Московский физико-технический институт (Государственный университет) Департамент молекулярной и биологической физики

Физические методы исследования

Лекции 4, 5

Лазерная спектроскопия. Высокочувствительные методы лазерной спектроскопии

г. Долгопрудный, 26 сентября, 3 октября 2015г.

## Литература

- С.И. Ткаченко, Ю.Г. Калинин, А.Ю. Куксин. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Основные положения. Учебно-методическое пособие /М.: МФТИ, 2012
- С.И. Ткаченко. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Молекулярные спектры. Учебно-методическое пособие /М.: МФТИ, 2012
- Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 4. Методы измерения температуры. Учебно-методическое пособие /М.: МФТИ, 2006
- Максимычев А.В.Физические методы исследования. Задачи (часть 1).
   Погрешности эксперимента, длинные линии, измерение давления, температуры, потоков излучения и частиц. М., МФТИ, 2003
- Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006.
- В. Демтредер. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. М.: Наука, 1985
- Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия: Учеб. пособие для вузов. - М.: Издательство МФТИ. 1998. - 276
- В.В. Лебедева. Экспериментальная оптика. М.: Изд-во МГУ, 1994
- Сивухин Д.В. Общий курс физики, т. 2, 4, 5.

## План

- Оптическая спектроскопия. Общие вопросы. Поддиапазоны спектра. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Источники, селекторы, детекторы излучения. Конструкции приборов, используемых в спектроскопических исследованиях.
- Ширина, форма, интенсивность спектральной линии.
   Электронная, колебательная, вращательная спектроскопия.
   Спектроскопия комбинационного рассеяния.
- Лазерная спектроскопия. Техника лазеров.
   Высокочувствительные методы лазерной спектроскопии.
   Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия.
   Оптоакустическая лазерная спектроскопия.
- Лазерная спектроскопия с короткими и ультракороткими импульсами. Компрессия импульса. Синхронизация мод. Спектроскопия, ограниченная Доплеровским уширением. Внутридоплеровская спектроскопия.

## Техника лазеров Лазерная спектроскопия

## Лазер

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

#### Квантовый оптический резонатор



#### Лазер. Основные элементы

#### Система накачки



#### Активная среда Усиливает световой поток

Система накачки Селективно накачивает энергию в активную среду

**Оптический** Накапливает часть индуцированного излучения резонатор Создает положительную обратную связь

#### Лазер: принцип работы



 $dF = \sigma F[N_2 - N_1]dz$ 

## Пороговая разность заселенностей

Энергетические коэффициенты отражения

зеркал R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>

Внутренние потери за один обход резонатора L<sub>i</sub>

$$F' = F \exp\{\sigma(N_2 - N_1)l\} \times (1 - L_i)R_2 \times \exp\{\sigma(N_2 - N_1)l\} \times (1 - L_i)R_1$$



$$\begin{split} N_c &= -[\ln R_1 R_2 + 2 \ln (1 - L_i)]/2\sigma l \\ \gamma_1 &= -\ln R_1 = -\ln (1 - T_1), \\ \gamma_2 &= -\ln R_2 = -\ln (1 - T_2), \\ \gamma_i &= -\ln (1 - L_i), \end{split}$$

 $N_c = \gamma/\sigma l,$  $\gamma = [2\gamma_i + (\gamma_1 + \gamma_2)]/2.$ 

## Продольные моды резонатора



**Для**  $\lambda = 600$  нм и L = 0.6 м  $\Delta \lambda = 3 \times 10^{-4}$  нм

## Многомодовый режим генерации



### Лазер, как источник света в спектроскопии

- Большая спектральная плотность мощности
- Малая расходимость коллимированных лазерных пучков
- Малая спектральная ширина линии излучения лазеров
- Одномодовый перестраиваемый лазер комбинация интенсивного источника света и спектрометра сверхвысокого разрешения
- Способность импульсных лазеров или лазеров с синхронизацией мод генерировать интенсивные и короткие световые импульсы – возможность исследования сверхбыстрых процессов

# Диагностика плотности компонент с помощью лазерной спектроскопии

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия: Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)



t - время генерации

$$I = I_{0} \exp(-n_{\sigma}x) = I_{0} \exp(-pkx)$$

$$I = I_{0} \exp(-n_{\sigma}X)$$

$$I = I_{0} \exp(-n_{\sigma}X)$$

$$X = Ct \frac{L}{L \text{ pes}}$$

## CRDS: формирование сигнала



## CRDS: вывод формы сигнала





#### CRDS – эксперимент с внешним резонатором



## CRDS – схема с тремя зеркалами



## Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия



Оптоакустическая спектроскопия

## Принцип метода оптоакустической спектроскопии



#### Физическая суть метода оптоакустической спектроскопии

## Накачка

M(v-1) + hv<sub>las</sub> → M(v)

#### ИК - лазер

#### Релаксация

$$M(v) + M_1 \implies M(v-1) + M_1$$
$$M(v) \implies M(v-1) + h_V$$

#### Регистрация

**≯**P

#### 10<sup>-7</sup>-10<sup>-6</sup> Top



## Лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ, LIF)

## Суть метода лазерно-индуцированной флуоресценции



## Экспериментальная 1D схема метода ЛИФ



## Детектирование частиц методом ЛИФ

Molecule (atom, radical)	Transition	Laser wavelength, nm	Emission wavelength, nm
NO	$A^2\Sigma^X^2\Pi$	226	248
ОН	$A^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$	281	312
NH	$A^{3}\Pi$ - $X^{3}\Sigma^{-}$	336	336
СН	$B^2\Sigma^X^2\Pi$	387	390
CN	$B^2\Sigma$ - $X^2\Sigma$	388	421
$N_2^+$	$B^2 \Sigma^+_{u}$ - $X^2 \Sigma^+_{g}$	391	428
СН	$A^2\Delta^X^2\Pi$	413	430

## Интенсивность сигнала ЛИФ

$$I_{LIF} = Kn_1F$$

Чувствительность метода ЛИФ:по концентрациидо 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> см<sup>-3</sup>пространственная< 1 мм<sup>3</sup>временнаядо нескольких нс

Импульсные лазеры: модуляция добротности

## Модуляция добротности

 $R_p(t) = 0$  при t < 0

Импульсная накачка

$$R_p(t) = R_p = \text{const при } 0 < t < t_p.$$

 $N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad N_{\infty} = R_p \tau$ 

- время жизни «верхнего» состояния









### Электрооптические модуляторы



## Синхронизация мод: пикосекундные импульсы

## Суть метода

- генерация большого числа продольных мод с определенными фазовыми соотношениями
- – интерференция мод
- временная зависимость излучения в виде последовательности мощных импульсов

## Продольные моды резонатора



**Для**  $\lambda = 600$  нм и L = 0.6 м  $\Delta \lambda = 3 \times 10^{-4}$  нм

## Синхронизация мод


### Описание в пространстве частот

2n+1 продольных мод с одинаковыми амплитудами  $E_0$  $E(t) = \sum_{l=1}^{n} E_0 \exp\{j[(\omega_0 + l\Delta\omega)t + l\varphi]\}$  $\varphi_l - \varphi_{l-1} = \varphi$  $\begin{vmatrix} \mathbf{E}(t) - \mathbf$  $E(t) = A(t) \exp(j\omega_0 t),$  $E_0^2$  $\Delta \omega_0$  $\Delta \omega t' = \Delta \omega t + \varphi$  $A(t') = \sum_{l=1}^{+n} E_0 \exp jl(\Delta \omega t').$  $\sin[(2n+1)\Delta\omega t'/2]$ 

$$A(t') = E_0 \frac{\sin[(2n+1)\Delta\omega t'/2]}{\sin[\Delta\omega t'/2]}$$



 $\Delta v_L = (2n + 1)\Delta \omega / 2\pi$  — полная ширина линии генерации

## Синхронизация мод



### Метод синхронизации мод наведённой керровской ЛИНЗОЙ Керровская среда X X Пространственное Пространственное Фазовый распределение распределение фронт Непрерывная генерация Внутрирезонаторная диафрагма Мода накачки в кристалле

Фемтосекундная генерация



# Абсорбционная спектроскопия возбуждённого состояния



### ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ



### Michelson Interferometer





### Origin of the interferogram

Since spectrometers are equipped with a polychromatic light source (i.e. many wavelengths) the interference already mentioned occurs at **each** wavelength, as shown in the upper figure on the right. The interference patterns produced by each wavelength are summed to get the resulting interferogram, as shown in the second figure.

At the zero path difference of the moving mirror ( $\Delta x=0$ ) both paths all wavelengths have a phase difference of zero, and therefore undergo constructive interference. The intensity is therefore a maximum value. As the optical retardation increases, each wavelength undergoes constructive and destructive interference at different mirror positions.

The third figure shows the intensity as a function of frequency (I.e. the spectrum), and we now have nine lines.



### Origin of the interferogram

Spectrometers are equipped with a broadband light source, which yields a continuous, infinite number, of wavelengths, as shown in the figure on the left. The interferogram is the continuous sum, i.e. the integral, of all the interference patterns produced by each wavelength. This results in the intensity curve as function of the optical retardation shown in the second figure. At the zero path difference of the interferometer ( $\Delta x=0$ ) all wavelengths undergo constructive interference and sum to a maximum signal. As the optical retardation increases different wavelengths undergo constructive and destructive interference at different points, and the intensity therefore changes with retardation. For a broadband source, however, all the interference patterns will never simultaneously be in phase except at the point of zero path difference, and the maximum signal occurs only at this point. This maximum in the signal is referred to as the "centerburst"



Frequency distribution of a black body source

Resulting interferogram (detector signal after modulation by a Michelson interferometer)

### Преимущества Фурье-спектроскопии



![](_page_48_Figure_2.jpeg)

#### Выигрыш Жакино – чувствительность

Выигрыш Фелжетта – время регистрации

### Спектр поглощения СО

![](_page_49_Figure_1.jpeg)

![](_page_51_Figure_0.jpeg)

$$\tau_p = \frac{2\pi}{(N+1)\Delta\omega}$$

 $T = \frac{2\pi}{\Delta\omega}$ 

### Применения спектроскопии с временным разрешением

- Измерение времен жизни
- Квантовые биения
- Импульсная Фурье-спектроскопия
- Многократные когерентные взаимодействия

## Принцип синхронизации мод

Пусть световая волна с частотой v<sub>0</sub> промодулирована с частотой f.

В Фурье-спектре такой модулированной волны помимо частоты  $v_0$  возникнут частоты  $v_0 \pm f$ .

![](_page_53_Figure_3.jpeg)

![](_page_54_Figure_0.jpeg)

## Внутридоплеровская лазерная спектроскопия высокого разрешения

- Спектроскопия в коллимированных молекулярных пучках
- Спектроскопия насыщения
- Поляризационная спектроскопия
- Многофотонная спектроскопия

# Спектроскопия в коллимированных молекулярных пучках

![](_page_56_Figure_1.jpeg)

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

### Спектроскопия насыщения

![](_page_57_Figure_1.jpeg)

 $v_z \pm dv_z = \frac{1}{k}(\omega_0 - \omega \pm \delta \omega)$  $E_k - E_i = \hbar \omega_0$ 

 $\alpha(\omega) = \Delta n \sigma_{ik}(\omega_0 - \omega - kv_z)$ 

Провал Беннета

# Абсорбционная лазерная спектроскопия

![](_page_58_Figure_1.jpeg)

59

# Синхронизация мод: пикосекундные импульсы

### Advantages of FTIR spectroscopy

1) The sampling interval of the interferogram,  $\delta x$ , is the distance between zero-crossings of the HeNe laser interferogram, and is therefore precisely determined by the laser wavelength. Since the point spacing in the resulting spectrum,  $\delta_{\overline{v}}$ , is inversely proportional to  $\delta x$ , FT-IR spectrometers have an intrinsically highly precise wavenumber scale (typically a few hundredths of a wavenumber). This advantage of FT spectrometers is known as **CONNES' advantage**.

2) The **JAQUINOT** advantage arises from the fact that the circular apertures used in FTIR spectrometers has a larger area than the slits used in grating spectrometers, thus enabling higher throughput of radiation.

3) In grating spectrometers the spectrum S(v) is measured directly by recording the intensity at successive, narrow, wavelength ranges. In FT-IR spectrometers all wavelengths from the IR source impinge simultaneously on the detector. This leads to the multiplex, or **FELLGETT'S, advantage**.

The combination of the Jaquinot and Fellgett advantages means that the signal-to-noise ratio of an FT spectrometer can be more than 10 times that of a dispersive spectrometer.

#### IR spectrometer principle

![](_page_60_Picture_6.jpeg)

#### **Dispersive IR spectrometer**

![](_page_60_Figure_8.jpeg)

# Суть метода

- генерация большого числа продольных мод с определенными фазовыми соотношениями
- – интерференция мод
- - биения
- временная зависимость излучения в виде последовательности мощных импульсов

### Продольные моды резонатора

![](_page_62_Figure_1.jpeg)

Для  $\lambda = 600$  нм и L = 0.6 м  $\Delta \lambda = 3 \times 10^{-4}$  нм

## Принцип синхронизации мод

Пусть световая волна с частотой v<sub>0</sub> промодулирована с частотой f.

В Фурье-спектре такой модулированной волны помимо частоты  $v_0$  возникнут частоты  $v_0 \pm f$ .

![](_page_63_Figure_3.jpeg)

## Синхронизация мод

![](_page_64_Figure_1.jpeg)

![](_page_65_Figure_0.jpeg)

![](_page_66_Figure_0.jpeg)

$$\tau_p = \frac{2\pi}{(N+1)\Delta\omega}$$

 $T = \frac{2\pi}{\Delta\omega}$ 

67

### Применения спектроскопии с временным разрешением

- Измерение времен жизни
- Квантовые биения
- Импульсная Фурье-спектроскопия
- Многократные когерентные взаимодействия

## Внутридоплеровская лазерная спектроскопия высокого разрешения

- Спектроскопия в коллимированных молекулярных пучках
- Спектроскопия насыщения
- Поляризационная спектроскопия
- Многофотонная спектроскопия

# Спектроскопия в коллимированных молекулярных пучках

![](_page_69_Figure_1.jpeg)

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

## Спектроскопия насыщения

![](_page_70_Figure_1.jpeg)

$$v_{z} \pm dv_{z} = \frac{1}{k} (\omega_{0} - \omega \pm \delta \omega)$$
$$E_{k} - E_{i} = \hbar \omega_{0}$$
$$\alpha(\omega) = \Delta n \sigma_{ik} (\omega_{0} - \omega - k v_{z})$$

### Провал Беннета

![](_page_71_Picture_0.jpeg)

![](_page_71_Picture_1.jpeg)
# Температура

Определение

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \qquad S = k \ln \Gamma$$

$$n_{i} = n_{0} \exp(-\frac{\Delta E_{i}}{kT}); \quad T = \frac{\Delta E}{k \ln(\frac{n_{0}}{n_{i}})}$$
$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^{2} \exp(-\frac{mv^{2}}{2kT})$$

$$\overline{v^2} = \int v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m} \qquad \overline{E} = \frac{3}{2}kT$$

 $0.01 - 10^5 K$ 

Диапазон

Макроскопическая Равновесная Распределение

# Температура

Возможные значения:



 $T > 0 \qquad T = \infty \qquad T < 0$ 

# Измерение температуры

Контактные бесконтактные методы

Нет эталонов!

Термометрия

Диапазон Т Погрешность **д** Т

Первичные термометры: PV = RT1) Газовый 2 -- 600 K ~0.002 K 2) Акустический  $\gamma RT$ >~0.01 K  $\mathcal{V}_{s}$ (интерферометр) М  $u_N^2 = 4kTR\Delta f$ 3) Шумовой δ ~ 0.1% 4) Магнитный χ (парамагнетик) 10(-6) -- 10 K

## Контактные измерения

Практическое использование – вторичные термометры



$$V_{l} = V_{0}(1 + \beta \Delta T)$$
$$\beta = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_{P} \sim 2 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K}$$

2) Дилатомический

диапазон

$$L = L_0 (1 + \alpha T)$$
  

$$\alpha = \frac{1}{L} (\frac{\partial L}{\partial T})_P \sim 10^{-5} - 10^{-6} K^{-1} \qquad 250 - 1200 \text{ K}$$

3) Биметаллический

## Контактные измерения- сопротивление

δ

2) Термометр сопротивления

Металл (Pt, Rh+Fe, Pt+Co....)

$$R = R_0 (1 + \alpha \Delta T)$$
  

$$\alpha_T = \frac{1}{R} (\frac{\partial R}{\partial T}) \approx \frac{1}{273} = \frac{0.4\%}{K}$$

0.01 - 0.001 K

диапазон

10-700 К

Полупроводник

$$\rho = \rho_0 \exp(\frac{\Delta E}{kT})$$
$$\alpha_T = \frac{1}{\rho} (\frac{\partial \rho}{\partial T}) = -\frac{\Delta E}{RT^2} \sim \frac{10\%}{K}$$

### Контактные измерения: ЭДС



## Контактные измерения: термопара



### Бесконтактное измерение: излучение

#### Характеристики излучения



### Излучение: АЧТ равновесие

#### Абсолютно Черное Тело

Поглощательная способность

$$a_{\lambda} = \frac{dE_{\lambda}^{norn}}{dE_{\lambda}^{na\partial}}; \quad a_{\lambda} = 1 \quad \forall \lambda \stackrel{def}{\Rightarrow} A YT$$

Закон Кирхгофа Г

$$\frac{r_{\lambda}}{a_{\lambda}} = r_{\lambda}(A\Psi T)$$



## Излучение АЧТ: закон Планка

Закон излучения Планка



Закон Планка:

$$u_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$



Спектр излучения абсолютно черного тела для различных температур.

### Закон Планка: следствия



Закон Стефана-Больцмана

## Пирометрия



## Температура: пирометрия



$$u_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/kT_{meas}\lambda}$$

$$u_{\lambda} = \varepsilon \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/kT_{real}\lambda}$$



**Яркостной температурой** называется условная температура нечерного тела, численно равная такой температуре черного тела, при которой их яркости в данном спектральном диапазоне равны. Величину  $\varepsilon(T, \lambda)$  при этом называют спектральным коэффициентом теплового излучения тела.

$$e^{-hc/kT_{meas}\lambda} = \varepsilon(T,\lambda)e^{-hc/kT_{real}\lambda}$$
$$\frac{1}{T_{meas}} = \frac{1}{T_{real}} + \frac{\lambda}{A} \cdot ln\varepsilon(T,\lambda)$$

## Температура: пирометрия





## Цветовой пирометр

## Высокие температуры: >4000 К

#### Новые степени свободы: ионизация, диссоциация

$$M + M \leftrightarrow M^{+} + M + e$$
$$M + e \leftrightarrow M^{+} + 2e$$
$$M \leftrightarrow P + Q$$

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 2\frac{g_i}{g_0} (\frac{2\pi m}{h})^3 (\frac{kT}{P})^{\frac{5}{2}} \exp(-\frac{W_i}{kT})$$

#### Отсутствие равновесия $(T_1 \neq T_2)$





Равновесие

 $U_1 = U_2$   $\rho g \Delta h = 0$ 

Стационар

 $I_1 = I_2$  $\rho \frac{dV_1}{dt} = \rho \frac{dV_2}{dt}$ 

#### Неравновесная плазма: T<sub>1</sub>≠T<sub>2</sub> $\sigma$ , $cm^2$ сек τ, \_**σ=10**<sup>-15</sup> Колеб. Упруг. **σ=(3-8)**<u>·1</u>0<sup>-16</sup> **10**<sup>-8</sup> ► V **10**<sup>-5</sup> **10**<sup>-5</sup> **σ=10**<sup>-16</sup> Иониз. σ=**10**<sup>-18</sup> R **≻** R **σ=10**<sup>-17</sup> **10**<sup>-10</sup> Вращ. **10**-8 Электр. e **10**<sup>-9</sup> $T_{P}>T_{vib}>T_{rot}>\sim T_{trans}$

### Плазма: электронная температура

#### Зонд Ленгмюра (1928)

i = f(V)V = U + const



#### Плазма: электронная температура

#### Электропроводность

 $j = n_e e \mu E \equiv \gamma E$  $\gamma = n_{e}\mu_{e}e$  $u = a\tau = \frac{Ee\tau}{m} \implies \mu = \frac{e\tau}{m} = \frac{e}{m} \cdot \frac{\lambda}{m}$ m*m m* V  $\lambda \sim \frac{1}{n_e \sigma_+}; \qquad \mathbf{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  $\frac{e^2}{kT} \sim kT$  $\sigma_{+} \sim r^{2} \sim \frac{e^{4}}{(kT)^{2}}$  $\gamma \sim CT^{3/2}$ 

### Температура тяжелых частиц



### Тяжелые частицы: спектральные методы

#### Атомарные спектры

Молекулярные спектры





Уширения спектральных линий:

- -радиационное
- -ударное
- -доплеровское

Неразрешенная структура спектров:

-анализ огибающей

## Литература

Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 4.Методы измерения температуры. М: МФТИ, 2006

Сосновский А.Г., Столярова Н.И. Измерение температур. М., 1970

Гордов А.Н., Жагулло О.М., Иванова А.Г. Основы температурных измерений. М. Энергоатомиздат. **1992** 

Франкевич Е.Л. Физические методы исследования. М. МФТИ. **1986** 

Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М., Наука 1987.

Смирнов Б.М. Введение в физику плазмы. М. Наука 1982.

*Кизель В.А.* Практическая молекулярная спектроскопия, М. МФТИ **1998.** 

Максимычев А.В. Физические методы исследования. Задачи (часть 1). Погрешности эксперимента, длинные линии, измерение давления, температуры, потоков излучения и частиц. М., МФТИ, **2003** 

## Высокие температуры: T<sub>1</sub>≠T<sub>2</sub>

Равновесие
$$T_1 = T_2$$
Стационар $I_{S1} = I_{S2}$ 

$$T_e > T_{vib} > T_{rot} > \sim T_{trans}$$

$$(\mathsf{T}_{e}-\mathsf{T}_{0}): \frac{3}{2}k(T_{e}-T_{0})\frac{m}{M} = F\lambda =$$

$$= Ee \cdot \lambda = Ee \cdot v_{e}\tau = Ee \cdot \frac{Ee\tau}{2m}\tau =$$

$$= \frac{(Ee)^{2}}{2m} \cdot \tau^{2} = \frac{(Ee)^{2}}{2m} \cdot \frac{\lambda^{2}m}{3kT_{e}} = \frac{(Ee\lambda)^{2}}{6kT_{e}} \longrightarrow \frac{T_{e}-T_{0}}{T_{e}} = \left(\frac{Ee\lambda}{3kT_{e}}\right)^{2}$$