

Laserspektroskoopia meetodid

Prof. Jüri Krustok

1

Laserspektroskoopia

- Väga palju erinevaid meetodeid
- Eestis põhiliselt levinud TÜ FI-s.
- Siin vaatleme vaid üksikuid meetodeid.

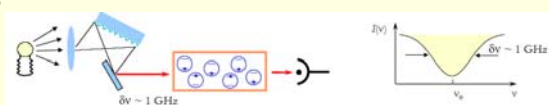
2

Laserspektroskoopia

Neeldumine üksikus aatomis:



Neeldumise mõõtmine eksperimendis:
(Ei aita ka skaneeritav laser)



Laserspektroskoopia

- Kuidas mõõta spektrijoone loomulikku kaju?
- Kuidas saaks tundlikkust tõsta?

4

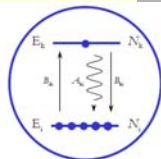
Lineaarne neeldumine

Väikesed intensiivsused:

$$I_0 \propto |E_0|^2 \rightarrow I(z)$$

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

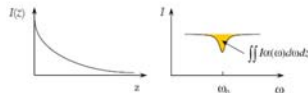
$$E_k - E_l = \hbar \omega_{kl}$$



$$dI = -I \sigma(\omega) dz = -I \sigma_a(\omega) (N_2 - N_1) dz$$

Neeldumise ristlõige σ_a

Väikese I korral N_k ja N_l on muutumatud ja $\Rightarrow \alpha \neq \alpha(I)$



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

Beer's law 5

Mittelineaarne neeldumine

Suured intensiivsused I
 N_k ja N_l muutuvad,
 $N_1 + N_2 = N$

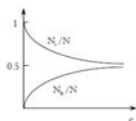
$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -B_{12} \rho(\omega_{12}) N_1 + B_{21} \rho(\omega_{12}) N_2 + A_{21} N_2$$

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

Tasakaalus: $\frac{dN_1}{dt} = 0 \Rightarrow N_2 = N \frac{1 + \frac{1}{2} S}{1 + S}$

$$S = \frac{I}{I_s} = \frac{2\rho(\omega) B_{12}}{A_{21}} = \frac{2}{A_{21}} \frac{I(\omega)}{\hbar \omega} \sigma(\omega) = \text{küllastuse parameeter}$$

$$\alpha = \Delta N \sigma = (N_2 - N_1) \sigma = \frac{N}{1 + S} \sigma$$



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

Neeldumine küllastub, kui I suureneb

Spektrijoone naturaalne kuju

Klassikaline juht: aatom kui sumbuv võnkumine

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

$$\omega_0 = (E_1 - E_0) / \hbar$$

$$\Rightarrow x(t) = A_0 e^{-\gamma t/2} \cos \omega_0 t, \text{ for } \gamma \ll \omega_0$$

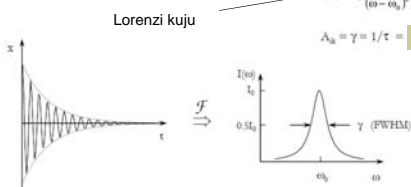
Spekter Fourier teisendusest:

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

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

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

$$A_{1/2} = \gamma = 1/\tau = \text{Loomulik laius}$$



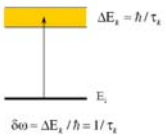
Spektrijoone naturaalne kuju

Spektrijoone laiust võib leida ka Heisenbergi määramusest:

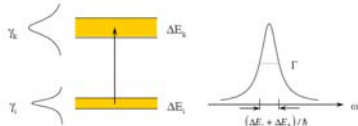
Heisenbergi määramatus:

$$\Delta E \cdot \Delta \tau = \hbar$$

Ergastatud oleku eluga τ_1



Kui mõlemad tasemed omavad lõplikke eluiga:



$$\text{Summaarne laius: } \Gamma = (\gamma_1 + \gamma_2)$$

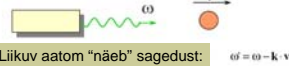
Doppleri laienemine

Doppleri efekt:

Kiirgus:



Neeldumine

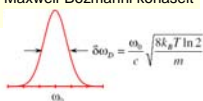


Termilises tasakaalus iaotuvad aatomite kiirused Maxwell-Bozmanni kohaselt

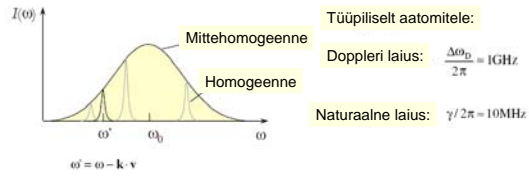
Gaasiaatomite kiirgusriba:

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

$$(\gamma \ll \Delta \omega_D)$$



Doppleri laienemine



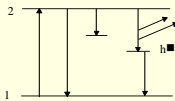
Homogeense riba kuju puhul kõik aatomid käituvad identselt

Mittehomogeensel juhul on nende käitumine individuaalne (eri kiirus, eri suund)

Klassikalises spektroskoopias on spektraalne lahutus määratud Doppleri efektiga

Küllastusmeetod

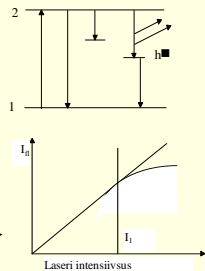
- Kui molekul või aatom, mis asub põhitasemel 1, neelab laserikiirguse kvandi, siis taseme 1 täitumus väheneb suuruse võrra, mis on määratud neeldumis- ja rekombinatsioonikiiruste erinevusega.



11

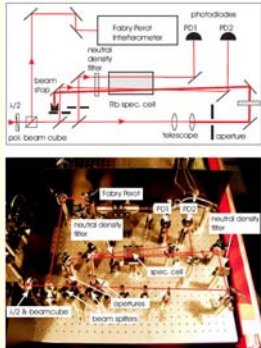
Küllastusmeetod

- Viimane suurus sõltub aga erinevate rekombinatsioonikanalite, sealhulgas ka fluorestsentsikanali kiirusest.
- Suurtel laseri kiirguse intensiivsustel võib aga neeldumiskiirus muutuda nii suureks, et rekombinatsioonikanalid ei suuda enam taset 1 täita -saabub nn. küllastus.
- Küllastus avaldub fluorestsentsi intensiivsuse sõltuvuse laseri intensiivsusest muutumises mittelineaarseks.



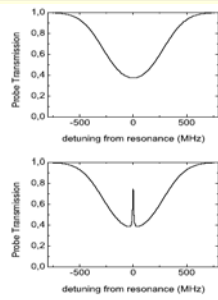
Fluorestsentsi intensiivsuse sõltuvus laseri kiirguse intensiivsusest.

Küllastusmeetodi skeem



16

Küllastusmeetod

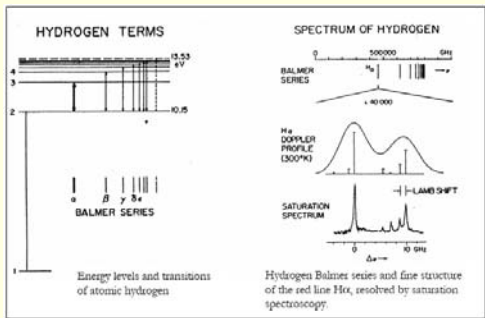


Ilma pumpava kiirega neeldumine

Pumpava kiirega neeldumine

17

Küllastusmeetodi näide



Energy levels and transitions of atomic hydrogen

Hydrogen Balmer series and line structure of the red line H_{α} , resolved by saturation spectroscopy.

18

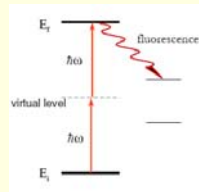
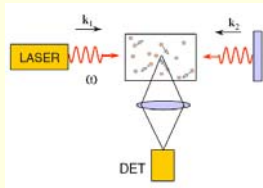
Küllastusmeetod ja augupõletamine

- Mõningatel juhtudel, eriti molekulide puhul, mis asuvad madalatel temperatuuridel, võib laserikiirguse neeldumisel mõni molekul läbi teha fotokeemilise muundumise, mistõttu neeldumisspektrisse jääb selle koha peale auk, mis samuti omab loomulikku laiust.
- Selline auk võib eksisteerida pikka aega ja kaduda alles objekti soojendamisel, kui molekul taastab oma esialgse oleku. Siit on leitud ka põhimõtteline võimalus informatsiooni salvestamiseks ja ka muudeks tehnilisteks rakendusteks nagu näiteks ülikiirete (10 ps) hologrammide saamiseks.
- Palju edu sellel alal on saavutanud Tartu Füüsikainstituudi füüsikud. Käesoleval ajal on juba leitud maatrikseid, milledele on võimalik spektraalauke põletada ka toatemperatuuril ja uute optiliste mäluseadmete loomine on seega väga lähedal.

19

Kahefotoniline spektroskoopia

- Doppleri laienemise kõrvaldamiseks on võimalik kasutada ka kahefotonilist spektroskoopiat, kus kaks fotonit, mis neelduvad molekulis üheaegselt, kuuluvad vastupidistes suundades liikuvatele laserikiirtele.



20

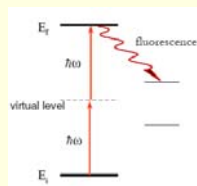
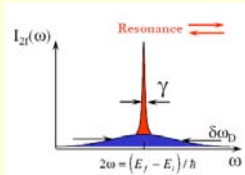
Kahefotoniline spektroskoopia

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

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

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

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



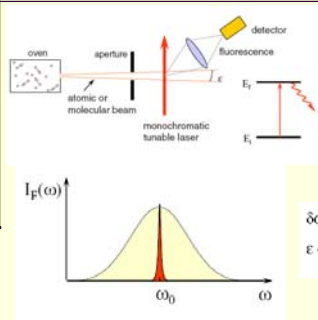
21

Kahefotoniline spektroskoopia

- Neeldumisest võtavad osa **kõik** laserikiire teel olevad molekulid ja kuigi kahefotonilise neeldumise tõenäosus on küllaltki väike, kompenseerib neelavate molekulide suur arv selle puuduse.

22

Kollimeeritud molekulimpude meetod



Kõik aatomid (molekulid) omavad võrdset kiirust

Tänu sellele on Doppleri nihe üsna pisike

$$\delta\omega_D^* = \delta\omega_D \sin \epsilon$$

$$\epsilon \ll 1 \Rightarrow \delta\omega_D^* = \gamma$$

23

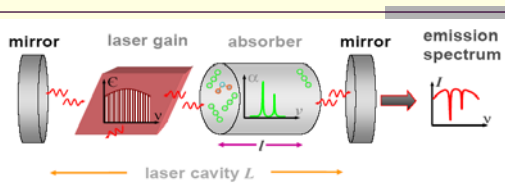
Resonaatorisene neeldumine

- Meetod avastati 1970. a. Lebedevi nimelises füüsikainstituudis (NSVL).
- Uuritav aine laseri peeglite vahele.
- Resonaatorisese neeldumise puhul õnnestub tõsta neeldumisjoonte intensiivsusi kuni 10^5 korda.

Intracavity Laser Absorption Spectroscopy (ICLAS).

24

Resonaatorisene neeldumine

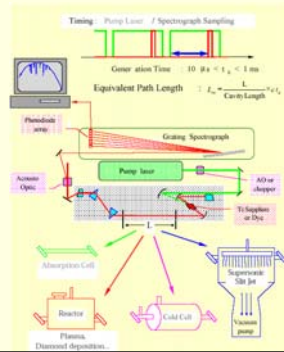


$$L_{eq} = c t_g \ln L$$

with c : speed of light, t_g : generation time

25

Resonaatorisene neeldumine



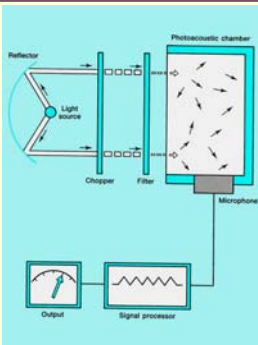
Resonaatorisese neeldumise puhul õnnestub tösta neeldumisjoonte intensiivsusi kuni 10^5 korda

$300 \mu s \Rightarrow 90 \text{ km}$

$\alpha_{\text{min}} \sim 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$

26

Fotoakustiline spektroskoopia



Fotoakustiline spektroskoopia (PAS)
Põhimõte aastal 1881
Alexander Bell

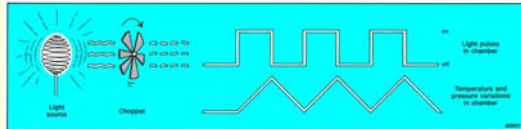
1973. a. "avastati", PAS uuesti A. Rosencwaigi (Bell Laboratories) ja A. G. Parkeri (Johns Hopkins University) poolt

27

Fotoakustiline spektroskoopia

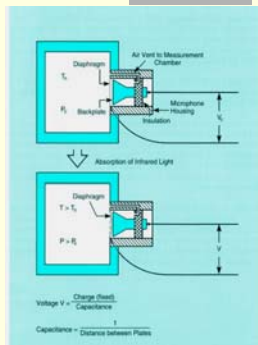
Põhimõte:

- Gaas (või muu analüüsitava aine) paikneb suletud kambri
- Kambrit valgustatakse pulseeriva valgusega
- Aine neelab kiirgust ja muudab selle soojuseks
- Aine soojeneb ja jaheneb vastavalt valguse pulssidele
- Temperatuuri fluktuatsioonid tekitavad rõhulaineid
- Rõhu muutused detekteeritakse mikrofoniga

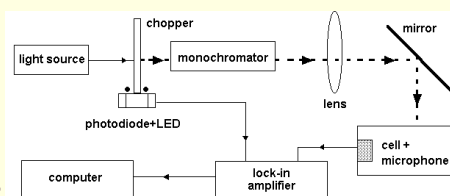


Fotoakustiline spektroskoopia

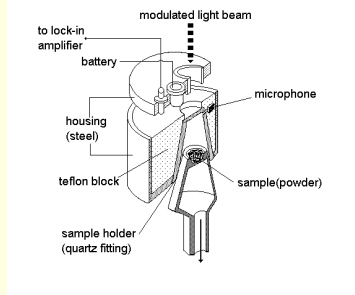
Kondensaatormikrofon koosneb õhukesest metallmembraanist, mis võngub tagumise paksema plaadi vahetus läheduses.



Fotoakustiline spektroskoopia



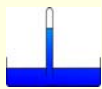
Fotoakustiline spektroskoopia



31

Fotoakustiline spektroskoopia

Mikrofonid on väga tundlikud.
Tüüpiliselt võib detekteerida:



Rõhu muutust: 10^{-5} Pa



Temperatuuri muutust: 10^{-8} K



Membraani nihet: 10^{-14} m

32

Fotoakustiline spektroskoopia



Üks näide
fotoakustilisest
rakust

33
