

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Štěpán Vyhlídka

Laserová absorpční spektroskopie

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Plašil Radek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: obecná fyzika

Praha 2011

Rád bych poděkoval zejména Mgr. Petrovi Dohnalovi za ochotu a vydatnou pomoc, dále svému vedoucímu RNDr. Radkovi Plašilovi, Ph.D. za rady a připomínky, Mgr. Petrovi Rubovičovi za výrobu fotodetektoru, Mgr. Michalovi Hejdukovi za pomoc při měření a všem, kteří mě při psaní této práce jakkoli podpořili.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Laserová absorpční spektroskopie

Autor: Štěpán Vyhlídka

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Plašil Radek, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Studium rekombinace iontů H_3^+ a N_2^+ v chladném plazmatu hraje klíčovou roli pro pochopení chemické kinetiky například v prostředí mezihvězdného prostoru či ve vrchních vrstvách planetárních atmosfér. K jejímu studiu se používá různých experimentálních metod, jejichž důležitou součástí je právě laserová absorpční spektroskopie. Z absorpčních spekter sledovaných iontů lze určit jejich koncentrace a teplota.

V rámci této práce je čtenář stručně seznámen s dvěma spektroskopickými technikami - Cavity ringdown spectroscopy a Laser induced reaction technique. Jsou popsána základní rozšíření spektrálních čar a z absorpčního spektra iontů H_3^+ a N_2^+ naměřených výše uvedenými metodami je určena jejich kinetická teplota. Protože je ale ovlivněna spektrální šířkou použitých laserových diod, součástí této práce je také popis jejího měření pomocí self-heterodynní metody a Fabry-Pérotova interferometru. Spektrální šířka je určena pro infračervený diodový DFB laser.

Klíčová slova: Spektroskopie, laser, CRDS, LIR

Title: Laser absorption spectroscopy

Author: Štěpán Vyhlídka

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Plašil Radek, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Study of recombination of molecular ions in cold plasma plays a key role in our understanding of chemical kinetics in interstellar space or in upper layers of planetar atmospheres. Various methods are used for its study of which important part is laser absorption spectroscopy. Concentration or temperature of measured ions can be found from their absorption spectra.

In the presented work two spectroscopic techniques are briefly introduced - Cavity ring-down spectroscopy and Laser induced reaction technique. Main mechanisms for spectral linewidth broadening are described and from absorption spectra of H_3^+ and N_2^+ ions measured by above-mentioned techniques their kinetic temperature is discovered. Because it is affected by spectral width of applied laser diodes, a part of this work also deals with description of its measurement by self-heterodyne method or Fabry-Pérot interferometer. The spectral width is found for infrared diode DFB laser.

Keywords: Spectroscopy, Laser, linewidth, CRDS

Obsah

Úvod	2
1 Základy absorpční spektroskopie	3
1.1 Rozšíření spektrální čáry	4
1.1.1 Vliv přístrojové funkce	4
1.1.2 Přirozené rozšíření	4
1.1.3 Dopplerovo rozšíření	5
1.1.4 Srážkové rozšíření	5
1.1.5 Voigtovo složené rozšíření	6
1.2 Metody určování parametrů laserů	7
1.2.1 Fabry-Pérotův interferometr	7
1.2.2 Self-heterodynní metoda	10
2 Cíl práce	12
3 Experiment	13
3.1 Spektrální šířka DFB laseru	13
3.2 Spektrální šířka diodového GaAlAs laseru	15
3.3 Experimentální metody	17
3.3.1 Cavity ringdown spectroscopy	17
3.3.2 Molekulární iont H_3^+	18
3.3.3 Laserem indukovaná reakce	20
3.3.4 Excitačního spektrum N_2^+ uvězněného v 22-pólové iontové pasti	21
3.4 Vyhodnocení kinetické teploty	22
3.4.1 Rozšíření spektrální čáry H_3^+	22
3.4.2 Rozšíření spektrální čáry N_2^+	24
Závěr	26
Seznam použité literatury	27

Úvod

Studium rekombinace iontů H_3^+ a N_2^+ v chladném plazmatu hraje klíčovou roli pro pochopení chemické kinetiky například v prostředí mezihvězdného prostoru či ve vrchních vrstvách planetárních atmosfér. K jejímu studiu se používá různých experimentálních metod, jejichž důležitou součástí je právě laserová absorpční spektroskopie.

Tato práce se zabývá několika různými tématy. Jejím faktickým cílem je určit kinetickou teplotu iontů H_3^+ z experimentu, který zkoumal jejich rekombinaci s elektrony, a kinetickou teplotu iontů N_2^+ v 22-pólové pasti. Kinetická teplota lze určit buď z rozdělení stavů a nebo pomocí rozšíření spektrální čár z naměřeného absorpčního spektra. V první kapitole je tedy čtenář uveden do problematiky absorpční spektroskopie a dále seznámen s nejběžnějšími rozšířeními spektrálních čar.

Pro přesné určení kinetické teploty je ale třeba také znát spektrální šířku použitých laserových diod, neboť naměřená rozšíření jsou její konvolucí s „opravdovým“ rozšířením. Druhá část první kapitoly proto obsahuje souhrn dvou spektroskopických metod určených k měření spektrálních šířek použitých laserů - diodového DFB a GaAlAs laseru se střední vlnovou délkou 1381.6 nm a 787 nm.

K určení spektrální šířky DFB laseru použitého pro studium rekombinace H_3^+ byla vybrána metoda Fabry-Pérotova interferometru. Vzhledem k šířce dopplerovského rozšíření iontů H_3^+ již za teploty 140 K totiž stačí zaručit, že spektrální šířka laseru nepřesáhne několik desítek MHz. Místo samotného Fabry-Pérotova interferometru byl k měření použit optický rezonátor zakončený kulovými zrcadly s odrazivostí blízké jedné, který byl běžně používán pro CRDS experimenty se stejným laserem. V tomto případě tedy lze oproti klasické metodě předpokládat větší přesnost měření.

Pro měření spektrální šířky GaAlAs laseru byla zvolena self-heterodynní metoda. Pomocí laseru byla získána kinetická teplota iontů N_2^+ v 22-pólové pasti. Naměřená teplota se ale od předpokládané, která odpovídá teplotě pasti, liší o přibližně 10 K. Jedno z možných vysvětlení této skutečnosti je, že rozdíl teplot byl částečně způsoben příliš velkou spektrální šířkou laseru a skutečná teplota iontů teplotě pasti přibližně odpovídá. Spektrální šířku GaAlAs laseru bylo tedy třeba přesněji určit než v případě prvního laseru.

Součástí práce je také popis dvou laserových absorpčních spektroskopických metod - Cavity ringdown spectroscopy a laserem indukované reakce. Tyto metody byly užity k získání absorpčních spekter výše uvedených iontů. CRDS je v podstatě klasickou absorpčně spektroskopickou metodou, ve které se využívá optického rezonátoru. To umožní měřit absorpční spektra i za velmi nízkých koncentrací. Metoda laserem indukované reakce funguje na úplně jiném principu. Pomocí laserového paprsku je vybuzena reakce, která by jinak neproběhla a z koncentrace jejího produktu je pak určeno absorpční spektrum původní molekuly.

1. Základy absorpční spektroskopie

Absorpční spektroskopii se nazývají experimentální metody, které sledují úbytek intenzity záření po průchodu nějakým prostředím v závislosti na jeho frekvenci či vlnové délce. Z absorpčního spektra daného prostředí lze pak určit, zda-li zkoumaný vzorek obsahuje nějaké konkrétní látky a popřípadě jejich koncentraci. Velkou výhodou absorpční spektroskopie je, že není třeba, aby mechanické části měřicí aparatury jakkoli přišly do přímého styku s měřeným vzorkem. Absorpční spektroskopii lze tedy nejen zkoumat vzorky, u kterých by mohla hrozit křížová kontaminace, ale i vzdálené objekty ve vesmíru. To ji předurčuje k širokému užití od analytické chemie (zjišťování koncentrace roztoku) přes molekulovou fyziku až po astronomii (složení mezihvězdných oblaků) (Svanberg, 2004, s. 1-4).

Laserová absorpční spektroskopie je zejména užívána k určování přítomnosti určitých molekul v plynech. Vysoká intenzita zdroje záření s úzkou spektrální šířkou umožňuje přesněji měřit absorpční spektra slabě absorbujících látek nebo látek v malých koncentracích. V kombinaci s kvalitním rezonátorem, který vzhledem k faktu, že intenzita světla ubývá exponenciálně se vzdáleností, kterou světlo v absorbujícím prostředí urazí (Lambert-Beerův zákon), zvýrazní absorpční spektrum, tato technika umožní detekci velmi nízkých koncentrací těžkých iontů v chladném plazmatu. Pro přesné určení kinetické teploty je nutné, aby spektrální šířka laseru byla mnohem menší než FWHM (plná šířka v polovině výšky) Dopplerova rozšíření spektrální čáry, neboť naměřená data jsou jejich konvolucí. Protože se ale FWHM Dopplerova rozšíření běžně pohybuje v řádu GHz i pro nízké teploty (např pro H_3^+ za teploty 140 K je řádově 1 GHz), je tato podmínka obvykle splněna.

Útlum záření při jeho průchodu zkoumaným prostředím je způsoben absorpcí fotonů na atomech a molekulách. Frekvencím, na kterých útlum nastává, odpovídají ve spektru příslušné absorpční čáry. Jejich energie je pomocí kvantové fyziky určena jako rozdíl dvou diskrétních energetických kvantových stavů, ve kterých se daná molekula či atom mohou nacházet. Absorpční čáry odpovídající změně jejich rotačních stavů leží typicky v oblasti mikrovlnného záření a čáry odpovídající změně vibračních stavů leží typicky v oblasti infračervené. Jejich šířka a tvar je dána rozdělením stavů a rozšířeními, která jsou uvedena níže.

Z těchto čar pak lze určit koncentrace částic v příslušných energetických stavech a kinetickou teplotu částic. Ta lze také určit podle četnosti obsazení jednotlivých energetických hladin. Je-li systém tvořený z identických částic v termodynamické rovnováze s absolutní teplotou T , obsazení energetických hladin se pak řídí Boltzmannovým rozdělením. Pro pravděpodobnost, že atom obsadí hladinu E_n , pak platí

$$p(E_n) = \frac{d_n}{Q} e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (1.1)$$

kde d_m je degenerační faktor popisující kolik různých kvantových stavů náleží k dané energetické hladině E_n a Q je partiční funkce (Fox, 2006, s. 346).

1.1 Rozšíření spektrální čáry

Excitační spektrum atomů není přesně čárové (monochromatické). Jeho tvar je určen různými jeho rozšířeními, které budou diskutovány v této kapitole.

Důležitým parametrem pro popis těchto rozšíření je FWHM - plná šířka v polovině výšky. Známe-li parametr gaussova rozdělení σ_G , pak pro gaussovské FWHM platí:

$$\Delta\sigma_G = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma_G \quad (1.2)$$

Pro FWHM lorentzovského rozšíření s pološířkou $\Delta\nu$ platí vztah:

$$\Delta\nu_{FWHM} = 2\Delta\nu \quad (1.3)$$

Frekvence často bývá uvedena v reciprokových centimetrech, které jsou klasickou spektroskopickou jednotkou. Pro přepočítání lze užít lineárního vztahu $1 \text{ cm}^{-1} = 29\,979 \text{ Mhz}$ (Svanberg, 2004, s. 3).

1.1.1 Vliv přístrojové funkce

Přístrojové rozšíření se netýká pouze spektroskopických měření. Popisuje, jak moc je měření ovlivněno přístroji, na kterých ho uskutečňujeme. Matematicky je popsáno konvolucí skutečného signálu s přístrojovou funkcí. V našem případě je každý element spektra $d\nu$ je rozšířen přístrojovou funkcí $f(s)$. Pro naměřené spektrum $S(\nu)$ pak platí:

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} a(\nu - s)f(s)ds, \quad (1.4)$$

kde $a(\nu)$ je původní spektrum. Přístrojová funkce je určena mnoha různými faktory jako například přesností jednotlivých přístrojů použitých v experimentu, jejich vzájemném použití atd. Pokud ji dokážeme odhadnout nebo přímo spočítat, můžeme pak naměřená data zpřesnit dekonvolucí.

1.1.2 Přirozené rozšíření

Z Heisenbergova principu neurčitosti $\tau\Delta E > h$ plyne, že pro excitované stavy, jež mají omezenou dobu života τ , existuje jistá neurčitost v energii. Pokaždé, když deexcitují, vyžáří nepatrně jiné množství energie. To je právě popsáno přirozeným rozšířením. Teoretická hodnota vyzařené energie (vyjádřená frekvenčně) odpovídá středu přirozeného rozšíření. Platí, že pro stavy s krátkou dobou života je rozšíření široké, zatímco pro stabilní stavy velmi úzké.

Pro přechod mezi hladinami m a n , jimž odpovídají doby života τ_m a τ_n , je přirozená šířka spektrální čáry dána vztahem:

$$\Delta\nu_P = 1/h(\Delta E_n + \Delta E_m) = 1/\pi\left(\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m}\right) \quad (1.5)$$

Z naměřených dat ji lze získat jako pološířku funkce tvaru čáry s lorentzovským profilem (Fox, 2006, s. 56):

$$p(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_P}{2(\nu - \nu_0)^2 + 1/2(\Delta\nu_P)^2}, \quad (1.6)$$

který je symetrický kolem frekvence

$$\nu_0 = 1/h(E_n - E_m) \quad (1.7)$$

1.1.3 Dopplerovo rozšíření

Tepelný pohyb částic způsobuje, že u jimi absorbovaného nebo emitovaného záření dochází k frekvenčnímu posuvu vlivem Dopplerova efektu. Pro frekvenční posun ν_D platí:

$$\nu_D = (1 + v_x/c)\nu_0, \quad (1.8)$$

kde v_x je rychlost částice, c rychlost světla a ν_0 počáteční frekvence záření. Rychlost tepelně se pohybujících částic je dána gaussovským rozdělením. Spektrální čára má pak gaussovský profil (Fox, 2006, s. 58):

$$m(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{Mc^2}{2k_B T} \frac{(\nu-\nu_0)^2}{\nu_0^2}}, \quad (1.9)$$

kde M je hmotnost částic a T kinetická teplota. V praxi naměřená data aproximujeme Gaussovým rozdělením:

$$g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_D} e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2\sigma_D^2}} \quad (1.10)$$

Porovnáním vztahu (1.9) a (1.10) lze z naměřených dat určit kinetickou teplotu T :

$$T = \left(\frac{\sigma_D}{\nu_0}\right)^2 \frac{Mc^2}{k_B} \quad (1.11)$$

1.1.4 Srážkové rozšíření

Tepelný pohyb vyzařujících částic také vede k jejich srážkám s ostatními částicemi plynu. Ty mohou být pružné a nepružné. V případě nepružných srážek dochází k výměně energie mezi interagujícími částicemi. To vede k přeskokům mezi jejich energetickými hladinami, což mění jejich dobu života τ , která ovlivňuje i šířku příslušné spektrální čáry. Pokud nastane pružná srážka, tak k přenosu vnitřní energie nedochází, ale nastane náhodná změna fáze vlnové funkce příslušné energetické hladiny. To vede k jejímu rozšíření, které je dáno lorentzovským profilem a pološířkou určenou vztahem (Fox, 2006, s. 57):

$$\Delta\nu_S = \frac{f}{\pi}, \quad (1.12)$$

kde f je frekvence srážek v daném plynu. Pro plyn s koncentrací N a srážkovou konstantou k_c , pak platí:

$$f = Nk_c \quad (1.13)$$

Frekvenci srážek můžeme také odhadnout pomocí účinného průřezu srážky σ

$$f = \sqrt{2}\sigma N v_a, \quad (1.14)$$

kde v_a je střední aritmetická rychlost pro kterou platí

$$v_a = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \quad (1.15)$$

Pro účinný průřez srážek platí přibližně vztah

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2, \quad (1.16)$$

kde r_1 a r_2 jsou efektivní poloměry srážejících se molekul. Z výše uvedených vztahů vyplývá, že pološířka srážkového rozdělení závisí na velikosti tlaku. Pro měření za vysokého tlaku je vliv tohoto rozšíření nejvýznamnější.

1.1.5 Voigtovo složené rozšíření

Voigtovo rozšíření spektrální čáry obecně vzniká složením předcházejících dvou rozšíření - Dopplerova a srážkového. Matematicky je dáno konvolucí dvou rozšíření, jednoho s gaussovským profilem a druhého s lorentzovským. Předpokládá jejich vzájemnou nezávislost a je zejména důležité v případě, když obě rozšíření mají podobné pološířky. Má tvar (Hartmann, 2008, s. 79):

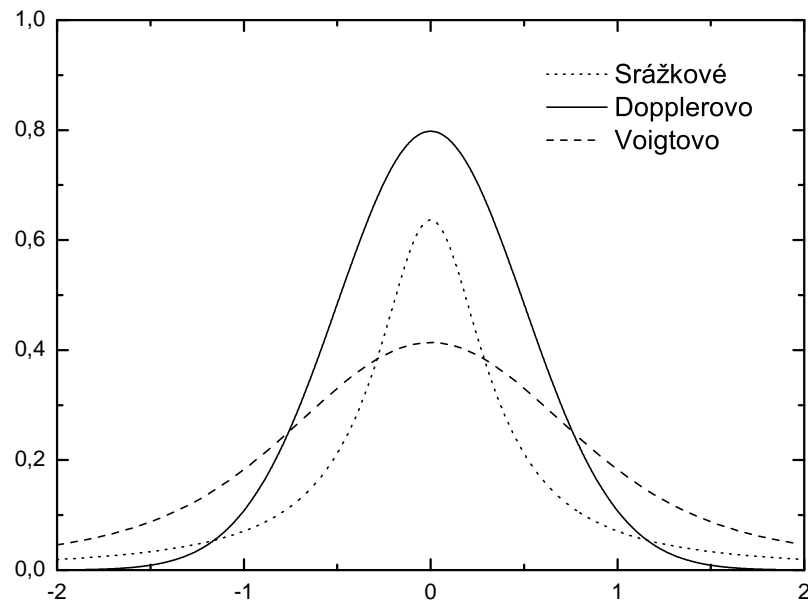
$$V(x) = \frac{a}{\pi^{3/2} \sigma_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(x-t)^2 + a^2} dt, \quad (1.17)$$

kde a je poměr pološířky srážkového a Dopplerova rozšíření

$$a = \frac{\Delta\nu}{\sigma_D} \quad (1.18)$$

a x je

$$x = \frac{\nu - \nu_0}{\sigma_D} \quad (1.19)$$



Obrázek 1.1: Porovnání Dopplerova, srážkového a Voigtova složeného rozšíření pro $\sigma_D = 0.5$ a $\Delta\nu = 0.5$.

1.2 Metody určování parametrů laserů

Vynález a následný rozvoj laseru v druhé polovině dvacátého století vedl také k rozšíření spektroskopických metod, neboť rozlišení klasických přestalo být dostatečné. Například měření spektra pomocí Fabry-Pérotova interferometru, poskytuje přesné rozlišení v řádu MHz. To již nemusí být dostatečné ani pro běžné polovodičové lasery. Spektrální šířka běžných diodových laserů dosahuje maximálně několika MHz, spektrální šířka speciálně upravených diodových DFB (distributed-feedback) laserů se pohybuje v řádu kHz.

Tato kapitola shrnuje dvě základní metody měření spektrální šířky čáry laseru - výše zmíněný Fabry-Pérotův interferometr, tzv. self-heterodynní metodu a její variace.

V experimentu byly použity dva různé lasery - diodový DFB laser se střední vlnovou délkou 1381.6 nm s diodou NLK1E5GAAA od firmy NTT Electronics a laser s GaAlAs diodou HL7851G se střední vlnovou délkou 787 nm od firmy Hitachi. Spektrální šířku druhého GaAlAs laseru bylo třeba velmi přesně určit, neboť byl použit v experimentech s velmi nízkou teplotou a těžkými ionty. Ty pak mají dle vztahu (1.15) nízkou tepelnou rychlost, což vede k úzkému Dopplerovu rozšíření. Bylo tedy třeba zaručit, aby spektrální šířka laseru byla výrazně menší. Spektrální šířka prvního laseru se pohybuje v řádu stovek kHz a druhého v řádu MHz. Měření spektrální šířky druhého laseru nebylo z technických důvodů zatím uskutečněno, experimentální aparatura byla ale v rámci této bakalářské práce připravena.

U obou laserů je předpokládáno lorentzovské spektrum, které reflektuje přirozenou spektrální šířku laseru (Miloni, 2010, s.203).

1.2.1 Fabry-Pérotův interferometr

Fabry-Pérotův interferometr navrhl v roce 1899 C. Fabry a A. Pérot. Oproti Michelsonově interferometru představuje velmi výrazný posun, neboť v něm nastává vícenásobná konstruktivní interference, která umožňuje mnohem přesnější měření vlnové délky. Skládá se ze dvou paralelních zrcadel, jejichž vzájemnou vzdálenosti l můžeme měnit. Zpravidla požadujeme, aby zrcadla měla vysokou reflektivitu R a byl mezi nimi prázdný prostor vyplněný vakuem, případně vzduchem.

Pokud na Fabry-Pérotův interferometr dopadá rovinná vlna s vlnovou délkou λ pod úhlem θ , dochází k jejímu částečnému odrazu a průchodu oběma zrcadly. Její jednotlivé paprsky pak mezi sebou interferují. Mají různé velikosti amplitud v důsledku násobení původní amplitudy příslušnými koeficienty propustnosti a odrazivosti a různé fáze dané rozdílnou optickou drahou. Pro fázové zpoždění δ n -krát odražené vlny platí (jediným odrazem je myšlen odraz od obou zrcadel a následný průchod interferometrem):

$$\delta = \frac{4\pi n l \cos \theta}{\lambda} = 2kl, \quad (1.20)$$

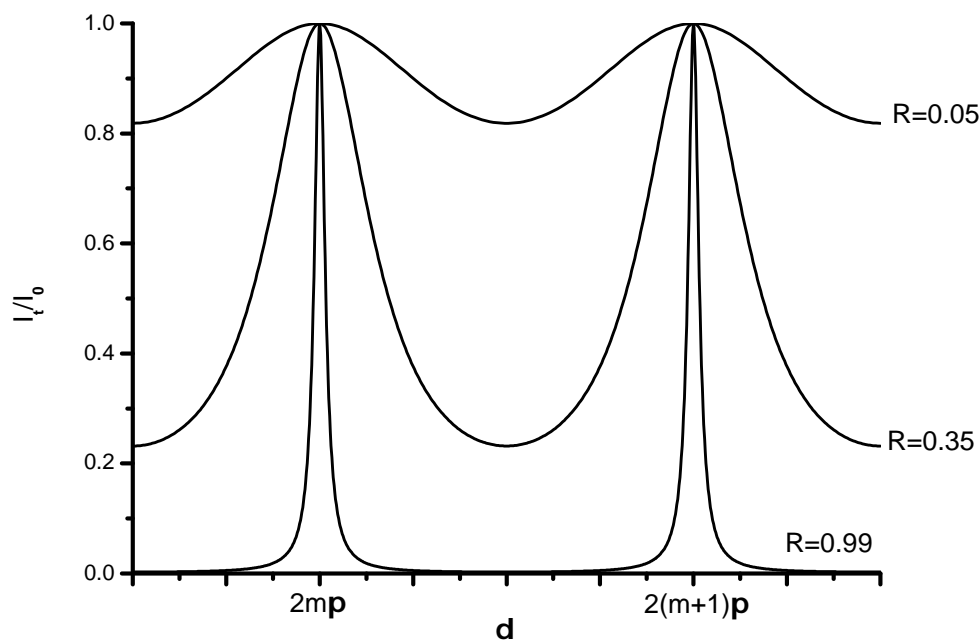
kde k je vlnový vektor. Lze spočíst Yariv, 2007, s.162, že pro intenzitu prošlého světla platí vztah

$$I_t = \frac{I_0}{1 + \frac{(1-R)^2}{4R} \sin^2 (\delta/2)} \quad (1.21)$$

Intenzita prošlého světla tedy nabývá maxima, pokud platí

$$\delta = \frac{4\pi n l \cos \theta}{\lambda} = 2m\pi, \quad (1.22)$$

kde n je index lomu prostředí mezi zrcadly a m je celé číslo.



Obrázek 1.2: Závislost transmise Fabry-Pérotova interferometru na fázovém zpoždění. δ

Za použití vztahu $c = \lambda\nu$ můžeme vztah (1.22) převést na optickou frekvenci ν . Pro frekvenční vzdálenost sousedních modů (maxim intenzity) pak platí:

$$\Delta\nu = \nu_{m+1} - \nu_m = \frac{c}{2nl \cos \theta} \quad (1.23)$$

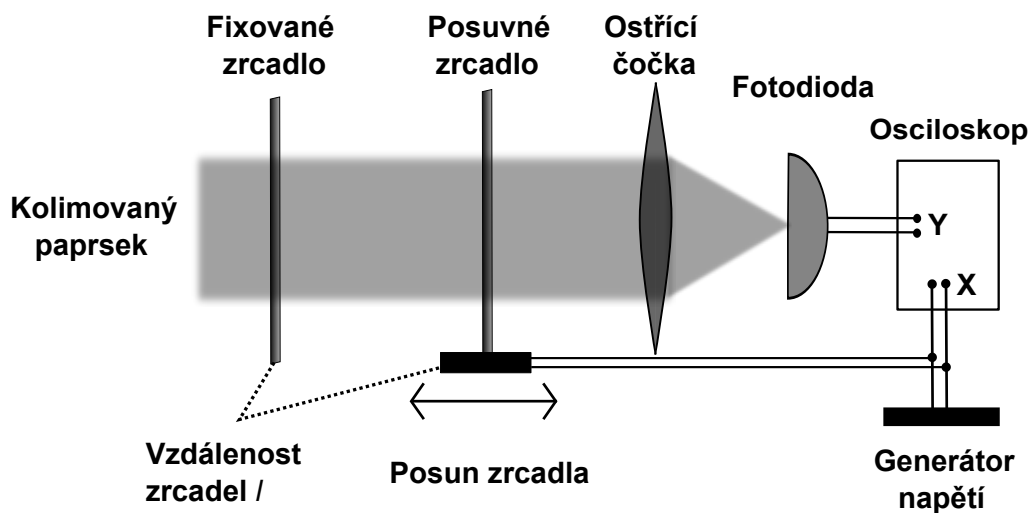
Fabry-Pérotův interferometr lze použít také jako analyzátor optického spektra (Yariv, 2007, s. 170). Pokud se ve vztahu (1.23) zvolí úhel θ jako nulový, lze snadno spočítat, o kolik se změní rezonanční frekvence, posunou-li zrcadla o element dl . Platí:

$$\frac{d\nu}{\Delta\nu} = -\frac{dl}{\lambda/2n} \quad (1.24)$$

Ze vztahu (1.24) tedy vyplývá, že postupným zvětšováním elementu dl až o $\lambda/2n$ můžeme proskenovat oblast o spektrální šířce $\Delta\nu$. Při aplikaci tohoto postupu je třeba vzít v potaz, že spektrální šířka zkoumaného světla musí být menší než $\Delta\nu$ a zároveň musí platit, že $dl < \lambda/2n$, aby naměřená data byla jednoznačná. Rozlišovací schopnost etalonu $\Delta\nu_{1/2}$ je dána vztahem:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\Delta\nu}{F} = \frac{c}{2nlF \cos \theta}; \quad F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}, \quad (1.25)$$

kde F je kvalita (jemnost) daného zrcadla. Na obrázku 1.3 je nakresleno uspořádání, ve kterém je Fabry-Pérotův interferometr použit jako spektrální analyzátor. Na obrázku 1.4 je demonstrováno naměřené spektrum He-Ne 6328A laseru, jak je uvedeno v Yariv (2007).



Obrázek 1.3: Experimentální uspořádání ve kterém je Fabry-Pérotův interferometr použit jako spektrální analyzátor.

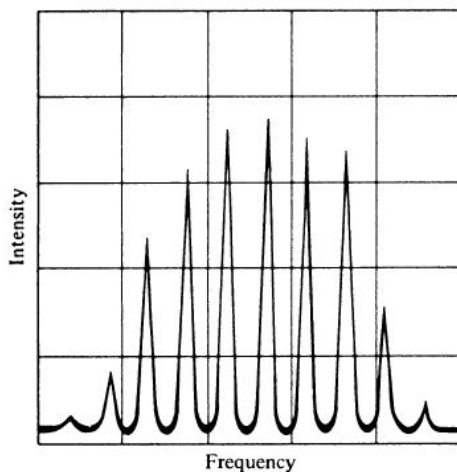


Figure 4.12 Intensity versus frequency analysis of the output of a He-Ne 6328 Å laser obtained with a scanning Fabry-Perot etalon. The horizontal scale is 250 MHz per division.

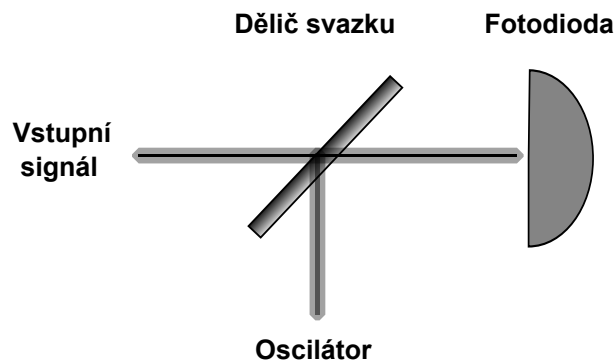
Obrázek 1.4: Spektrum He-Ne 6328A laseru měřené metodou Fabry-Pérotova interferometru. Převzato z Yariv (2007).

1.2.2 Self-heterodynní metoda

Heterodynní metody byly poprvé v praxi užity vynálezcem Reginaldem Fessendenem, aby bylo možné přijímat Morseovu abecedu v éře bezdrátové telegrafie. Princip metody v oboru mikrovlnných a rádiových vln spočíval v tom, že se v přijímači smíchal slabý vstupní signál s rádiovým signálem buzeným oscilátorem, jehož frekvence byla blízko té vstupní. Míchání signálu muselo probíhat v nějakém nelineárním prvku, aby nedocházelo k jeho superpozici. Připojil-li se pak smíchaný signál k reproduktoru, vznikly zázněje s frekvencí v oblasti slyšitelnosti. Smícháním totiž vznikly dvě nové frekvence - součet a rozdíl frekvencí vstupního signálu a oscilátoru. V praxi se pak rozdíl frekvencí nechal a ostatní odfiltrovaly. Matematicky lze princip heterodynní metody vyjádřit pomocí goniometrické identity

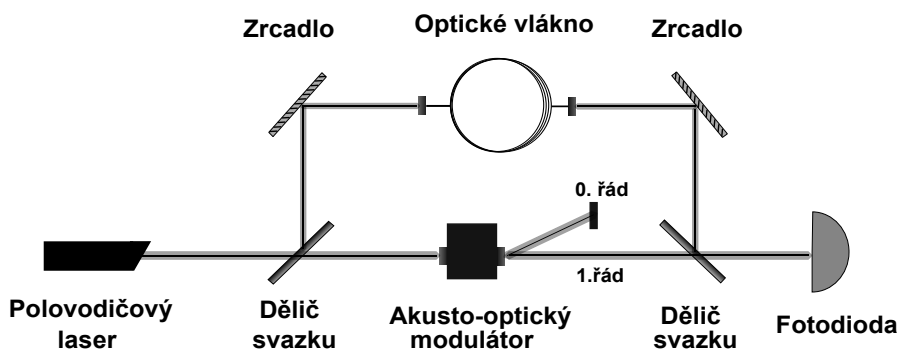
$$\sin(\omega_{vstup}t) \sin(\omega_{osc}t) = 1/2(\cos((\omega_{vstup} + \omega_{osc})t) - \cos((\omega_{vstup} - \omega_{osc})t)).$$

Optická heterodynní metoda funguje na podobném principu s rozdílem, že není potřeba užívat před detektorem prvek, na kterém se signál nelineárně míchá. To se totiž děje přímo na fotodiodě. Proud procházející diodou je přímo úměrný intenzitě, která je kvadrátem součtu jednotlivých elektrických intenzit. Lze rozložit na dvě části. První část, která je součtem jednotlivých intenzit a je v čase konstantní, se odfiltruje a druhá „interferenční“ část dále zpracovává. Velikost její amplitudy je rovna součinu jednotlivých původních amplitud. Optická heterodynní metoda tak v podstatě ulehčuje detekci slabého vstupního signálu tím, že ho nepřímou zesílí.



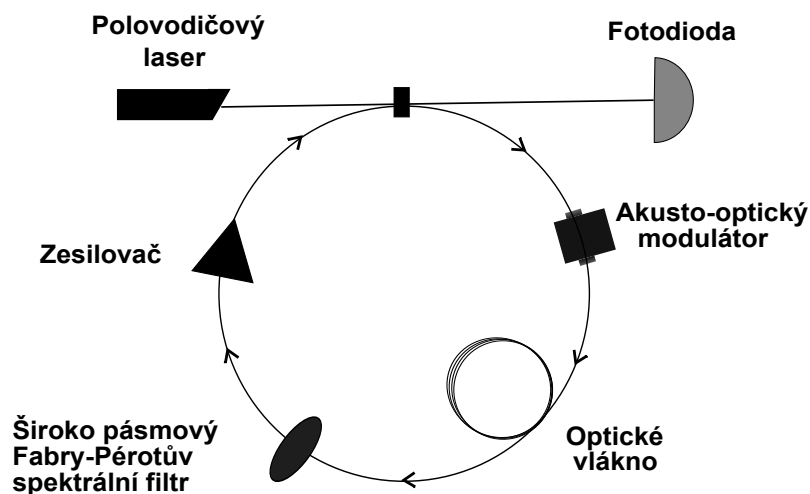
Obrázek 1.5: Schéma experimentu pro heterodynní metodu

Pro změření spektrální šířky monofrekvenčního laseru se standardně užívá self-heterodynní metoda. Jedná se v podstatě o interferenční optickou heterodynní metodu. Princip této metody publikovat v roce 1980 Okoshi (Okoshi et al., 1980). Její schéma je na obrázku 1.6. Laserový svazek na vstupu se nejdříve rozdělí na děliči, jedna jeho část je nasměrována do optického vlákna dlouhého řádově kilometry, aby získala fázové zpoždění τ_d . To by mělo být větší než koherenční doba laseru τ_c . Druhá část, která prakticky nahrazuje lokální oscilátor, projde akusto-optickým modulátorem, který posune její frekvenci o ω_M . Frekvenční posun bývá řádově několik desítek MHz, aby byla výsledná složená frekvence mnohem vyšší než je spektrální šířka laseru. Nakonec se oba svazky smísí na děliči a jsou nasměrovány na fotodiodu, kde spolu interferují. Na osciloskopu pak lze pozorovat lorentzovské spektrum laseru se středem přibližně v ω_M .



Obrázek 1.6: Klasické experimentální uspořádání self-heterodynní metody

Tato metoda je vhodná zejména pro měření polovodičových laserů s relativně velkou spektrální šířkou čáry. Pro měření spektra například vláknových laserů je však tato metoda nevhodná, neboť jsou nutná optická vlákna dlouhá řádově desítky kilometrů. V roce 1990 byla tímto způsobem změřena spektrální šířka laseru, u kterého bylo jako aktivní prostředí použito optické vlákno vyrobené z erbia (Dawson et al., 1992). Pro dosažení rozlišení 1.4 kHz bylo třeba užít 72 km dlouhé vlákno. Proto byla původní self-heterodynní metoda postupně vylepšována, aby bylo možné použít kratší optické vlákno a zamezit tak ztrátě intenzity. Experimentální uspořádání jedné z variant, které se užívají (Dawson et al., 1992), je znázorněno na obrázku 1.7.



Obrázek 1.7: Schéma self-heterodynní metody s krátkým vláknem a zesilovačem. Svazek je rozdělén děličem na dvě části. První část je nejdříve odvedena do akusto-optického modulátoru. V něm je 0. řád odstíněn a 1.řád s frekvenčním posunem ω_M pokračuje do optického vlákna, kde získá fázové zpoždění τ_d . Dále pokračuje do Fabry-Pérotova spektrálního filtru, je zesílen zesilovačem a nakonec doveden zpátky na dělič. Druhá část svazku je vedena přímo na fotodiodu, kde interaguje s prvním svazkem.

2. Cíl práce

1. Seznámení s principem laserové absorpční spektroskopie a metodami určování parametrů laserů.
2. Měření spektrální šířky laserových diod.
3. Vyhodnocení kinetické teploty ze spekter získaných pomocí laserových diod charakterizovaných v předcházejícím kroku.

Tato bakalářská práce má za cíl určit kinetickou teplotu z absorpčních spekter iontů H_3^+ a N_2^+ získaných laserovými absorpčními spektroskopickými metodami. Protože ale ionty N_2^+ mají relativně velkou hmotnost a jejich spektrum bylo získáno za nízkých teplot, byla Dopplerova rozšíření jejich spektrálních čar poměrně úzká. Pro přesné určení kinetické teploty tedy bylo třeba vybrat vhodnou metodu a určit spektrální šířky použitých laserů.

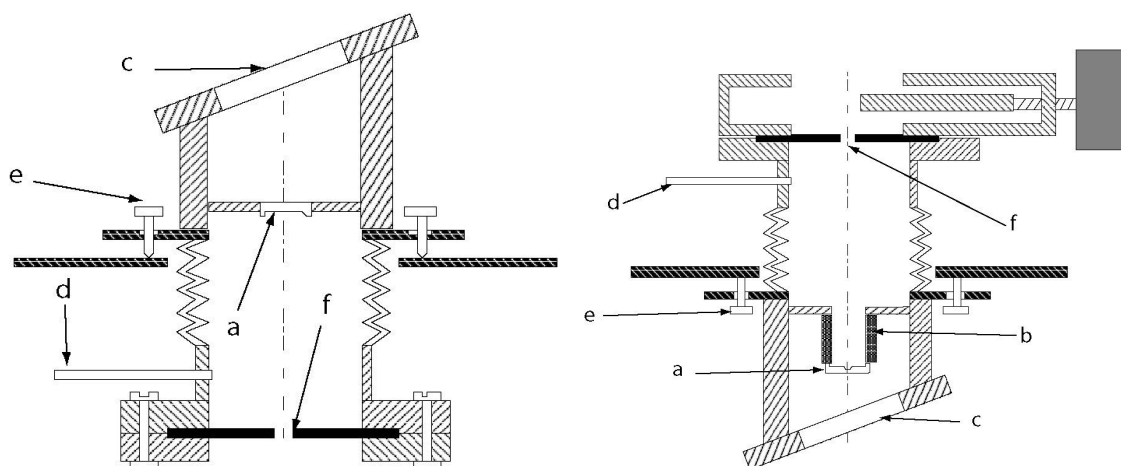
3. Experiment

3.1 Spektrální šířka DFB laseru

Spektrální šířka diodového DFB laseru o střední vlnové délce 1381.6 nm byla měřena metodou Fabry-Pérotova interferometru. Teplota laserové diody byla stabilizována a kontrolována Peltiérovým článkem. Vlnovou délku laseru bylo možné měnit pomocí nastavení proudu procházejícím diodou nebo její teploty.

Jako Fabry-Pérotův interferometr byl použit optický rezonátor, který byl běžně užíván pro CRDS experimenty, ve kterých byl jako zdroj světla použit stejný laser, jako ten jehož spektrum bylo měřeno. To zaručilo vysokou reflektivitu a tím i vysokou kvalitu rezonátoru pro měřenou vlnovou délku.

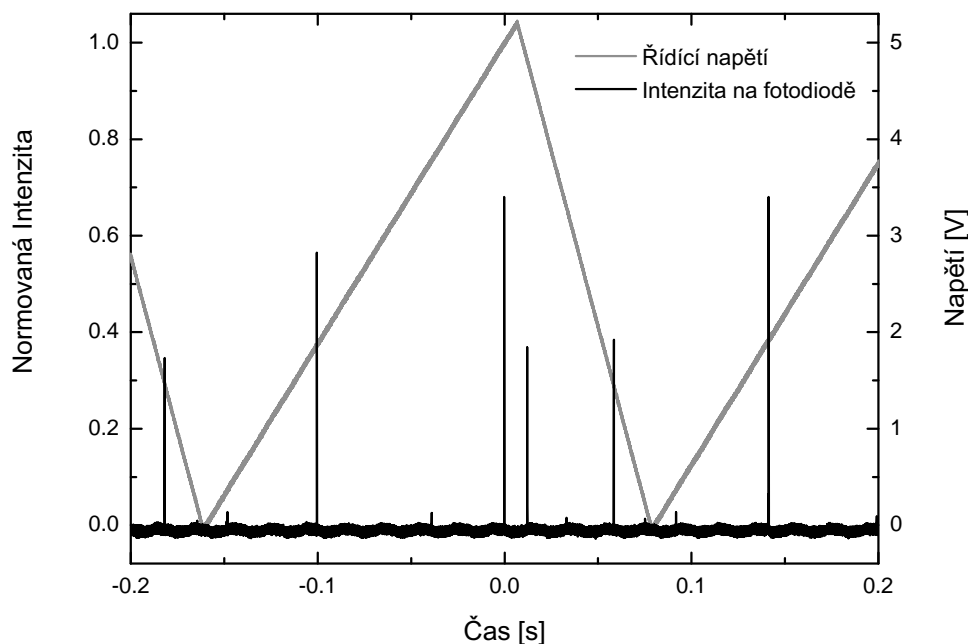
Rezonátor byl tvořen dvěma kulovými zrcadly ve vzdálenosti 75 cm, čemuž odpovídá dle vztahu (1.23) frekvenční vzdálenost sousedních módů ($\Delta\nu = 200$ Mhz). Zrcadla měla poloměr křivosti 1 m a průměr 0.775 cm. Výrobce udaná odrazivost pro měřenou vlnovou délku byla $R = 0.99997$. Řez předním a zadním uložením zrcadel rezonátoru je na obrázku 3.1. Přední zrcadlo bylo uchycené na piezo-elektrickém válečku, pomocí kterého šla jemně korigovat vzdálenost l zrcadel.



Obrázek 3.1: Řez zadním (vlevo) a předním (vpravo) uložením zrcadel rezonátoru. a) zrcadlo; b) piezoelektrický váleček; c) vstupní a výstupní okno; d) přívod absorpčního média; e) ladící šrouby; f) clona zabráňující pádu prachu na zrcadlo; obrázky jsou převzaty z diplomové práce Josefa Varju (2006).

Experimentální uspořádání pro měření vlnové délky metodou Fabry-Pérotova interferometru je na obrázku 1.3. Laserový paprsek byl optickou soustavou zrcátek odveden do optického rezonátoru. Jeho délka byla korigována pomocí piezoelektrického válečku, který byl připojen na generátor napětí Agilent 33 210A a u něhož je předpokládána lineární závislost na napětí. Napětí z generátoru bylo desetkrát zesíleno zesilovačem. Výstupní svazek byl čočkou zaostřen na fotodetektor. Tím byla lavinová InGaAs fotodiody s pracovním rozsahem 1100-1700 nm. Signál z fotodiody a napětí bylo dále zpracováno digitálním osciloskopem.

Velikost napětí na generátoru bylo třeba nastavit tak, aby změna vzdálenosti l zrcadel byla větší než vzdálenost sousedních modů. Na osciloskopu pak bylo možné pozorovat maximum transmise rezonátoru pro dvě různé časové hodnoty. Jelikož jejich rozdíl odpovídá frekvenční vzdálenosti sousedních modů ($\Delta\nu = 200$ MHz), bylo takto možné časovou závislost naměřené intenzity na fotodiodě přeskálovat na frekvenční. Na obrázku 3.2 je znázorněna naměřená závislost intenzity na fotodiodě na průběhu napětí.



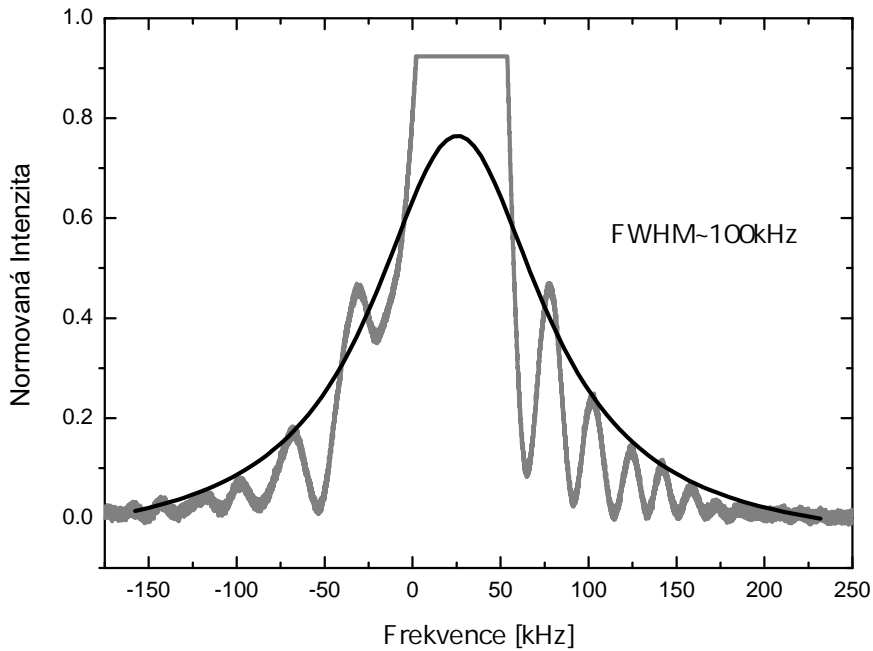
Obrázek 3.2: Free spectral range pro pilovitý průběh napětí se symetrií 70%, periodou 240 ms, high offset 5.2 V a low offset 0 V.

Maxima transmise rezonátoru pak měla pod dostatečným rozlišením spektrální strukturu měřeného laseru. Dvě takto naměřená spektra proložená lorentzovskou křivkou jsou uvedena na obrázcích 3.3 a 3.4. Proložení gaussovskou křivkou se od lorentzovské v rámci řádového odhadu spektrální šířky nelišilo.

Celé měření bylo zatíženo velkou chybou, protože probíhalo na hranici teoretické rozlišovací schopnosti spektrometru (1.25), jež se pohybovala v řádu desítek kHz, a zároveň protože nebyla přímo známa závislost prodloužení rezonátoru na napětí. Experimentálně bylo pouze ověřeno, že se tato závislost během měření nijak nemění. Také docházelo k naplňování a postupnému vyhasínání rezonátoru, kterého se využívá při CRDS experimentech a které se vyznačuje prudkým nárůstem a posléze exponenciálním poklesem intenzity. To lze spatřit na obrázku 3.4. Proto byla intenzita některých maxim (zejména prostředního) větší než by tomu odpovídalo jejich okolí a bylo třeba tento jev vzít v potaz při fitování lorentzovských křivek.

Také to způsobilo, že z části naměřených dat nebylo možné spektrální šířku laseru určit. Naplnění rezonátoru proběhlo příliš rychle, což narušilo spektrální strukturu laseru. Ukázka takového průběhu je uvedena na obrázku 3.5.

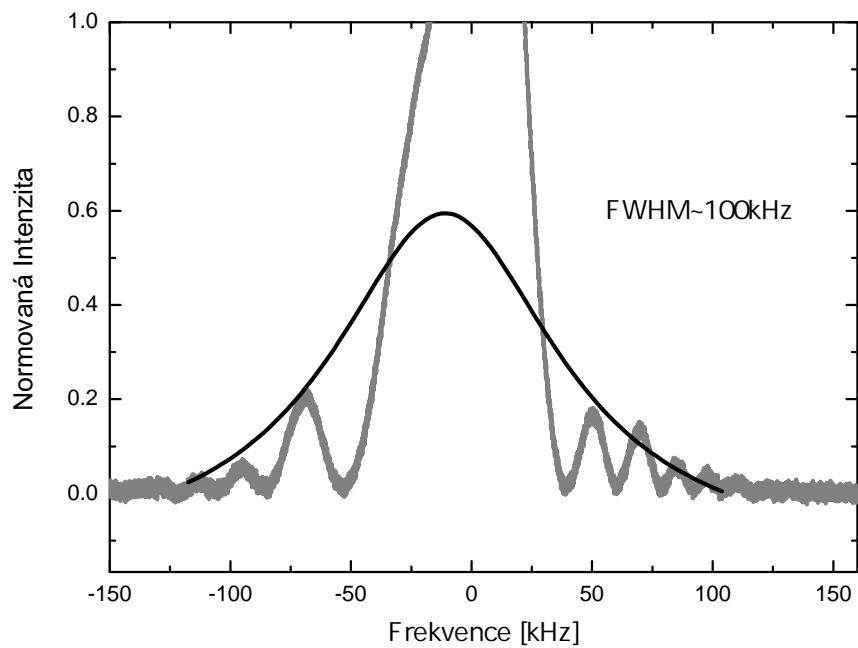
Spektrální šířka diodového DFB laseru byla řádově změřena na $\Delta\nu \sim [100 \pm 80]$ kHz. Laser byl použit na měření kinetické teploty iontů H_3^+ během jejich re-kombinace s elektrony. Teplota iontů T^H byla změřena v rozsahu $[130 - 145]$ K. Nejnižší naměřené teplotě $T_3^H = [132 \pm 3]$ K odpovídá FWHM Dopplerova rozšíření $\sigma_D = [1.03 \pm 0.05]$ GHz. Vliv spektrální šířky laseru byl na určení kinetické teploty tedy zanedbatelný.



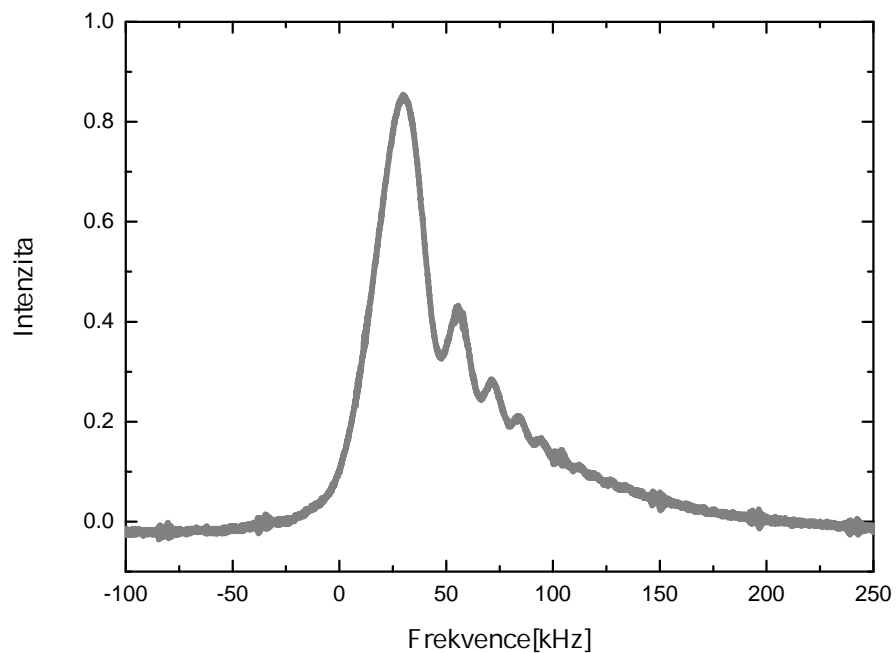
Obrázek 3.3: Naměřené spektrum diodového DFB laseru proložené lorentzovskou křivkou.

3.2 Spektrální šířka diodového GaAlAs laseru

Pro změření spektrální šířky diodového GaAlAs laseru se střední vlnovou délkou 787 nm byla vybrána self-heterodynní metoda a byla připravena experimentální aparatura dle schématu na obrázku 1.6. Kvůli technickým obtížím při oživování nového detektoru se měření zatím neuskutečnilo.



Obrázek 3.4: Naměřené spektrum diodového DFB laseru proložené lorentzovskou křivkou.



Obrázek 3.5: Naměřené spektrum diodového DFB laseru v případě rychle naplňeného rezonátoru. Nepoužitelné pro výpočet.

3.3 Experimentální metody

V této kapitole bude čtenář velmi stručně zaveden do problematiky rekombinace molekulárních iontů H_3^+ s elektrony a seznámen s naprostými základy laserových spektroskopických metod CRDS (Cavity ringdown spectroscopy) (Berden et al., 2000) a LIR (laserem indukovaná reakce) v 22-pólové pasti (Gerlich et al., 1999). Protože přesný a podrobný popis těchto témat přesahuje rámec této bakalářské práce, bude dále uvedena zejména motivace, základní principy a důležité závěry.

3.3.1 Cavity ringdown spectroscopy

Cavity Ringdown Spectroscopy (CRDS) momentálně patří ke spektroskopickým metodám s nejvyšší citlivostí. Její velkou výhodou oproti klasické absorpční spektroskopii je, že je absolutní. Není tedy třeba provádět referenční měření. Vzhledem k tomu, že charakteristická doba exponenciálního poklesu (tzv. ringdown, viz níže) nezávisí na intenzitě laseru, naměřené absorpční spektrum není ovlivněno jejími fluktuacemi.

Princip jednotlivých CRDS metod lze jednoduše demonstrovat na pulzní CRDS (O’Keefe, 1988). Detailní popis různých CRDS metod zveřejnil Berden et al. v roce 2000 (Berden G. et al., 2000).

Základním prvkem CRDS aparatury je optický rezonátor s délkou d zakončený kulovými zrcadly v nekonfokálním uspořádání s reflektivitou R blízké jedné. Zdrojem světla je laser nastavený v pulzním režimu se spektrální intenzitou $I(\nu)$ a délkou pulzu τ :

$$\tau < 2d/c \quad (3.1)$$

Tím se zamezí jeho interferenci sama se sebou. Vzhledem k velké odrazivosti zrcadel je také výhodou laserového pulzu oproti laseru pracujícímu v kontinuálním režimu fakt, že umožní do rezonátoru dostat paprsek o dostatečně intenzitě.

V rezonátoru se pak paprsek postupně odráží od zrcadel. Jeho intenzita je s každým odrazem R -krát zeslabena a zároveň je její část absorbována médiem v rezonátoru. Pokles intenzity je dán Lambert-Beerovým zákonem. Po n odrazech je pak velikost intenzity paprsku dána vztahem

$$I(\nu, n) = I(\nu)R^n e^{-2nA(\nu)}, \quad (3.2)$$

kde $A(\nu)$ je absorbance daného média. Za použití substituce $t = 2dn/c$ převádějící počet odrazů na čas t , pak lze vztah (3.2) vyjádřit jako:

$$I(\nu, t) = I(\nu, 0)e^{-\frac{t}{\tau(\nu)}}, \quad (3.3)$$

kde charakteristická doba exponenciálního poklesu $\tau(\nu)$ je měřenou veličinou a používá se pro ni termín „ringdown“. Za předpokladu, že se odrazivost zrcadel R mění s frekvencí ν velmi málo, lze aproximovat vztahem:

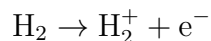
$$\frac{1}{\tau(\nu)} = \frac{c(\ln(R(\nu) - A(\nu)))}{d} \doteq \frac{1}{\tau_0} + \frac{c}{d}A(\nu), \quad (3.4)$$

kde konstanta τ_0 vyjadřuje charakteristickou dobu prázdného rezonátoru a lze na ni pohlížet jako na pozadí. Pro absorpční spektrum daného média pak platí:

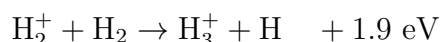
$$A(\nu) = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau(\nu)} \right) \quad (3.5)$$

3.3.2 Molekulární iont H_3^+

Molekulární iont H_3^+ je jednou z více než 130 zatím pozorovaných molekul a iontů vyskytujících se v mezihvězdném prostoru. Po molekule H_2 je také nejčastěji vznikající molekulou v důsledku ionizace vodíku kosmickým zářením.



H_3^+ byl poprvé pozorován J.J. Thompsonem v roce 1911. V roce 1925 popsali Hogness a Lunn (Hogness, 1925) jeho vznik exotermní reakcí s velkým účinným průřezem:



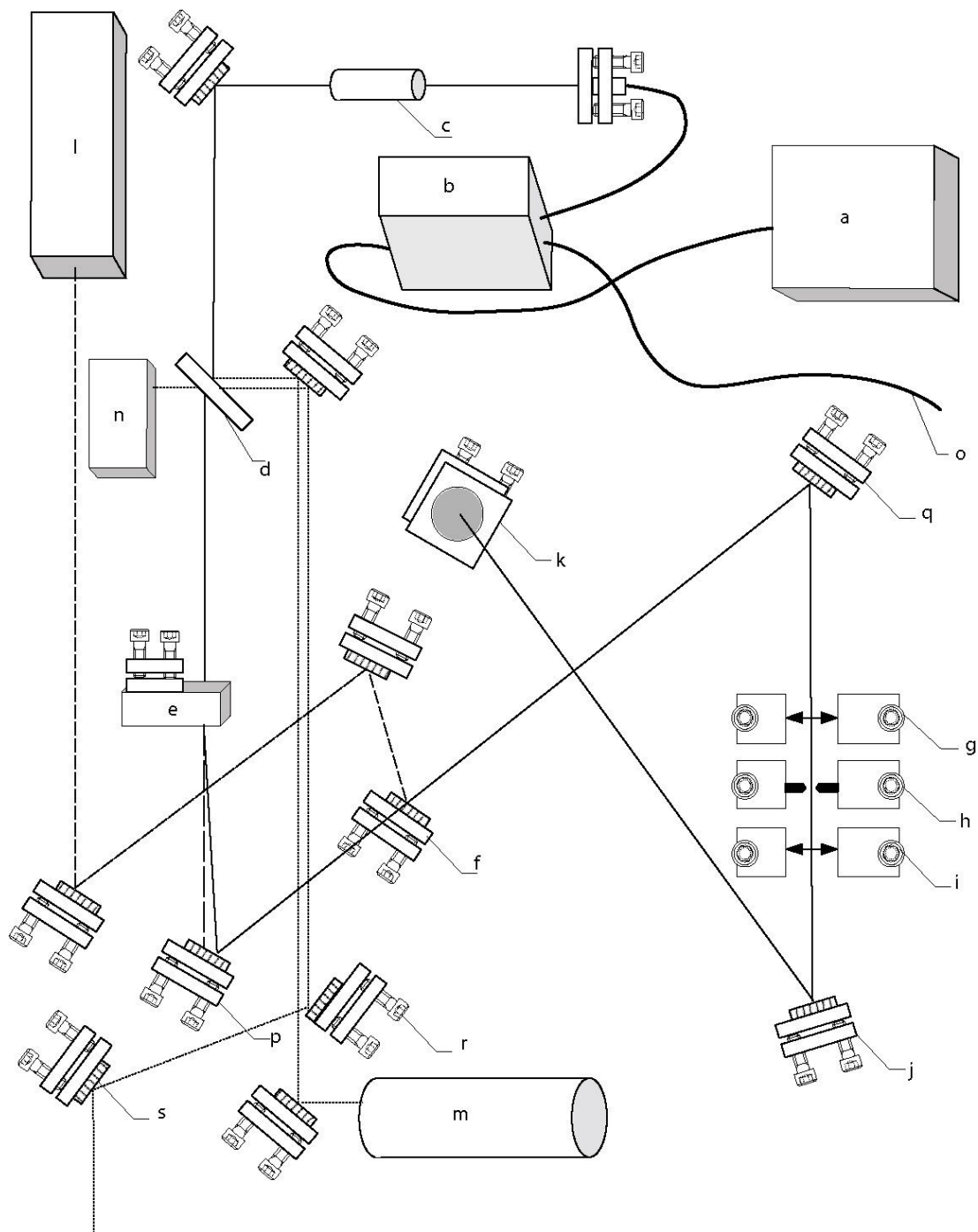
V kosmickém prostoru je velmi důležitý, neboť kvůli malé vazebné energii třetího protonu je jeho donorem. Buď zrekombinuje s elektronem nebo zreaguje s okolními molekulami (zejména H_2 , D_2 a HD), předá jim proton a tím spustí řetězec dalších chemických reakcí vedoucích ke vzniku například složitějších organických molekul nebo vody.

Studium rekombinace H_3^+ s elektrony je také zajímavé z teoretického hlediska pro kvantovou fyziku, neboť H_3^+ je nejjednodušším molekulárním iontem a při jejím vyšetřování je možno ověřovat základní principy.

Experiment, z něž byly vyhodnoceny kinetické teploty, proběhl na cw-CRDS aparatuře popsané níže. Jeho cílem bylo určit rychlost rekombinace nejnižších rotačních stavů iontu H_3^+ ve He/Ar/ H_2 plazmatu o teplotě 140 K. Té se docílí chlazením výbojky tekutým dusíkem případně jeho parami. Za takto nízkých teplot jsou obsazeny zejména dva nejnižší rotační stavy H_3^+ - ortho a para (Glosík et al., 2009). K měření jejich koncentrací a teploty se užívá absorpční spektroskopie. CRDS aparatura se nastaví na střed absorpční čáry jednoho z rotačních stavů.

V rezonátoru je na 2 ms vyroben výboj. V něm se generuje plazma a po dobu 5 ms se pak zkoumá jeho vývoj resp. rozpad. Z naměřeného absorpčního spektra je pak určen úbytek koncentrace jednotlivých rotačních stavů, z rozšíření spektrální čáry pak lze určit jejich kinetickou teplotu T^H . Podrobnější popis téhož experimentu za nižší teploty 77 K je uveden ve článku (Varju et al., 2011).

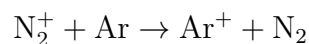
Experimentální uspořádání cw-CRDS aparatury je znázorněno na obrázku 3.6. Metoda cw-CRDS používá oproti pulzní CRDS laser nastavený v kontinuálním režimu, a proto nelze zanedbat interferenční jevy, což značně komplikuje její popis. Pro podrobný popis této metody odkazují na experiment D. Romaniniho (1997), nicméně základní princip zůstává stejný jako v případě pulzní CRDS. Optický rezonátor byl použit stejný jako ten, který je popsán v kapitole 3.1.



Obrázek 3.6: Prostorové rozložení optických prvků. Paprsek z infračerveného DFB laseru (a) je optickým vláknem vedený přes dělič svazku (b) do optického izolátoru (c). Na děliči svazku (d) je rozdělen na dvě části. První část je odvedena do Fabry-Pérotova interferometru (m). Druhá část dále pokračuje skrz akusto-optický modulátor (e); zrcadly (p) a (q) je nasměrovaný do prostorového filtru tvořeného čočkami (g),(i) a clonou (h). Potom je nasměrovaný zrcadly (j), (k) do osy rezonátoru. K přesnému nastavení slouží viditelný He-Ne laser (l), který od zrcadla (f) má stejnou dráhu jako laser infračervený a pro jehož vlnovou délku mají zrcadla v rezonátoru propustnost blízkou jedné. Obrázek je převzat z diplomové práce Josefa Varju (2006).

3.3.3 Laserem indukovaná reakce

Pro složitější iontové molekuly je velmi těžké změřit emisní nebo absorpční spektrum v dostatečném rozlišení. Pro získání jejich spektra se pak musí použít nepřímé metody. Jednou z takových metod je právě laserem indukovaná reakce. Jak z jejího názvu vyplývá, její princip spočívá v tom, že pomocí laseru vybudíme reakci, jež by normálně neproběhla. Chceme-li změřit excitační spektrum molekulového iontu N_2^+ , vybudíme jeho vibrační stav laserovým paprskem. Tím mu dodáme potřebnou energii k reakci s atomem argonu, při které argon předá iontu N_2^+ svůj elektron. Reakce bude pak mít následující tvar:



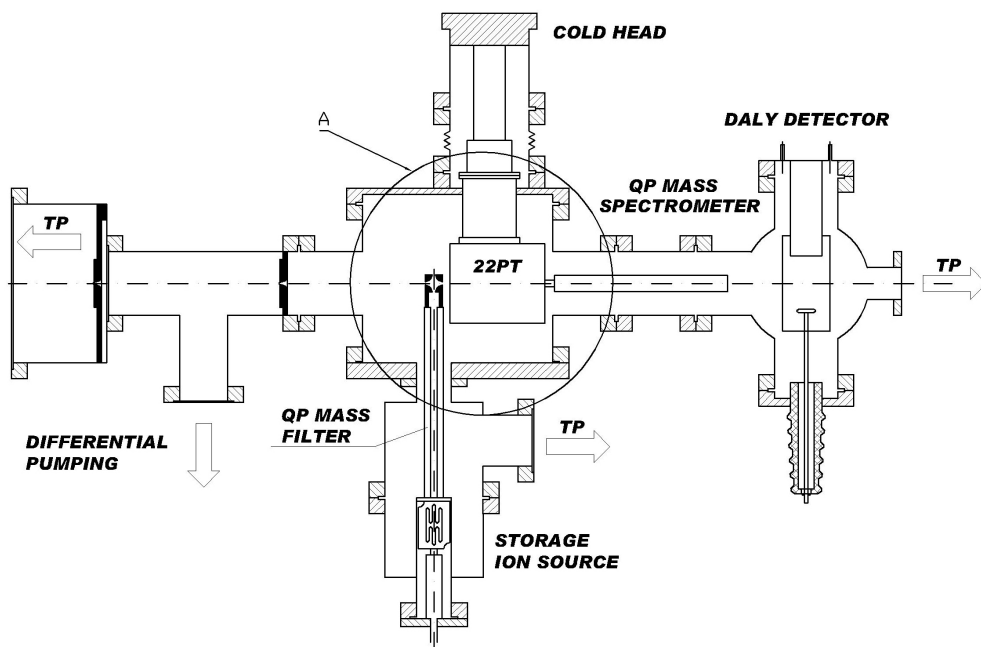
Protože rotačně-vibračně excitované molekulové ionty N_2^+ takto reagují mnohem snáze než neexcitované (příslušný reakční koeficient je více než stokrát větší) (Schlemmer, 1999), lze z koncentrace iontu Ar^+ , která se mění s vlnovou délkou laseru, určit excitační rotačně-vibrační spektrum N_2^+ .

3.3.4 Excitačního spektrum N_2^+ uvězněného v 22-pólové iontové pasti

LIR techniky bylo užito pro určení translační teploty iontů N_2^+ uvězněných v 22-pólové iontové pasti (Gerlich, 1994). Cílem experimentu bylo ověřit, zda lze těchto metod užít i za velmi nízkých teplot relevantních pro astrochemii (10 K). Při nich ale může docházet ke kondenzaci argonu na stěnách aparatury. Předchozí experimenty proto testovaly tyto metody za teplot vyšších než 100 K (Schlemmer, 1999), aby se kondenzace vyvarovaly. Přesný popis experimentu lze nalézt ve článku (Zymak, 2010).

Schéma aparatury je znázorněno na obrázku 3.7. Ionty N_2^+ jsou vytvořeny bombardováním molekul N_2 elektrony v „Ion source“. Ty jsou pak pomocí kvadrupólového hmotnostního filtru extrahovány do 22-pólové iontové pasti. Tam jsou buzeny laserem, reagují s atomy argonu a jsou chlazeny srážkami s atomy helia, které vyplňují celý objem pasti a jejichž teplotu lze regulovat pomocí kryogenického systému („cold head“). Ionty ale mohou být zároveň ohřívány rf polem přítomným v pasti. Výsledná teplota iontů se pak od teploty pasti může lišit, a proto je třeba ji určit.

Ionty argonu jsou kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem odvedeny do scintilačního detektoru Dalyho typu (Daly, 1960). Z jejich koncentrace je pak určeno excitační spektrum a kinetická teplota iontů N_2^+ v pasti T^N .



Obrázek 3.7: Základní schéma aparatury 22-pólové iontové pasti. Měření lze provést pro teploty v rozsahu 10 - 300 K a tlak v rozsahu 10^{-7} - 10^{-3} . Maximální doba uvěznění iontů je 100 ms. Obrázek převzat z článku (Zymak, 2010).

3.4 Vyhodnocení kinetické teploty

3.4.1 Rozšíření spektrální čáry H_3^+

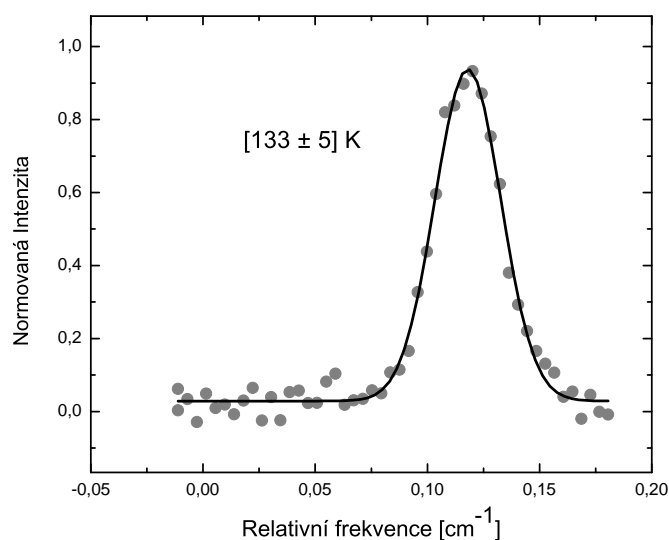
Nejdříve bylo třeba vyhodnotit kinetické teploty z dat z experimentu, který zkoumal rekombinaci iontů H_3^+ s elektrony. Zdrojem záření byl diodový DFB laser se střední vlnovou délkou 1381.6 nm pro excitaci stavu para a 1382.2 nm pro excitaci stavu ortho, jehož spektrální šířka byla měřena v kapitole 3.1. Hmotnost zkoumaných iontů H_3^+ byla 3 amu.

Z rozšíření spektrálních čar uvedených v kapitole 1.1 mělo nezanedbatelný vliv pouze rozšíření Dopplerovo. Z toho jsem pak pomocí vztahu (1.11) určil kinetickou teplotu, kterou uvádím u grafu. Naměřeným teplotám odpovídá dopplerovské FWHM $\Delta\sigma_D = [1.03 \pm 0.05]$ GHz. Naměřená spektra iontů H_3^+ jsou uvedena na obrázcích 3.8, 3.9 a 3.10. Poloha středu absorpčních čar koresponduje s již proběhlými experimenty (Mikosch et al., 2004).

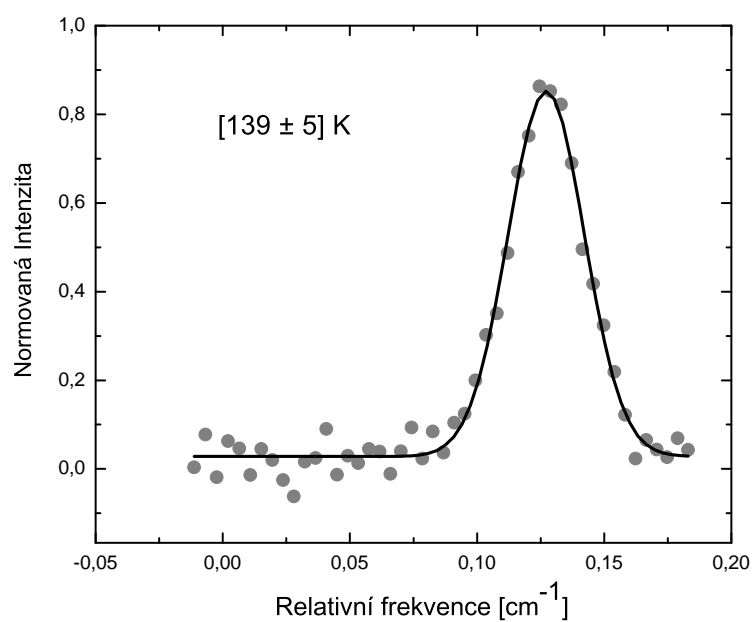
Srážková frekvence je pro H_3^+ za tlaku 700 Pa a absolutní teploty 140 K dle vztahu (1.14) přibližně rovna $f^H \sim 6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Účinný průřez byl vztahem (1.16) určen na $\sigma^H \sim 1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ za předpokladu, že efektivní poloměr srážejících se molekul je menší než 0.2 nm. Střední kinetická teplota byla dle vztahu (1.15) určena na $v_a^H \sim 1 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ a koncentrace byla určena ze stavové rovnice na $n^H \sim 4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. FWHM srážkového rozšíření je tedy dle vztahu (1.12) a (1.4) řádově $\nu_S^H \sim 40 \text{ MHz}$. Ta je oproti dopplerovské FWHM zanedbatelná.

Voigtův profil, který je jejich konvolucí, bude tedy mít charakter dopplerovského rozšíření a není třeba ho při výpočtu teploty uvažovat.

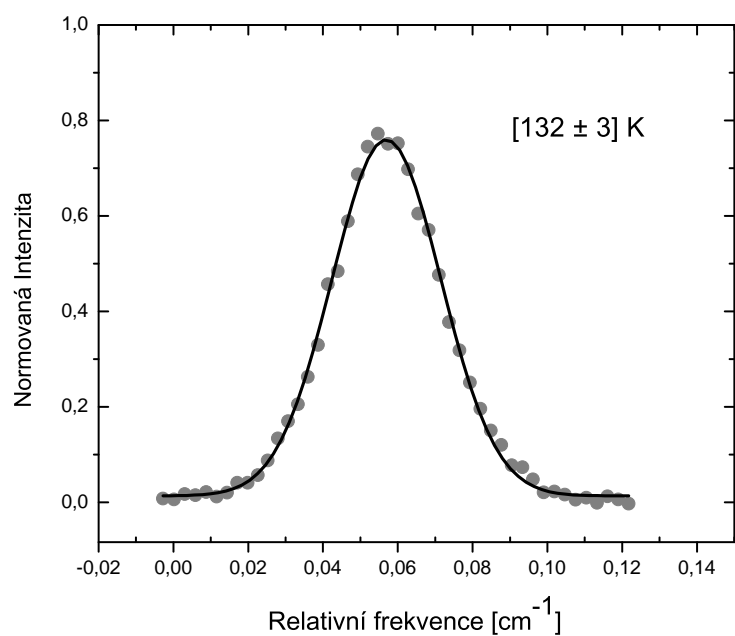
Délka života excitovaných stavů H_3^+ byla přibližně odhadnuta na $\tau_e^H \sim 10^{-6} \text{ s}$. Pološířce přirozeného rozšíření pak dle vztahu (1.5) odpovídá přibližná hodnota $\Delta\nu_P^H \sim 100 \text{ kHz}$.



Obrázek 3.8: Rozšíření spektrální čáry H_3^+ . Přechod ze stavu para $0\nu_2^0$ (1,1) do $3\nu_2^1$ (2,1). Kinetická teplota byla určena na $T^H = [133 \pm 5] \text{ K}$. Střed maxima je na 7237.85 cm^{-1} , což odpovídá 1381.6 nm.



Obrázek 3.9: Rozšíření spektrální čáry H_3^+ . Přechod ze stavu para $0\nu_2^0$ (1,1) do $3\nu_2^1$ (2,1). Kinetická teplota byla určena na $T^H = [139 \pm 5]$ K. Střed maxima je na 7237.85 cm^{-1} , což odpovídá 1381.6 nm .



Obrázek 3.10: Rozšíření spektrální čáry H_3^+ . Přechod ze stavu ortho $0\nu_2^0$ (3,3) do $3\nu_2^1$ (4,3). Kinetická teplota byla určena na $T^H = [132 \pm 3]$ K. Střed maxima je na 7234.96 cm^{-1} , což odpovídá 1382.2 nm .

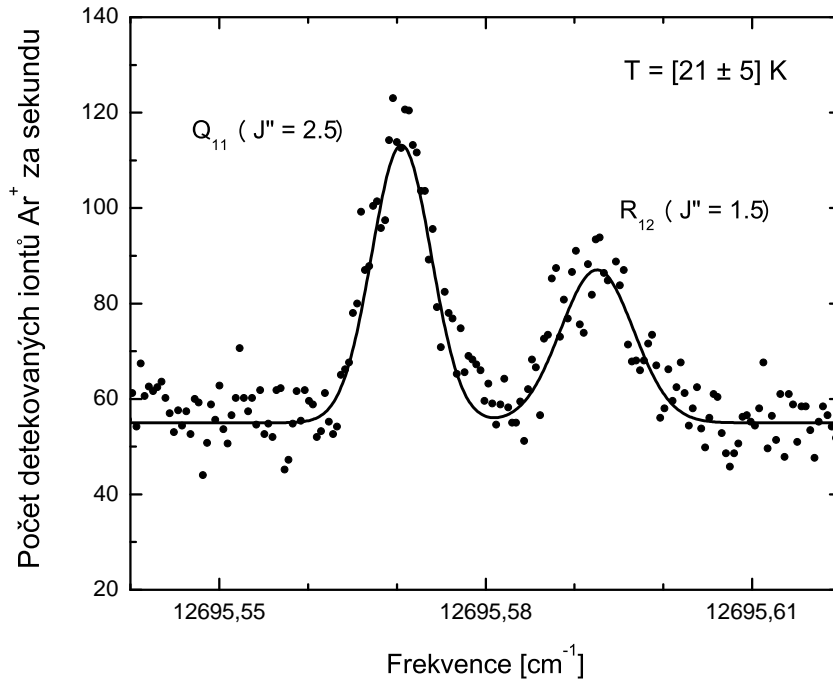
3.4.2 Rozšíření spektrální čáry N_2^+

Pro vyhodnocení kinetické teploty z molekulárních iontů N_2^+ bylo použito dat, která byla naměřena v experimentu popsáném v kapitole 3.3.4 (Zymak, 2010). Zdrojem záření byl diodový GaAlAs laser se střední vlnovou délkou 787 nm. Hmotnost molekulárních iontů dusíku byla 28 amu. Kinetická teplota byla určena dle vztahu 1.11 a je uvedena u grafu 3.11. Odpovídá jí dopplerovské FWHM $\Delta\sigma_D^N = [240 \pm 30]$ MHz.

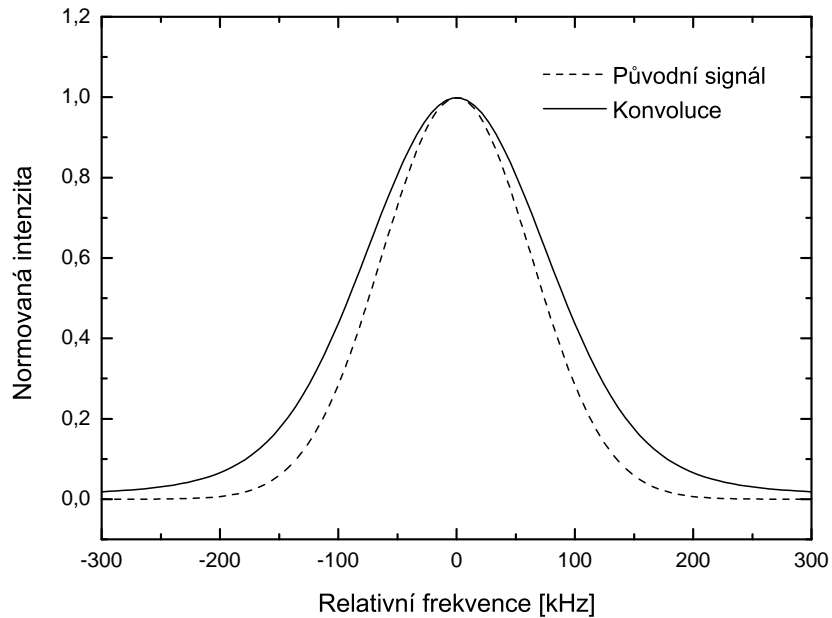
Protože experiment probíhal za velmi nízkého tlaku $P = 3 \cdot 10^{-7}$ Pa je vliv srážkového rozdělení na určení teploty zanedbatelně malý. Voigtův profil bude mít tedy charakter Dopplerova rozšíření.

Délka života excitovaných stavů N_2^+ je řádově $\tau_e^N \sim 10^{-5}$ s (Schlemmer, 1999). Pološířce přirozeného rozšíření pak dle vztahu 1.5 odpovídá hodnota $\Delta\nu_P^N \sim 10$ kHz.

Vypočítaná kinetická teplota $[21 \pm 5]$ K je vyšší než teplota iontové pasti, která byla 10 K. Maximum spektrální šířky použitého laseru bylo 30 MHz (Zymak, 2010). Proto je možné, že naměřený rozdíl teplot, mohl být způsoben konvolucí spektra laseru s Dopplerovým rozšířením. Protože spektrální šířka použitého laseru nebyla zatím přesně změřena, ve grafu 3.12 je znázorněno, jak by se změnilo dopplerovské spektrum iontů N_2^+ za teploty 10 K, které odpovídá FWHM $\Delta\sigma_D^N = 160$ MHz, konvolucí s laserovým lorentzovským spektrem s FWHM $\Delta\nu_{FWHM} = 40$ MHz. Vyšší teplota iontů je také ale pravděpodobně důsledkem vzniku rovnováhy mezi chlazením iontů v pasti a případným ohříváním iontů rf polem.



Obrázek 3.11: Rozšíření spektrální čáry N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+, \nu'' = 0 \leftarrow A^2\Pi_g^+, \nu' = 2$) rotačního přechodu. Kinetická teplota iontů N_2^+ v pasti byla určena na $T = [21 \pm 5] K$. Teplota pasti byla 10 K. Naměřil Zymak (2010).



Obrázek 3.12: Konvoluce Dopplerova rozšíření s FWHM $\Delta\sigma_D^N = 160$ MHz s laserovým lorentzovským spektrem s FWHM $\Delta\nu = 40$ MHz. Výsledné FWHM spektrální čáry je 180 MHz, což odpovídá teplotnímu nárůstu 3 K.

Závěr

Cíle práce byly splněny. Pro měření spektrálních šířek použitých laserů byly vybrány vhodné metody a z absorpčních spekter iontů H_3^+ a N_2^+ byla určena jejich kinetická teplota. Dále byl čtenář seznámen se základy dvou spektroskopických metod, se základními spektrálními rozšířeními a dvěma metodami určování spektrální šířky laseru.

Pro měření spektrální čáry diodového DFB laseru byla vybrána metoda Fabry-Pérotova interferometru. Místo klasického planárního rezonátoru byl použit rezonátor zakončený kulovými zrcadly používány pro CRDS experimenty. Spektrální šířka byla přibližně určena na $\Delta\nu \sim [100 \pm 80]$ kHz. Celé měření bylo zatíženo velkou chybou, protože nebyla přesně známa závislost prodloužení vzdálenosti zrcadel na řídicím napětí a také protože probíhalo na hranici rozlišovací schopnosti interferometru. Pro řádový odhad spektrální šířky laseru bylo ale dostatečně přesné.

Byla připravena aparatura pro určení spektrální šířky GaAlAs laseru self-heterodynní metodou. Měření se vzhledem k technickým obtížím při oživování nového detektoru zatím neuskutečnilo.

Z naměřeného absorpčního spektra iontů H_3^+ získaného metodou cavity-ring-down spectroscopy byla z Dopplerova rozšíření spektrálních čar určena jejich kinetická teplota. Vyhodnocené teploty jsou uvedeny ve grafech jednotlivých absorpčních čar (3.8, 3.9 a 3.10). Bylo ověřeno, že vliv šířky spektrální čáry použitého laseru a vliv ostatních spektrálních rozšíření byl zanedbatelný.

Kinetická teplota byla také určena pro ionty N_2^+ v 22-pólové pasti chlazené na 10 K a je uvedena na grafu 3.11. Rozdíl teploty iontů a pasti může být částečně způsoben velkou spektrální šířkou použitého laseru.

Seznam použité literatury

Berden G., Peeters R., Meijer G. (2000): Cavity Ring-down Spectroscopy: Experimental schemes and applications, *Int. Rev. in Phys. Chem.* 19, 565-607.

Daly N.R. (1960): Scintillation Type Mass Spectrometer ion Detector, *Rev. Sci. Instr.*, 3, 31, 264-267.

Dawson Jay W., Park Namkyoo, Vahala Kerry J. (1992): An Improved Delayed Self-heterodyne Interferometer for Linewidth Measurements. *IEEE phototonics technology letters*, vol. 4, 1063.

Fox M. (2006): *Quantum Optics: the Introduction*. Oxford University Press. Oxford.

Gerlich D. (1994): Recent progress in Experimental studies of Ion-Molecule Reactions Relevant to Interstellar Chemistry. *Molecules and Grains in Space*, 489-500. AIP Press. New York.

Glosík J., Plašil R., Korolov I., Kotřík T., Novotný O., Hlavenka P., Dohnal P., Varju J., Kokoouline V., Greene Chris H. (2009): Temperature dependence of binary and ternary recombination of H_3^+ ions with electrons. *Phys. Rev. A*, 79, 5.

Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D. (2008): *Collisional Effects on Molecular Spectra*, First edition. Elsevier. Amsterdam ISBN 978-0-444-52017-3.

Hlavenka Petr. (2007): The spectroscopic study of cold ions in plasma and ion trap. *Dizertační práce*. UK.

Hogness T.R., Lunn E.G. (1925): *Phys. Rev.*, 44–55.

Mikosch J., Kreckel H., Wester R., Plašil R., Glosík J., Gerlich D., Schwalm D., Wolf A. (2004): *J. Chem. Phys.*, 121, 11030–11037.

Milonni P. W., Eberly J. H. (2010): *Laser physics*. John Wiley & Sons Inc. New Jersey. ISBN 978-0-470-38771-9.

O'Keefe A., Deacon D.A.G. (1988): *Rev. Sci. Instrum.*, 59.

Okoshi T., Kukuchi K., Nakayama A. (1980): Novel method for high resolution measurement of laser output spectrum. *Electronics Letters*, vol. 16, 630-631.

Romanini D., Kachanov A., Stoeckel F. (1997): Cw cavity ringdown spectroscopy. *Chem. Phys Lett.* 270, 538 - 545.

Schlemmer S., Kuhn T., Lescop E., Gerlich D. (1999): Laser excited N_2^+ in a

22-pole ion trap: experimental studies of rotational relaxation processes. International Journal of Mass Spectrometry, 589-602.

Svanbeng S. (2004): Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications. Springer Verlag. Berlin. ISBN 3-540-20382-6.

Varju Jozef (2006): Rekombinace a reakce iontů v plazmatu. Diplomová práce. UK.

Varju J., Hejduk M., Dohnal P., Jílek M., Kotrčík T., Plašil R., Gerlich D., Glosík J. (2011): Nuclear Spin Effect on Recombination of H_3^+ Ions with Electrons at 77 K. Accepted for publication in Phys. Rev. Lett.

Yariv Amnon, Yeh Pochi. (2007): Phototonics: Optical electronics in modern communications. Oxford university press. New York. ISBN 0-19-517946-3.

Zymak I., Dohnal P., Varju J., Plašil R., Glosík J. (2010): Determination of Translation Temperature of N_2^+ Ions Trapped in 22-pole Trap. WDS'10 Proceedings of Contributed Papers, Part II - Physics of Plasmas and Ionized Media, 66-69. Prague. MatfyzPress