

## SPEKTROSKOPIA LASEROWA

Spektroskopia laserowa dostarcza wiedzy o naturze zjawisk zachodzących na poziomie atomów i cząsteczek oraz oddziaływaniu promieniowania z materią i należy do jednej z najważniejszych dziedzin nauki ostatniego okresu. Podstawowe znaczenie dla tej dziedziny mają

- lasery gazowe (He-Ne, CO<sub>2</sub>)
  - lasery cieczowe (barwnikowe)
  - lasery na ciele stałym
  - lasery półprzewodnikowe
- } pracujące w sposób ciągły i impulsowy (generujące impulsy rzędu ns, ps i fs)

### Wielkości mierzone w spektroskopii laserowej

**Długość fali** Wyznaczanie poziomów energetycznych układów atomowych lub cząsteczkowych

**Natężenie linii** Jest proporcjonalne do prawdopodobieństwa przejścia, które jest miarą sprzężenia poziomów, między którymi zachodzi przejście. Jest cennym źródłem informacji o przestrzennym rozkładzie ładunku elektronów wzbudzonych, który może być jedynie z grubsza obliczony z przybliżonych rozwiązań równania Schrödingera.

## Wielkości mierzone w spektroskopii laserowej, cd

**Szerokość naturalna linii** Jej wydzielenie pozwala na wyznaczenie średniego czasu życia wzbudzonego stanu cząsteczkowego

**Szerokość dopplerowska linii** Daje rozkład prędkości cząsteczek emitujących lub absorbujących promieniowanie, a więc także temperaturę próbki.

**Poszerzenie i przesunięcie ciśnieniowe linii** Dostarcza informacji o procesach zderzeniowych i potencjałach międzyatomowych

**Rozszczepienie zeemanowskie i starkowskie linii** Jest źródłem informacji o wartościach momentów magnetycznych i elektrycznych oraz o typach sprzężenia różnych momentów pędu w atomach i cząsteczkach.

**Budowa nadsubtelna linii** Dostarcza informacji o oddziaływaniu pomiędzy jądrem a chmurą elektronową, o wielkości momentów - magnetycznych dipolowych lub elektrycznych kwadrupolowych - jąder.

## Zalety stosowania laserów w spektroskopii

### Duża gęstość widmowa światła

Gęstość widmowa światła  $\rho_\nu(\nu)$  osiągnięta w wiązkiach laserów może przewyższać o wiele rzędów wielkości gęstość widmową źródeł światła niespójnego. Pozwala to na:

- redukcję zakłóceń, których przyczyną jest szum detektora albo promieniowanie tła,
- wprowadzenie nowych nieliniowych metod w badaniach spektroskopowych (spektroskopia nasyceniowa, spektroskopia procesów wielofotonowych).

### Mała rozbieżność wiązki światła

Przynosi liczne korzyści eksperymentalne, np.:

- przy pomiarze małych współczynników absorpcji można zapewnić długą drogę absorpcji w pochłaniającej światło próbce,
- tło pochodzące od światła rozproszonego na ściankach komórki albo na okienkach daje się skuteczniej zredukować niż w przypadku wiązek rozbieżnych emitowanych przez źródła światła niespójnego,
- strefę oddziaływania cząsteczek próbki ze światłem w obszarze przewężenia można wydajnie odwzorować na szczelinie wejściowej spektrografu (ważne w spektroskopii ramanowskiej lub w spektroskopii słabych sygnałów fluorescencyjnych).

### Mała szerokość spektralna światła laserowego

Osiągnięta specjalnymi metodami szerokość spektralna światła laserowego może przekraczać zdolność rozdzielczą największych spektrografów o kilka rzędów wielkości. W spektroskopii laserowej ograniczenie na zdolność rozdzielczą nakłada nie szerokość instrumentalna, a szerokość widmowa linii absorbujących lub emitujących cząsteczek.

## Zalety stosowania laserów w spektroskopii, cd

### Możliwość przestrajania długości fali światła

Możliwość przestrajania długości fali światła laserowego w sposób ciągły otworzyła przed spektroskopią zupełnie nowe obszary działania. Przystrajalny laser jednomodowy jest urządzeniem, które łączy w sobie silne źródło światła i spektrometr bardzo dużej zdolności rozdzielczej.

W spektroskopii absorpcyjnej pozwala to na:

- wyeliminowanie monochromatora, gdyż współczynnik absorpcji  $\alpha(\omega)$  i jego zależność od częstości otrzymuje się bezpośrednio z różnicy natężeń wiązki odniesienia i wiązki przepuszczonej,
- znaczące skrócenie czasu pomiaru widma, gdyż długość fali lasera może być bardzo szybko przestrajana przez obszar, w którym mamy obserwować cząsteczkowe linie absorpcyjne (ważne np. w badaniach krótkożyciowych rodników w przejściowych reakcjach chemicznych).

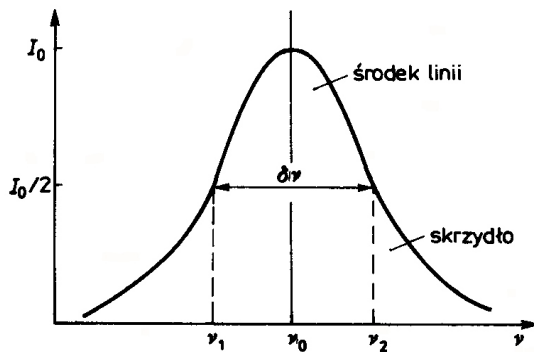
### Krótki czas trwania impulsu laserowego

Lasery impulsowe lub lasery z synchronizacją modów mogą dostarczać silnych i krótkich impulsów światła o czasie trwania nawet poniżej pikosekundy. Pozwala to na badanie szybkich zjawisk przejściowych, takich jak np.

- zanik emisji spontanicznej z poziomów o krótkich czasach życia,
- szybkie procesy relaksacji w gazach, cieczach, i ciałach stałych.

## Szerokość i kształt linii widmowych

Linie widmowe w dyskretnym widmie absorpcyjnym lub emisyjnym nie są nigdy ściśle monochromatyczne.



Profil linii, szerokość połówkowa, centrum i skrzydła linii widmowej

**Szerokość naturalna linii widmowej** Jest uwarunkowana lorentzowskim profilem linii wynikającym z faktu, że wzbudzony elektron odpowiada oscylatorowi tłumionemu

$$I(\omega) = I_0 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

$\gamma$  - stała tłumienia oscylatora

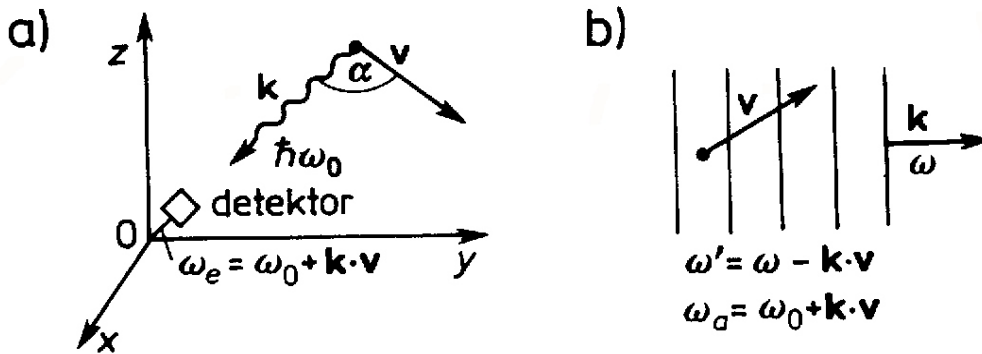
Unormowany profil lorentzowski

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

Szerokości połówkowe:  $\delta\omega_n = \gamma$ ,  $\delta\nu_n = \gamma/(2\pi)$

## Szerokość i kształt linii widmowych, cd

**Szerokość dopplerowska linii** Jest wynikiem ruchu cieplnego cząsteczek absorbujących lub emitujących promieniowanie (profil gaussowski)



Przesunięcie dopplerowskie dla monochromatycznej linii emisyjnej (a) i absorpcyjnej (b)

Częstości emitowane  $\omega_e$  i absorbowane  $\omega_a$  spełniają równania

$$\omega_e = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}$$

$$\omega_a = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}$$

$\vec{k}$  - wektor falowy światła

$\vec{v}$  - prędkość cząsteczki

$$I(\omega) = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{c (\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right]$$

$v_p = \sqrt{2 k T / m}$  - prędkość najbardziej prawdopodobna cząsteczki,

$c$  - prędkość światła

Szerokość połówkowa  $\delta \omega_D = 2 \sqrt{\ln 2} \omega_0 v_p / c$