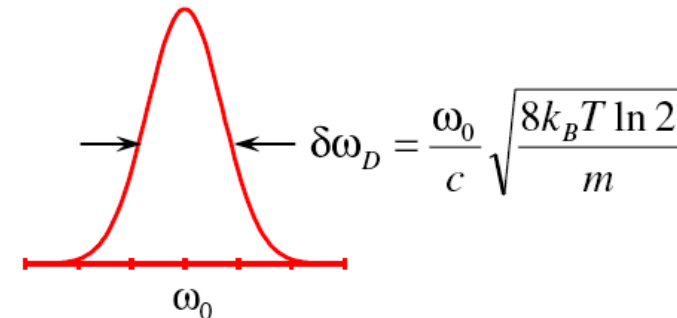


- ✓ In thermal equilibrium the velocity distribution is Gaussian (Maxwell-Boltzmann)
- ✓ Sum over all atoms weighing the sum with the velocity distribution

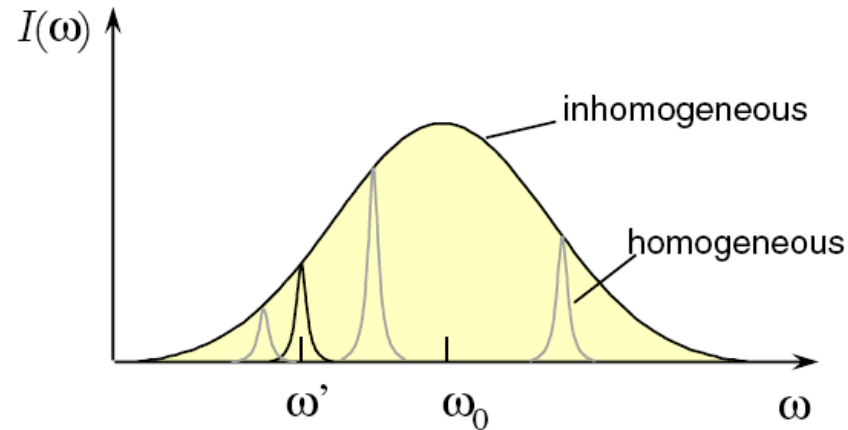
Emission line of gas atoms

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

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



Homogenní a nehomogenní rozšíření



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

Typically for atoms:

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

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

homogeneous

- all atoms behave identically

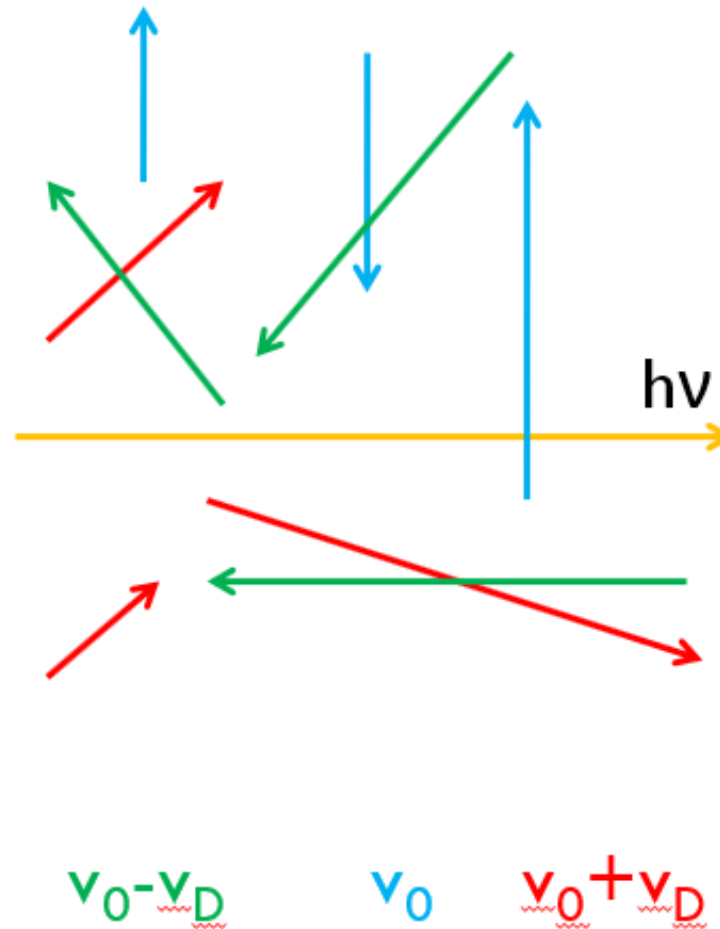
inhomogeneous

- 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

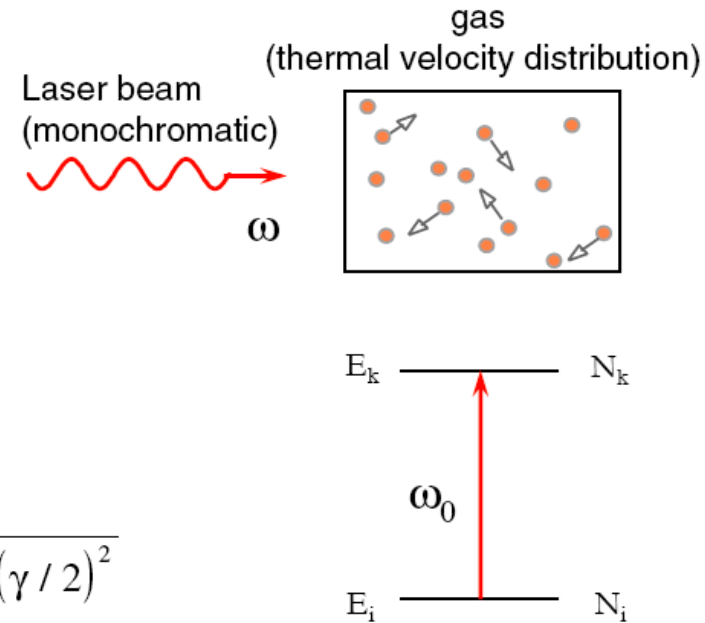
Saturation of absorption of an inhomogeneous line profile

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

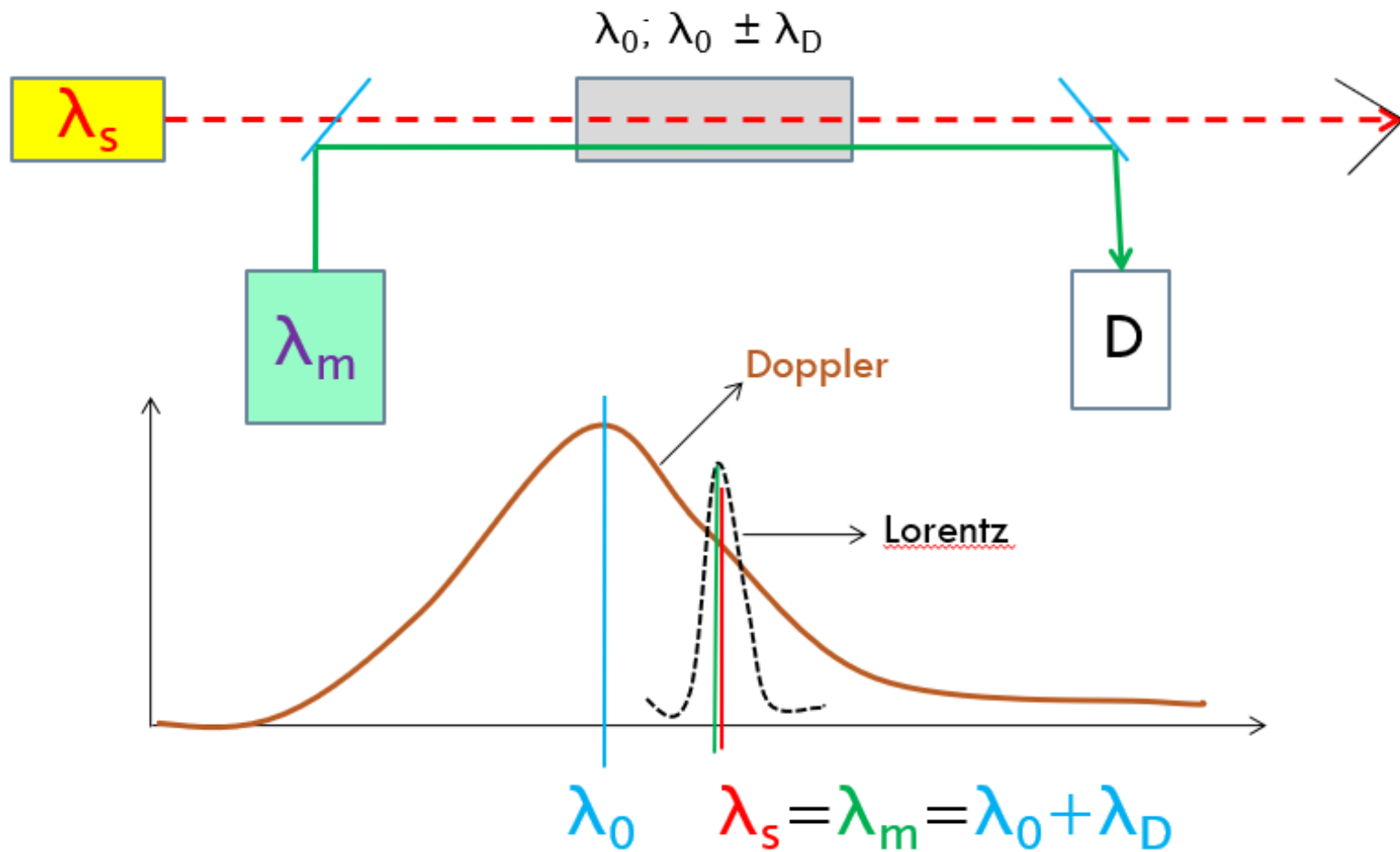


$$\Delta N(\mathbf{v}) = \Delta N_0(\mathbf{v}) \left[1 - \frac{S_0 (\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})^2 + (\gamma_s/2)^2} \right]$$

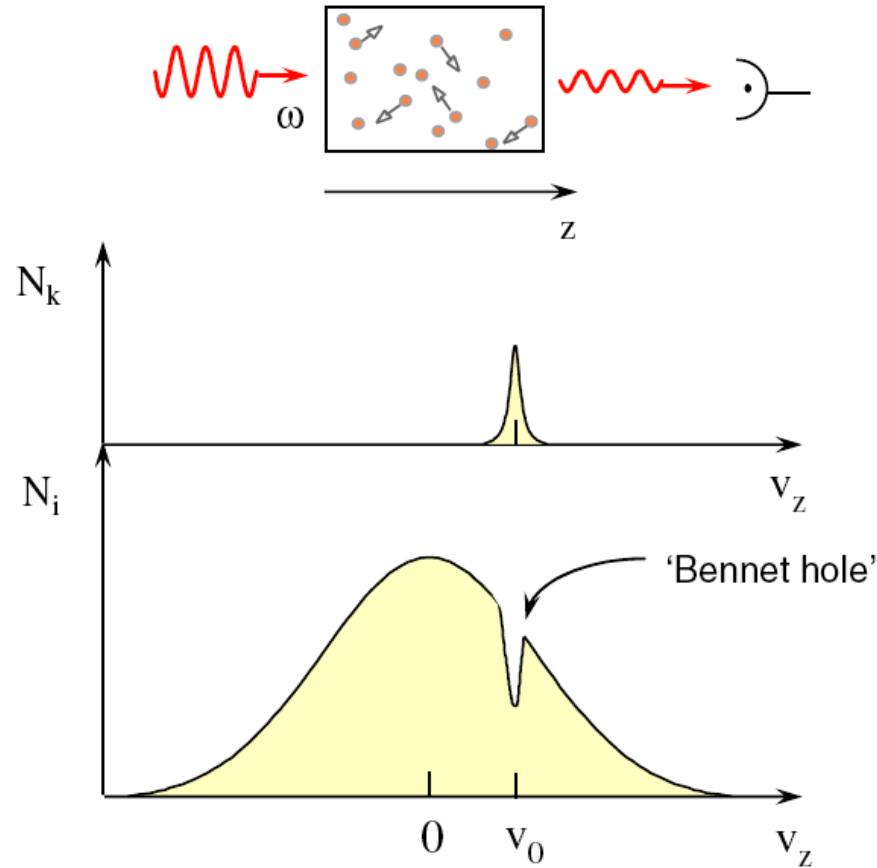
$$\gamma_s = \gamma \sqrt{1 + S_0}$$

$$S_0 = I/I_s = \text{saturation parameter}$$

Saturační i sondovací paprsek rovnoběžné



Bennetův (Lambův) zářez



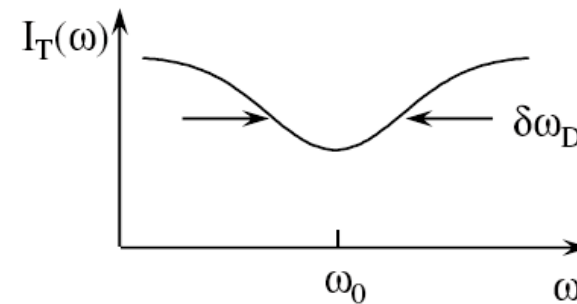
Resonance condition: $\omega - kv_0 = \omega_0 \Rightarrow v_0 = \frac{\omega - \omega_0}{k}$

Laser frequency ω tuned \Rightarrow

Sum over all atoms:

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

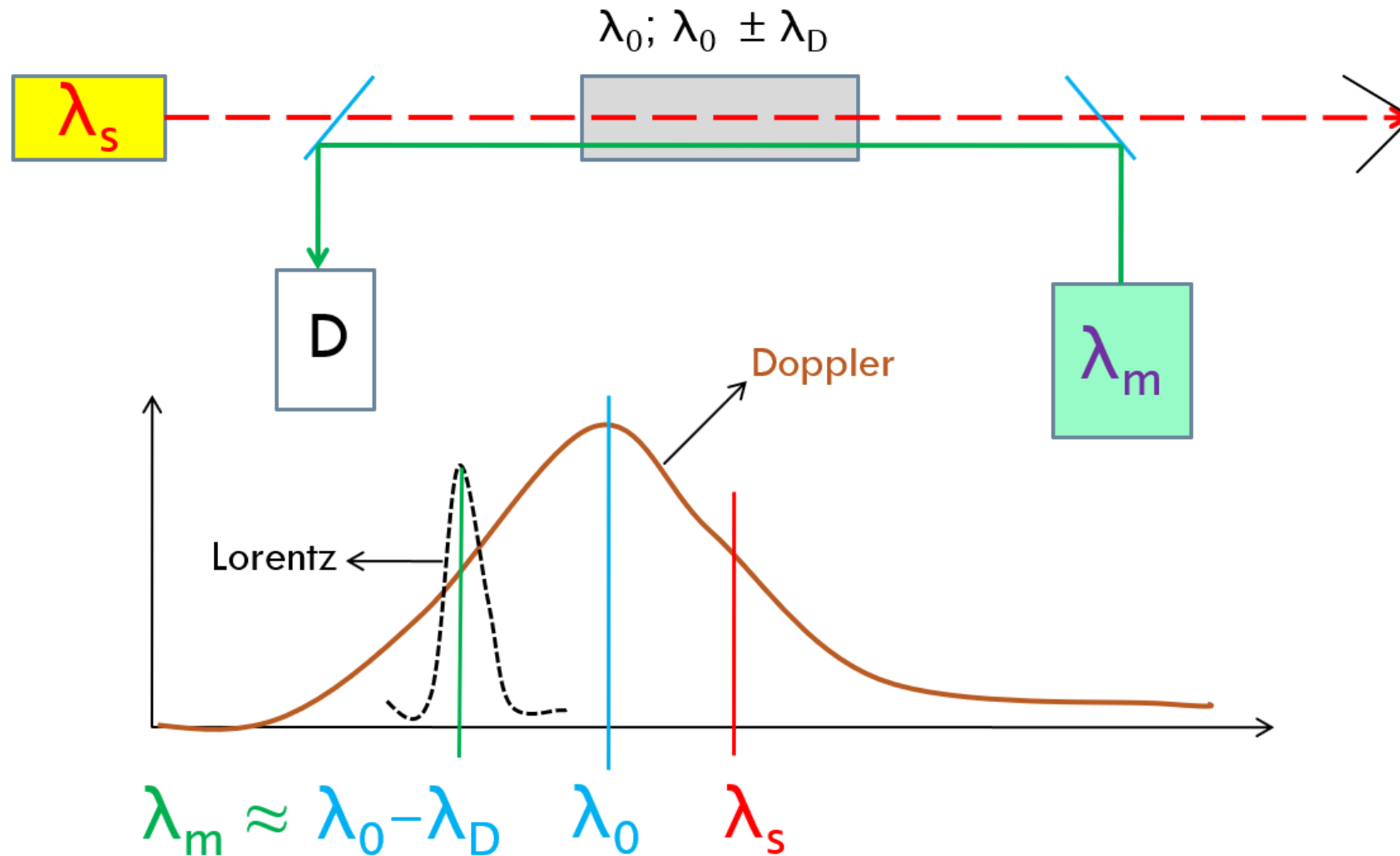
$$\alpha_s(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega_0)}{\sqrt{1 + S_0}} e^{-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta\omega_D}\right)^2}$$



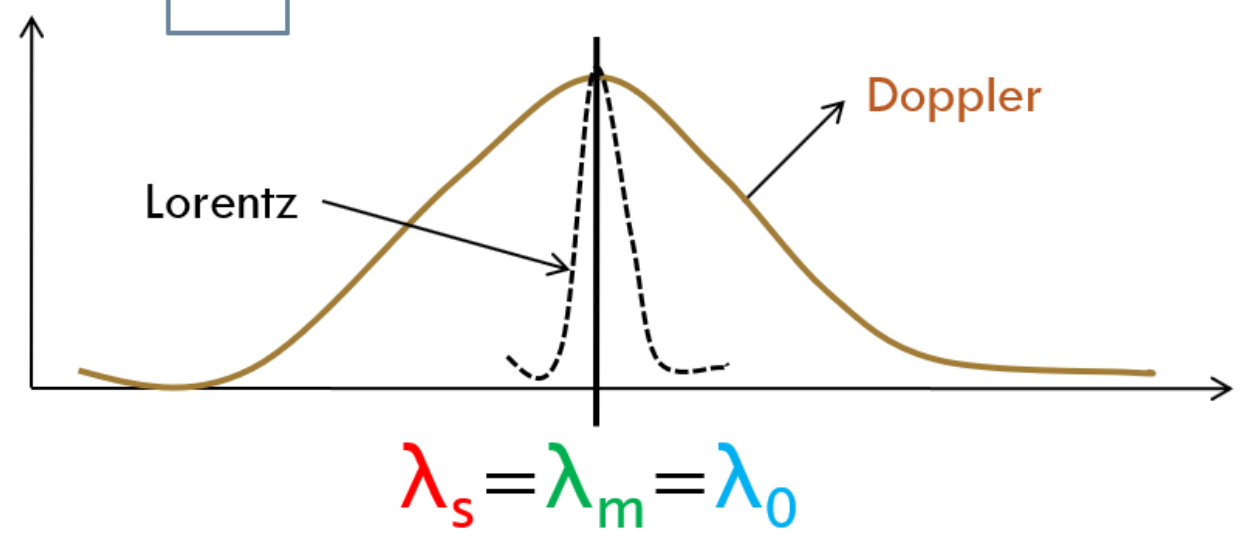
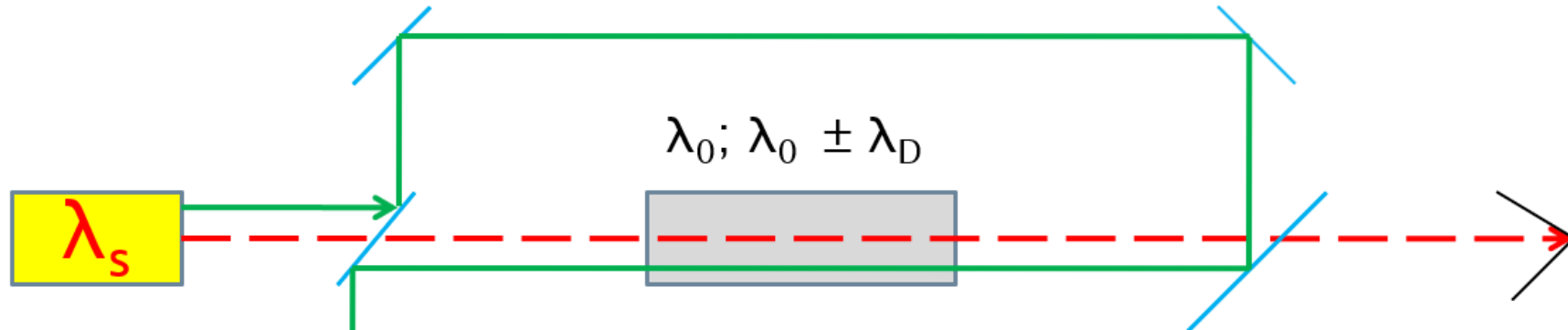
Inhomogeneous linewidth

'Doppler-limited' spectroscopy

Saturační a sondovací paprsek protiběžné

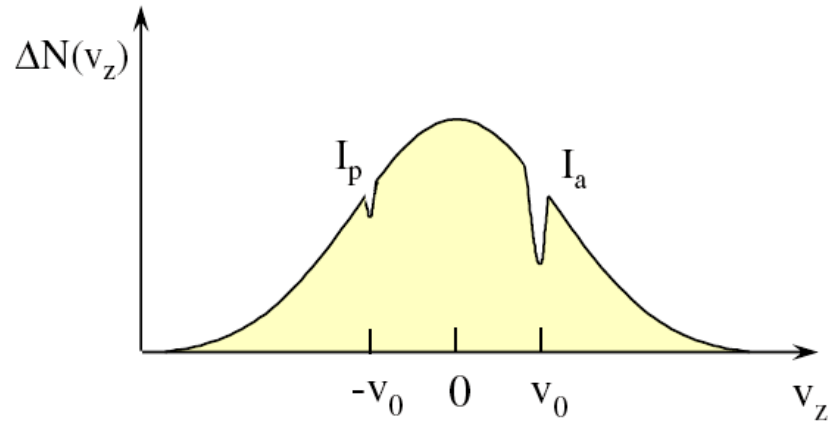
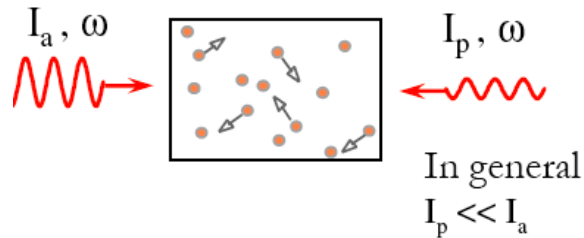


Řešení



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

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

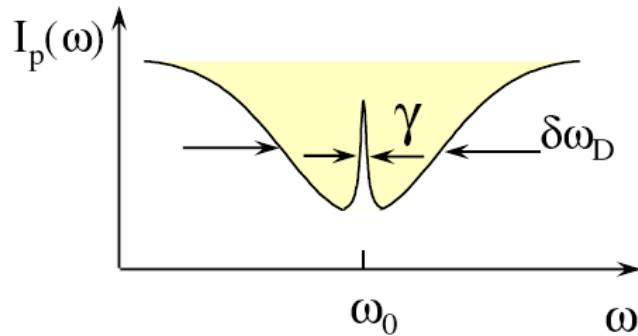
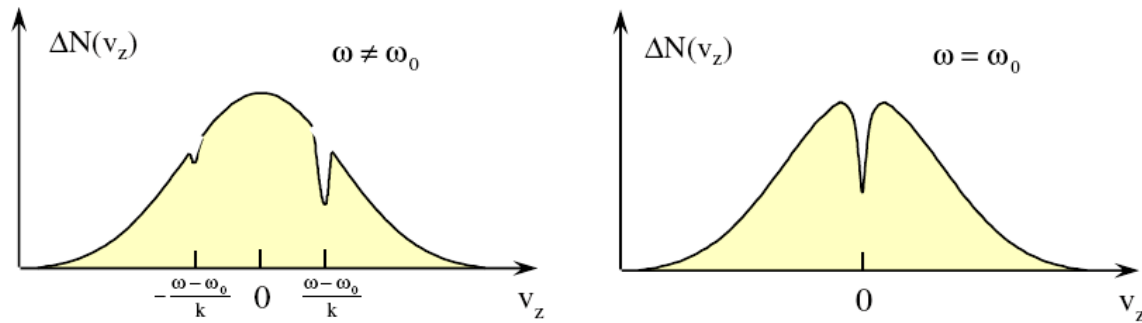
The absorption of the probe beam (I_p) as a function of ω :

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

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

Bez Dopplerovské spektroskopie

What happens when ω 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

Experimentální uspořádání

Výsledky experimentu:

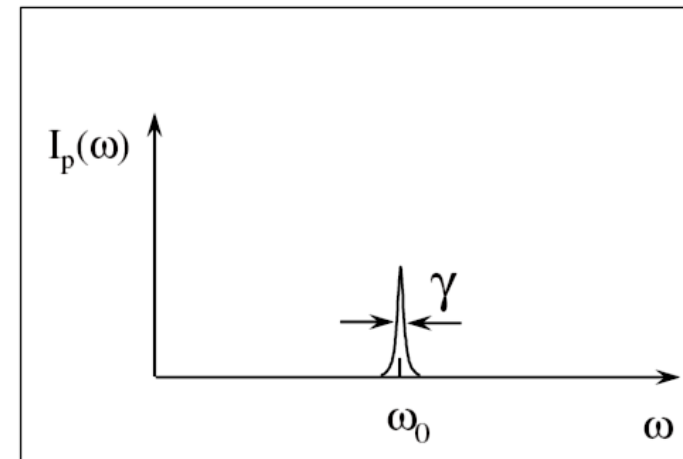
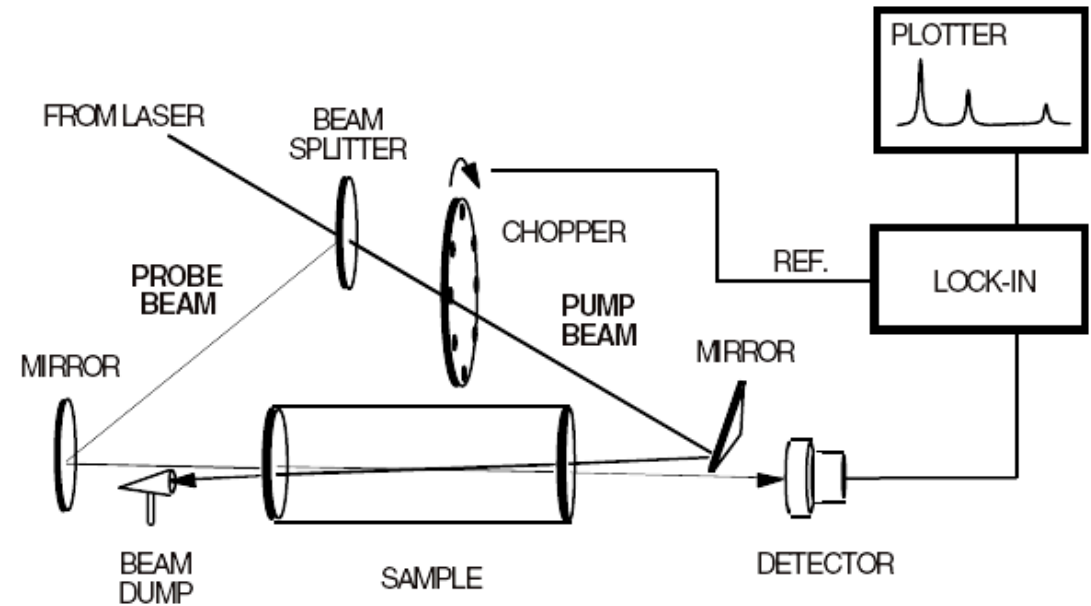
Na(g), $p=40\mu\text{Pa}$, $t=110^\circ\text{C}$, $\lambda=589\text{ nm}$

Doppler. rozšíření: $\Delta\lambda_{\text{DOP}} \cong 1,7\text{ pm}$ (1500 MHz)

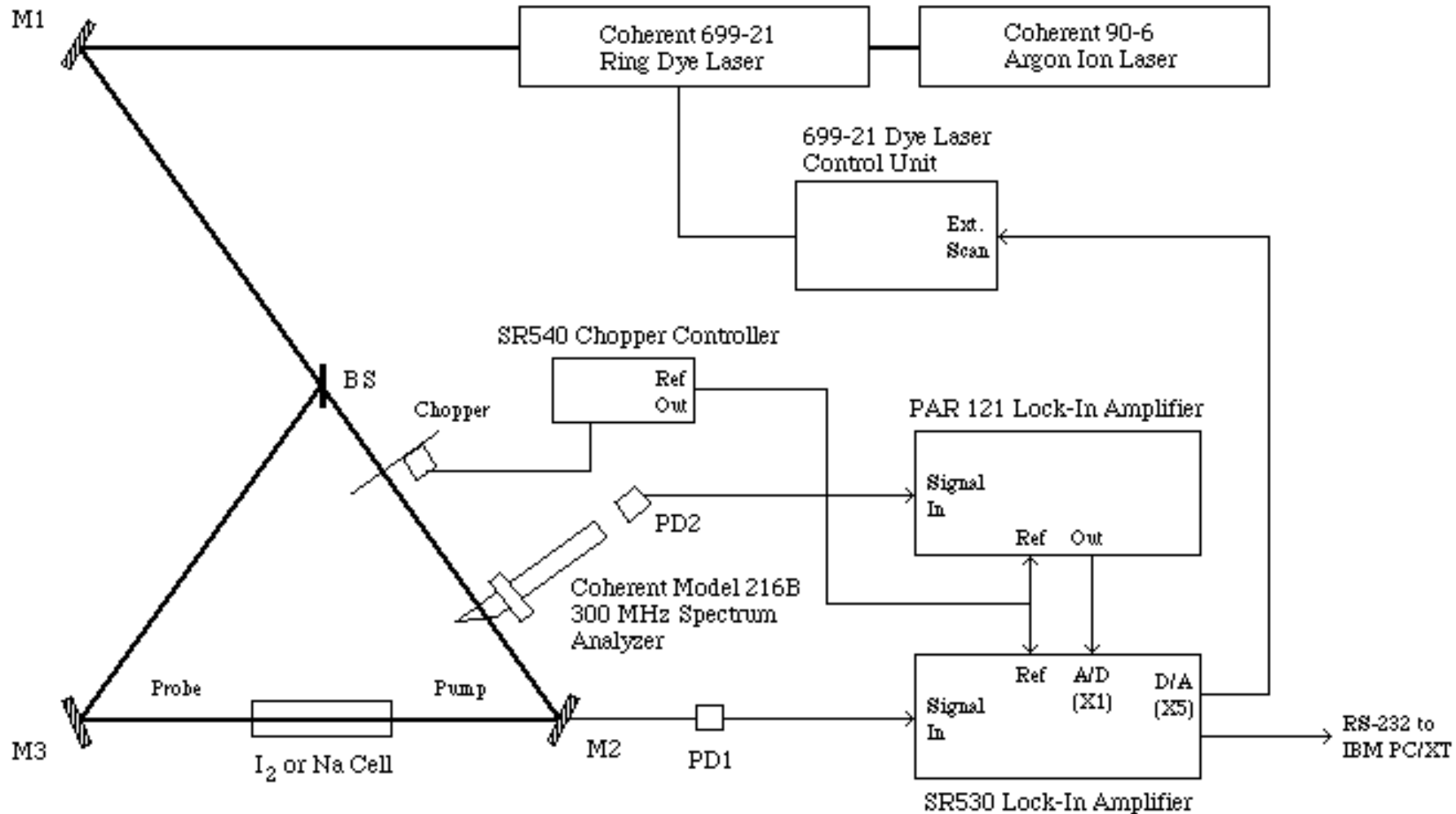
laser: $\Delta\lambda_{\text{LAS}} \cong 0,008\text{ pm}$ (7 MHz)

Bez Doppler spektr.: $\Delta\lambda_{\text{EXP}} \cong 0,068\text{ pm}$ (40 MHz)

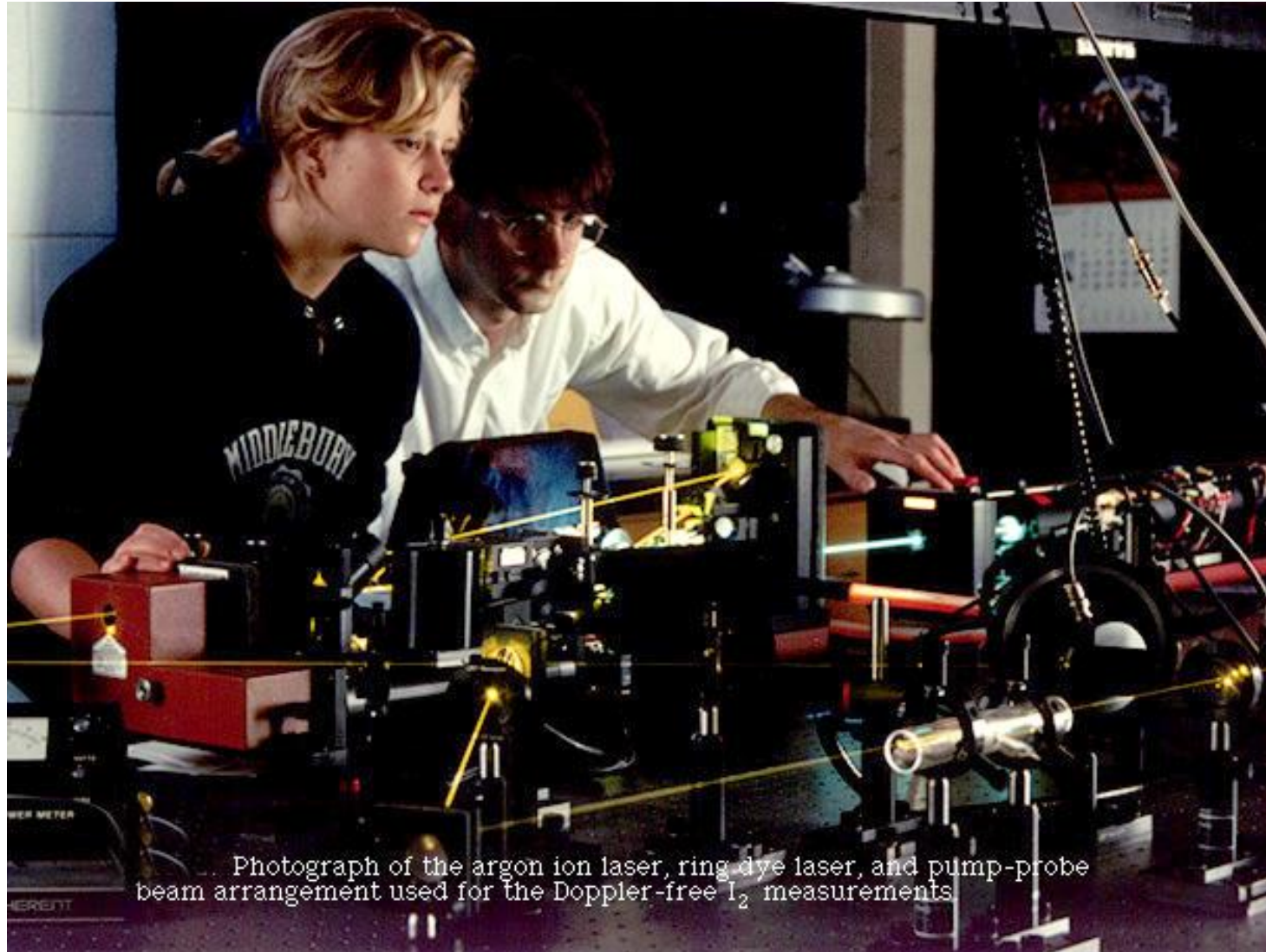
Teoretická šířka: $\Delta\lambda_{\text{NAT}} \cong 0,01\text{ pm}$ ($\approx \tau=16\text{ ns}$)



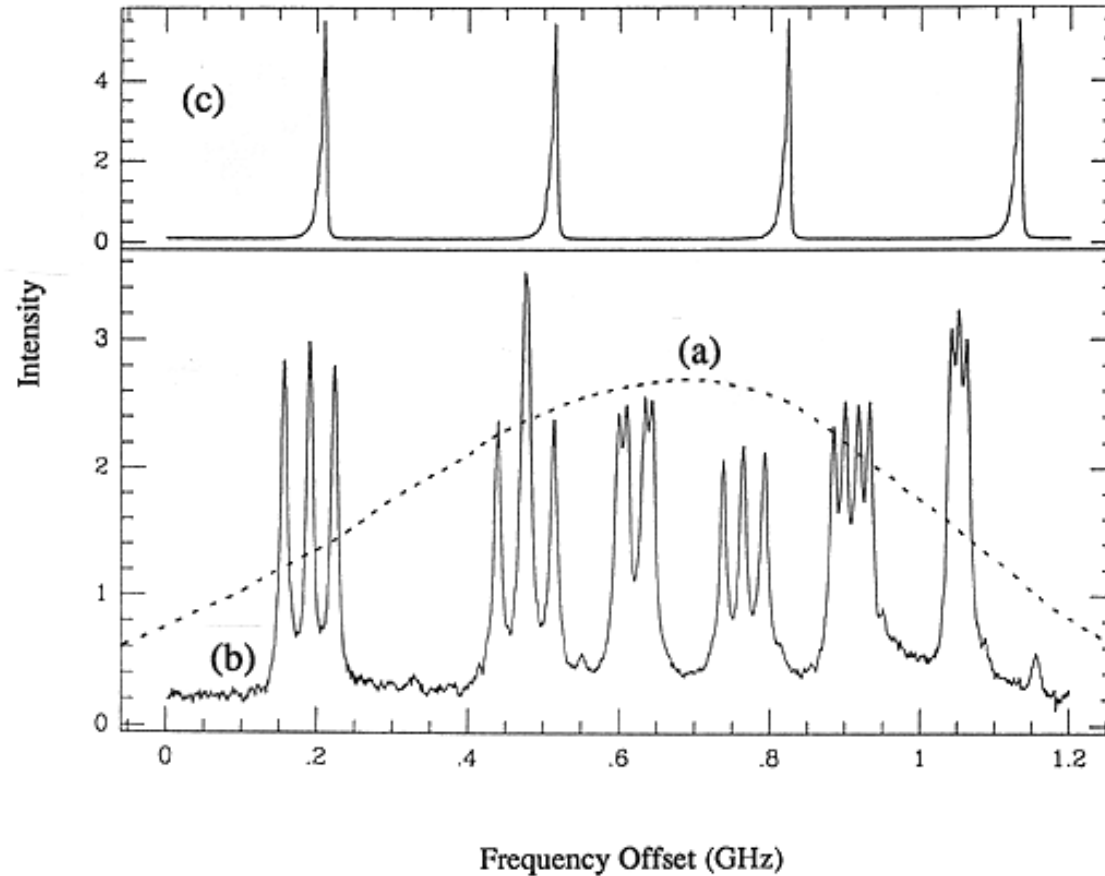
Apparatus for Doppler-free saturated absorption spectroscopy of I_2 and Na



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

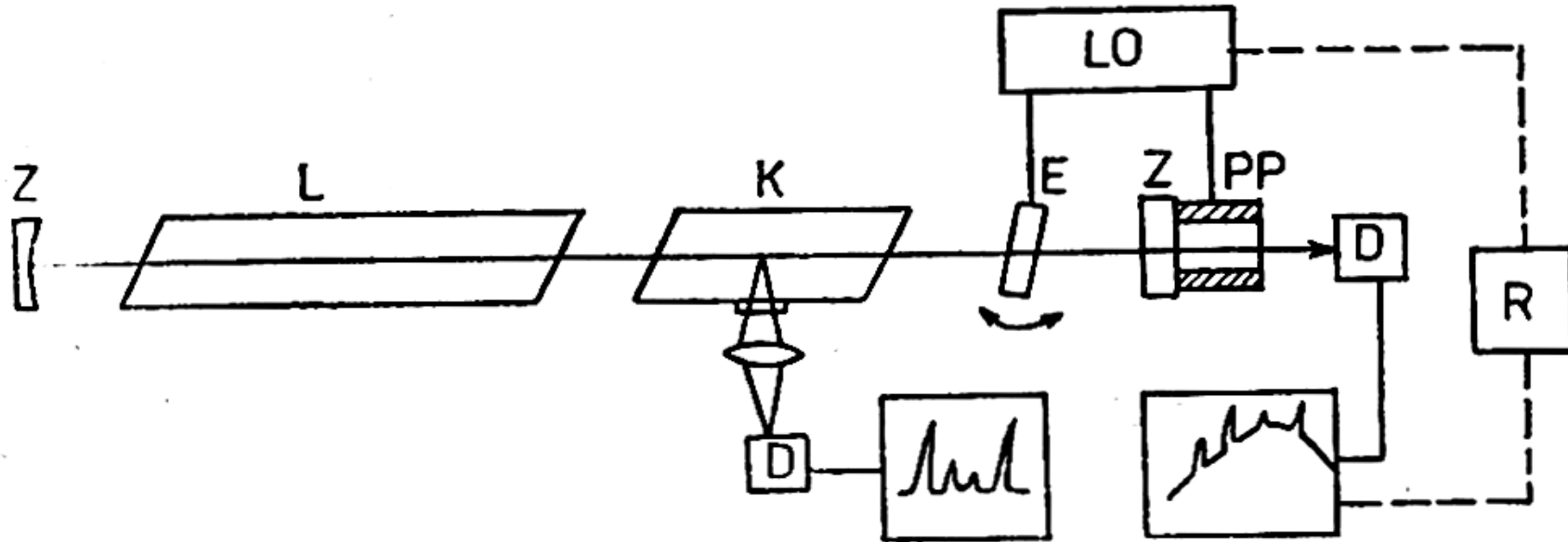


Absorpční spektrum jodu



- (a) Ordinary, **Doppler broadened**, (dashed line) and (b) **Doppler-free** (solid line)
(b) absorption spectra of the 5682 Å, P(117), 21-1, X → B transition of $^{127}\text{I}_2$.
(c) 300 MHz interferometer transmission peaks for frequency calibration of laser scan.

Stabilizace laserů



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

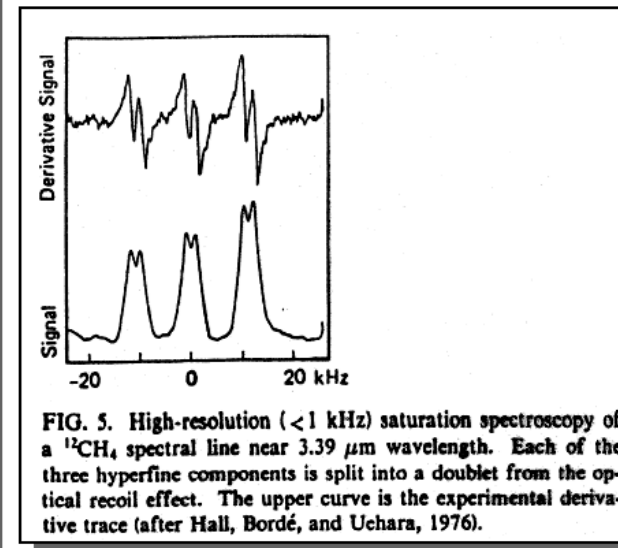
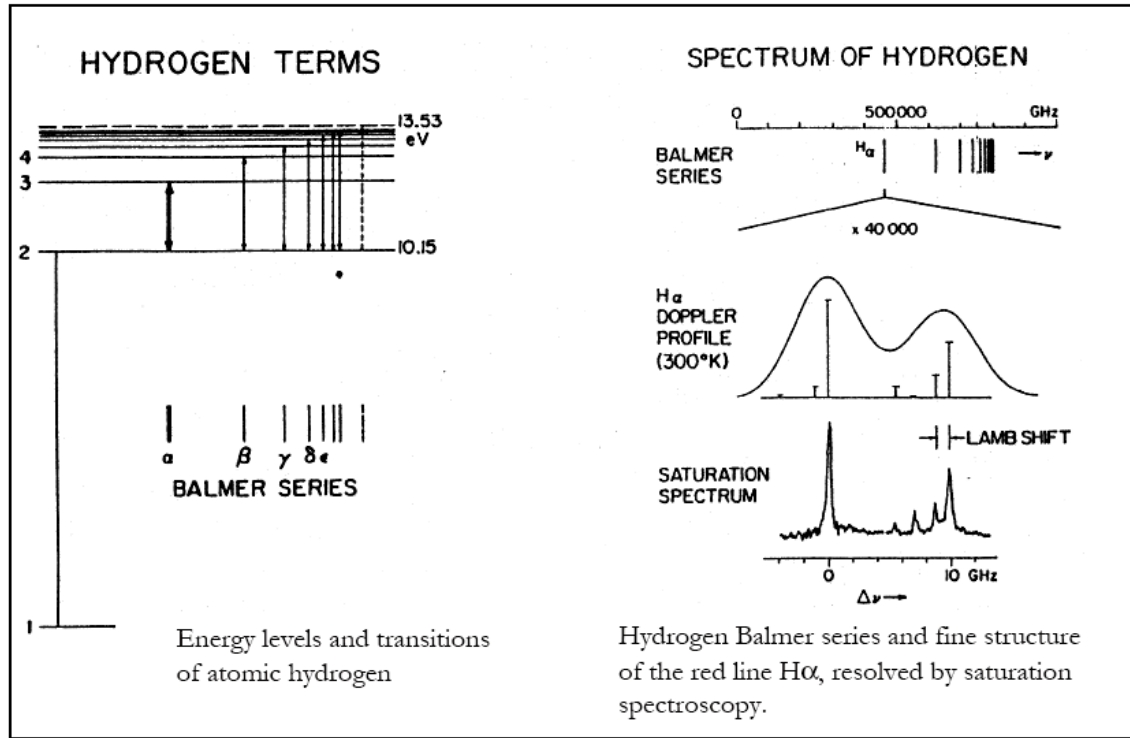
Příklad: He-Ne laser 3390 nm, kyveta metan, stabilizace $\pm 0,5$ Hz.

Subdopplerovská spektroskopie - souhrn

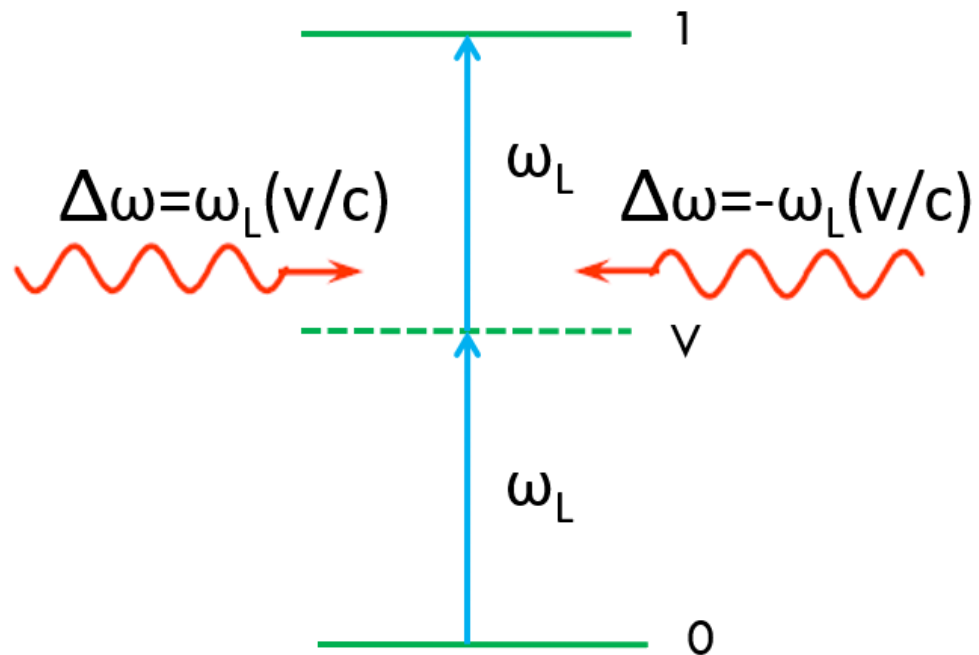
- Je-li frekvence intenzivního laserového svazku naladěna v profilu absorpční čáry **mimo** její střed, vytvoří se **zářez do absorpční čáry** znamenající pokles koeficientu absorpce (nelineární efekt)
- Při experimentu je svazek laserového záření **rozdělen na dva paprsky**, intenzivní - **saturační** a slabší - **testovací**
- Oba paprsky procházejí květou 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**

Další příklady

- ❖ 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



$$\Delta\omega = 0$$

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

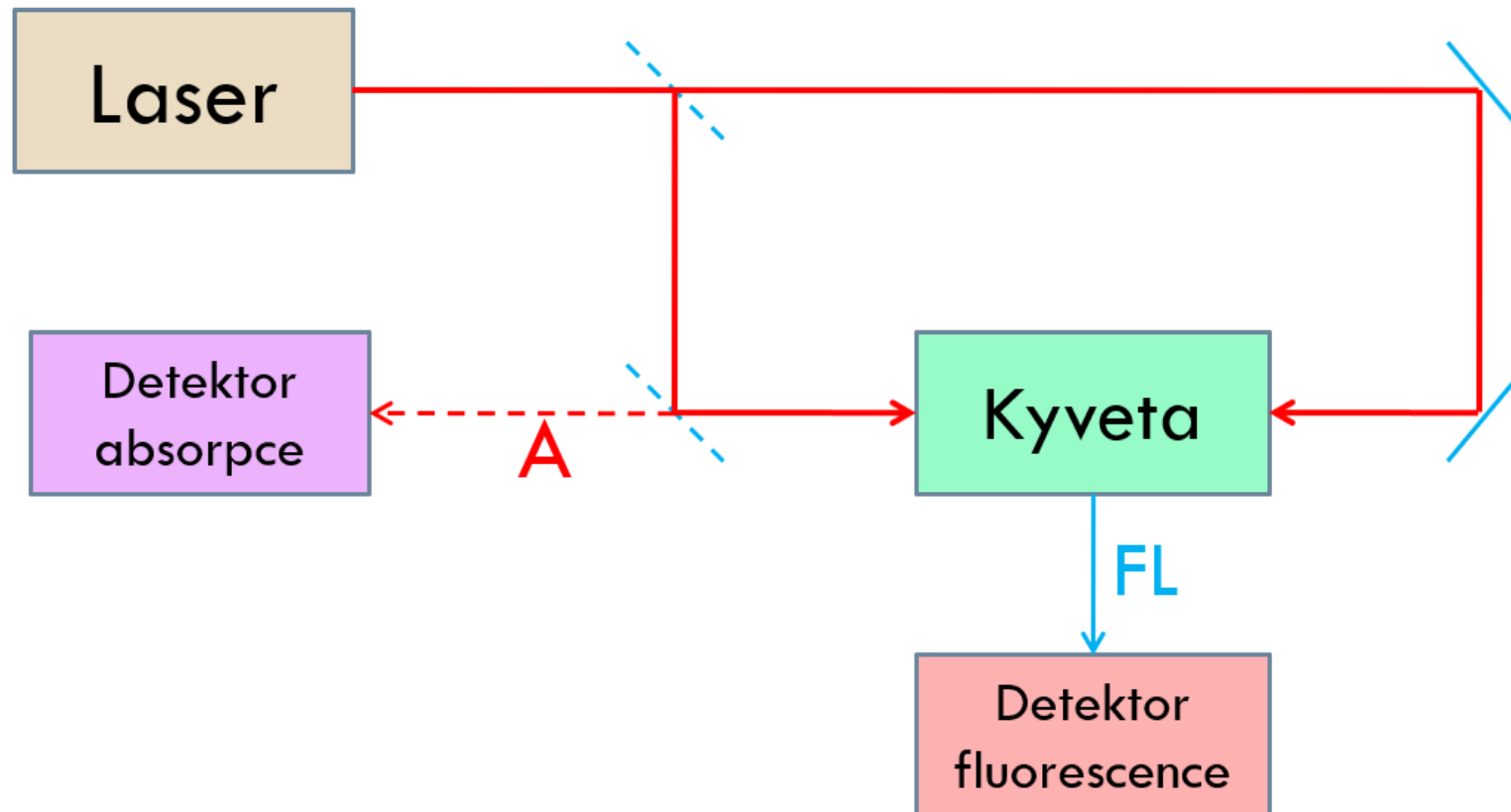
$$\tau_v \approx 10^{-12} \text{ s}$$

$$\omega_L = \frac{1}{2} E_{01}$$

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

$\Delta\lambda_L \approx 1 \text{ MHz} \Rightarrow$
nutná stabilizace
kombinace se Zeema-
novým a Starkovým
laděním

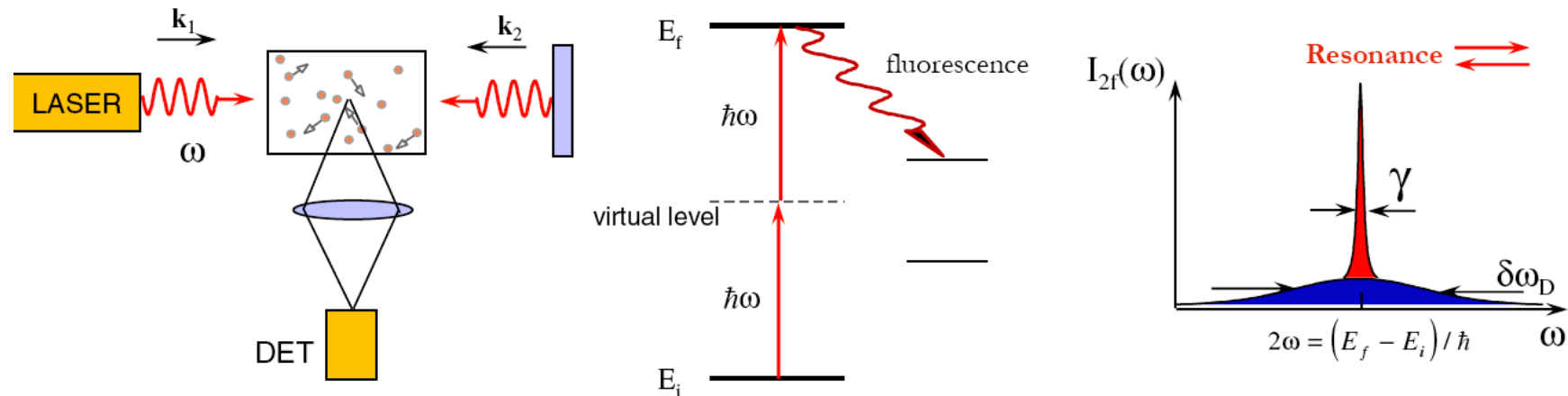
Experimentální uspořádání



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 subdopplerovská spektroskopie

Two-photon spectroscopy



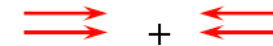
Resonance: $E_f - E_i = \hbar(\omega_1 + \omega_2)$

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:



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)

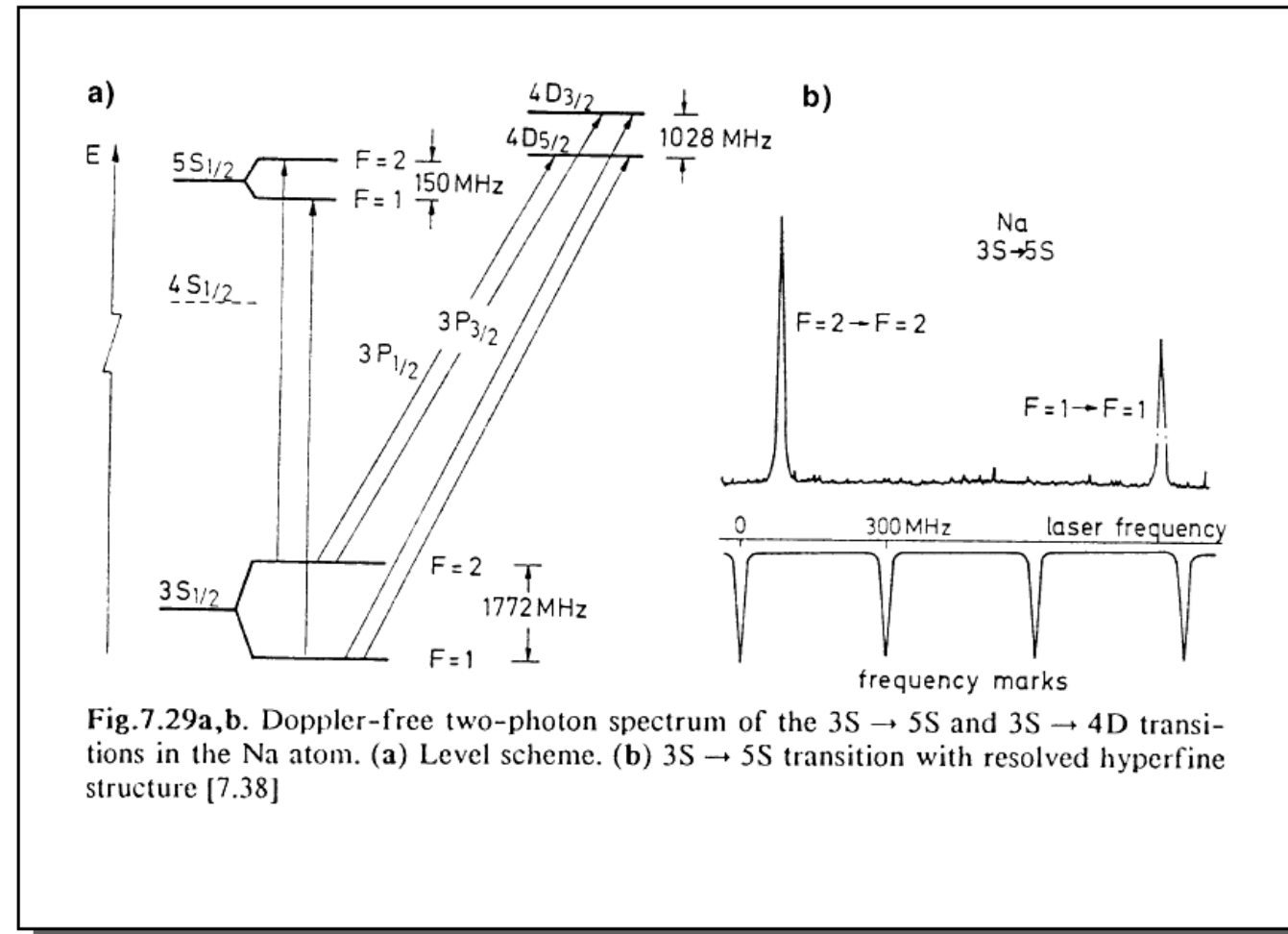


Fig.7.29a,b. Doppler-free two-photon spectrum of the $3S \rightarrow 5S$ and $3S \rightarrow 4D$ transitions in the Na atom. (a) Level scheme. (b) $3S \rightarrow 5S$ transition with resolved hyperfine structure [7.38]