

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

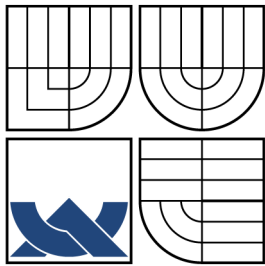
NAVÁZÁNÍ SVAZKU TI:SA LASERU DO INTERAKČNÍ
KOMORY V SESTAVĚ LIBS+LIFS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

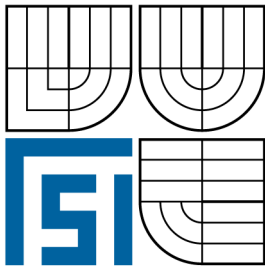
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ VÉMOLA

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

NAVÁZÁNÍ SVAZKU TI:SA LASERU DO INTERAKČNÍ
KOMORY V SESTAVĚ LIBS+LIFS
FOCUSING SYSTEM FOR TI:SA LASER IN THE LIBS+LIFS SETUP

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ VÉMOLA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

DOC. ING. JOZEF KAISER, PH.D.

BRNO 2009

ZDE VLOŽIT LIST ZADÁNÍ

Z důvodu správného číslování stránek

ABSTRAKT

Práce se zabývá problematikou navázání svazku Ti:Safírového laseru do interakční komory v soustavě LIBS+LIFS. Cílem je navrhnout optickou soustavu s požadovanými vlastnostmi. Součástí práce je i teoretický popis základních principů atomové spektroskopie s důrazem na metodu LIBS+LIFS.

KLÍČOVÁ SLOVA

LIBS-LIFS, LIBS+LIFS, LIF, laserová spektroskopie, fluorescence

ABSTRACT

In this work, the problem of focusing Ti:Sapphire laser beam into LIBS+LIFS interaction chamber is resolved. The task is to design an optical setup with demanded properties. Short theoretical description of the basic principles of atomic spectroscopy, mostly for LIF experiments in LIBS plasma, is also discussed.

KEYWORDS

LIBS-LIFS, LIBS+LIFS, LIF, laser spectroscopy, fluorescence

VÉMOLA, T. Navázání svazku Ti:Sa laseru do interakční komory v sestavě LIBS+LIFS.
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 41 s. Vedoucí
bakalářské práce doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Navázání svazku Ti:Sa laseru do interakční komory v sestavě LIBS+LIFS“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat všem, kteří se jakoukoli měrou podíleli na vzniku této práce, přímo nebo nepřímo. V první řadě svým rodičům za hmotnou i nehmotnou podporu při studiu, dále pak vedoucímu bakalářské práce doc. Jozefu Kaiserovi za podněty, cenné rady, podklady i připomínky, Ing. Radomíru Malinovi za spolupráci při řešení technických problémů v laboratoři a doktorandům Laboratoře laserové spektroskopie za poskytnutí užitečných rad a obrazových materiálů.

OBSAH

Úvod	8
1 Teoretická část	10
1.1 Spektroskopická metoda LIBS	10
1.2 Spektroskopická metoda LIBS–LIFS	12
1.3 Fyzikální principy atomové spektroskopie	13
2 Praktická část	21
2.1 Laboratorní LIBS sestava	21
2.2 Ti:Sa laser	21
2.3 Navázání svazku Ti:Sa laseru do interakční komory v sestavě LIBS-LIFS	24
2.3.1 Realizace	28
3 Závěr	30
Literatura	31
Seznam symbolů, veličin a zkratk	34
Seznam příloh	36
A Kalibrace Ti:Sa laseru	37
B Obrazová příloha	38

ÚVOD

Historie spektroskopie sahá do doby po roce 1672, kdy Isaac Newton prováděl studie slunečního spektra. Význam úzké štěrbinový pro získávání spektrálních čar ukázali nezávisle roku 1802 W. H. Wollaston a roku 1814 J. von Fraunhofer. Fraunhofer provedl také první pozorování hvězdných spekter, zkonstruoval difrakční mřížku a provedl první měření temných čar slunečního spektra. Jejich původ zdůvodnil r. 1859 G. R. Kirchhoff, který společně s R. Bunsenem poukázal na význam spektroskopie v chemické analýze a provedl první chemickou analýzu sluneční atmosféry. Roku 1861 objevili při experimentech se spektry alkalických kovů dva dosud neznámé prvky, cesium a rubidium. Výsledky jejich výzkumů se staly podnětem k dalšímu vývoji spektroskopie. Dalším důležitým milníkem byla standardizace vlnové délky roku 1910.

Po druhé světové válce došlo k řadě pokroků ve spektroskopii, především díky instrumentaci. Velkou roli hrála stále se vyvíjející výrobní technologie a zejména pak elektronika. Ty umožnily například přímé odečítání výsledku, elektronický záznam a zpracování dat, zjednodušily obsluhu a zvýšily citlivost a přesnost měření. Díky tomu se rozšířila oblast použití spektroskopických metod, což bylo impulzem k dalšímu vývoji na poli teoretické i aplikované spektroskopie. [7]

Spektroskopická metoda LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) byla poprvé popsána roku 1962, tedy zanedlouho po zkonstruování prvního rubínového laseru. Do středu zájmu se LIBS dostala počátkem osmdesátých let, zejména díky rozšíření vysoce výkonných pulzních laserů. Od té doby počet článků týkajících se LIBS ve vybraných odborných časopisech stále roste, což ukazuje, že se jedná o perspektivní metodu ¹. Důvodem, proč řada vědeckých a akademických pracovišť tuto metodu studuje, je především fakt, že ji lze využít k okamžité a prakticky nedestruktivní analýze vzorků látek všech skupenství i směsí umístěných v atmosferických podmínkách, ve vakuu nebo dokonce pod vodní hladinou. S úspěchem je metoda LIBS aplikována například při výzkumu archeologických nalezišť, měření výskytu těžkých kovů v půdě, měření obsahu těžkých kovů v pletivech rostlin pro fytoremediaci ² nebo při okamžité analýze složení výrobků ve slévárenství a kovo-výrobě [5, 10, 12].

Hlavní nevýhodou LIBS je nízká přesnost stanovení koncentrace prvků, s nejistotou typicky 5 - 10 %. S klesající koncentrací (až jednotky *ppm*), se přesnost dále snižuje. Dalším problémem jsou detekční limity prvků, které v mnoha případech ne-

¹to byla pravda přinejmenším do r. 2002, kdy byla vydána kniha [8]

²Fytoremediace je druh nápravné technologie, která využívá schopnosti vybraných zelených rostlin absorbovat polutanty různého druhu a ty dále ukládat či degradovat ve svých pletivech [14].

dostačují požadavkům, kladeným konkrétními aplikacemi (např. měření, zda nebyly překročeny mezní hodnoty obsahu těžkých kovů v půdě [5]). Obě tato omezení vycházejí z fyzikálních a fyzikálně–chemických principů chování laserem indukovaného plazmatu a analýzy jeho záření. Proto je nelze dostatečně potlačit např. zdokonalováním přístrojového vybavení. Pozornost se tedy upíná na postupy, které kombinují LIBS s dalšími spektroskopickými metodami, jako je například plazmová hmotnostní spektrometrie nebo laserová fluorescence (LIF). Druhou zmíněnou kombinací se bude zabývat tato práce.

1 TEORETICKÁ ČÁST

Každá analytická metoda stojí na jistém teoretickém základě a nejinak je tomu u metod LIBS a LIBS+LIFS. V první a druhé části této kapitoly bude stručně popsán (spíše fenomenologicky) jejich princip, třetí část se bude zabývat fyzikálními základy atomové spektroskopie, pod níž se tyto metody řadí. Vzhledem k tématu práce bude kladen důraz zvláště na fluorescenční spektroskopii.

Terminologie LIBS a LIF není zatím příliš ustálená. Na ÚFI FSI VUT v Brně se pro spojení LIBS se spektroskopií laserem indukované fluorescence (Laser-induced fluorescence, LIF / Laser-induced fluorescence spectroscopy, LIFS) používá zkratka LIBS+LIFS. Autoři kolem M. Sabsabiho (viz. [4]) používají LIBS–LIFS, někteří autoři používají zkratky LIBS a LIF / LIFS odděleně a hovoří o spojení nebo kombinaci těchto metod [11]. Mluví-li se o kombinaci, autoři mají často na mysli nezávislá měření oběma metodami a porovnání jejich výsledků za účelem zpřesnění analýzy. Na takovou kombinaci se zkratky LIBS–LIFS a LIBS+LIFS nevztahují, protože se týkají výhradně měření fluorescence v laserem indukovaném mikroplazmatu.

1.1 Spektroskopická metoda LIBS

Spektroskopie laserem vyvíjeného mikroplazmatu, tj. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, *LIBS*, se původně měla nazývat *Laser-Induced Plasma Spectroscopy*, *LIPS*, což dle mého názoru lépe vystihuje její princip (a odpovídá českému ekvivalentu názvu). Bohužel, zkratka LIPS byla v době vzniku této metody již používána pro jiný pojem, proto byla zvolena zkratka LIBS.

Princip

Laserový svazek (puls) dopadne na povrch vzorku ¹ – velmi malý objem se odpaří, atomizuje (Breakdown), ionizuje a vzniká svítivé plazma o koncentraci iontů okolo $10^{15} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a teplotě asi 10^4 K [8]. Předpokládá se, že v plazmatu existuje během intervalu časově rozlišeného měření lokální termodynamická rovnováha (LTE). Jeho záření lze podle původu dělit na dvě hlavní složky:

- záření pocházející z atomové emise
- tepelné záření a rekombinační kontinuum

¹to platí, jedná-li se o pevný vzorek nebo neprůsvitnou tekutinu, v případě analýzy plyných a kapalných směsí se většinou paprsek fokusuje dovnitř objemu, nikoliv na rozhraní

Světelný signál v rozsahu typicky 200 – 800 nm je sbírán optickou soustavou (optické vlákno, systém čoček), přiveden do spektrometru, kde je analyzován a pomocí počítače zobrazen a zpracován. Pro LIBS je důležitá především první složka – emisní záření, protože obsahuje „otisky prstů“ každého prvku, který je v odpařeném objemu obsažen v dostatečném množství. Ostatní složky jsou spíše na závadu (tvoří šum), proto se měření provádí s prodlevou typicky 0,5–5 μ s, kdy je již plazma chladnější a převládá emisní složka. Typické detekční limity se pohybují v řádu desítek *ppm* v závislosti na prvku, který je detegován, typu vzorku a vnějších podmínkách. Tento údaj je ale velmi přibližný, u některých prvků je citlivost metody v řádu jednotek *ppm*, i níže; naopak existují prvky, u nichž je možná pouze kvalitativní analýza nebo které zatím tato metoda detegovat neumožňuje. Přehledné údaje o detekčních limitech většiny prvků lze nalézt v obrazové příloze na str. 38.

Typické uspořádání

Jednotlivé aparatury pro LIBS se mohou konstrukčně lišit podle účelu, pracovního prostředí, požadavků na přenosnost a typu analyzovaných vzorků. Principiálně jsou však LIBS sestavy vesměs totožné. Typická sestava obsahuje:

- ablační laser pracující v pulzním režimu s fokusační optikou
- interakční komoru (není-li měření prováděno *In situ*)
- optickou soustavu pro přenos a analýzu signálu z plazmatu
- pulzní generátor
- počítač pro zpracování informací a ovládání experimentu

Jako ablační laser slouží díky relativně nízké ceně a možnosti běhu v pulzním Q-spínaném módu nejčastěji Nd:YAG laser na vlnové délce 1064 nm nebo 532 nm. Typická doba trvání pulzu pro LIBS jsou jednotky ns. V závislosti na typu použitého laseru se ale může pohybovat v řádu stovek μ s až stovek fs.

Interakční komora umožňuje provádět měření za sníženého tlaku nebo s použitím tzv. nárazníkového plynu (argon, xenon, helium). Většinou obsahuje stolek nebo držák vzorku s mikroposuvem. Přenos světelného signálu ze svítivého plazmatu se děje za pomoci sběrné optické soustavy (čočka nebo zrcadlo pro fokusaci záření z většího prostorového úhlu, optické vlákno pro přenos). Převod signálu do digitální podoby provádí spektrometr typu Echelle, Czerny–Turner nebo Paschen-Runge [5] vybavený CCD čipem a zpracování signálu se děje v počítači. Limitující veličinou je zde především odstup signálu od šumu. Je-li příliš nízký, je možné pro vybranou spektrální čáru (-y) prvku obsaženého ve zkoumaném vzorku použít laserem indukované fluorescence (LIF).

1.2 Spektroskopická metoda LIBS–LIFS

nebo též spojení LIBS a LIF

Princip

Spektroskopická metoda LIBS–LIFS je založena na kombinaci laserové ablace a laserem indukované fluorescence (LIF). Zkratka LIFS značí *laser-induced fluorescence spectroscopy*; ačkoli je tato metoda široce používána jako samostatná spektroskopická metoda, jak píše [11], používá se pro ni označení LIF, zatímco zkratka LIFS se vyskytuje výhradně ve spojení s LIBS.

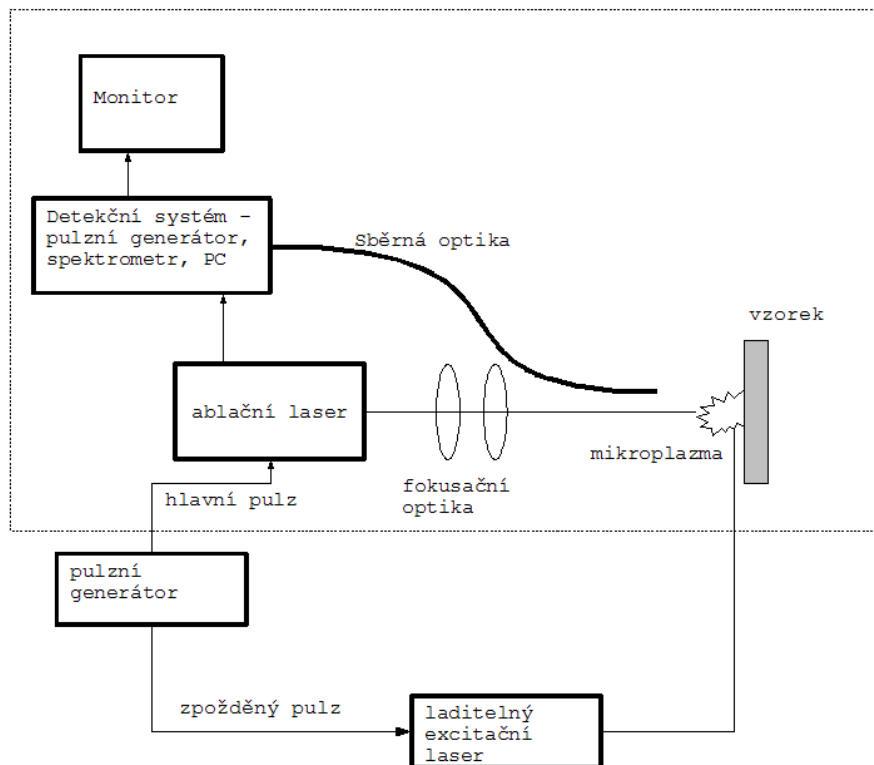
Snížení detekčních limitů (oproti samostatné metodě LIBS) je umožněno naladěním zdroje monochromatického záření do rezonance s vybraným přechodem mezi energiovými hladinami v elektronovém obalu zvoleného prvku. Laserový puls je směřován do plazmatu se zpožděním asi $0,2 - 20 \mu\text{s}$ a reexcituje atomy v něm obsažené. Tím se docílí zintenzivnění jinak nevýrazných spektrálních čar, neboť jeden atom může během pulzu projít stovkami absorpčně–emisních cyklů. Takto je teoreticky možné detegovat jeden jediný atom [12].

Typické uspořádání

Výchozí aparaturou je většinou klasická laboratorní aparatura pro LIBS, která navíc obsahuje:

- zdroj monochromatického záření, jehož vlnová délka je v jistém rozsahu měnitelná
- optickou soustavu, která toto světlo fokusuje do plazmatu indukovaného ablačním laserem
- pulzní generátor umožňující nastavit prodlevu mezi ablací a vysláním pulzu z laditelného zdroje

Jako laditelný zdroj monochromatického záření slouží nejčastěji barvivový laser, pevnolátkový laser s parametrickým oscilátorem (OPO)[4], nebo polovodičová dioda s rezonátorem [12]. Použití barvivových laserů vyžaduje speciální režim při zacházení s jedovatými barvivy jako je např. Rhodamin nebo Fluorescein [5]; parametrické oscilátory poskytují širokou laditelnost, ale neumožňují získat dostatečný výkon v celém spektru [4]; polovodičová dioda a některé druhy laserů poskytují dostatečný výkon, ale mají omezenou laditelnost, [12] uvádí rozmezí $\pm 8 \text{ nm}$. Mezi laditelnými lasery vyniká svými parametry titan-safírový laser. Umožňuje ladění v dosti širokém



Obr. 1.1: Schéma typické experimentální LIBS sestavy (čárkovaný obdélník) a LIBS–LIFS sestavy.

rozmezí vlnových délek a dosahuje dostatečného výkonu. Zatím však není příliš rozšířen, zejména kvůli vysokým pořizovacím nákladům.

Problematikou LIF a LIBS–LIFS měření se zabývají např. články [4, 12, 11, 15, 3, 1, 5].

1.3 Fyzikální principy atomové spektroskopie

Energiové hladiny elektronového obalu

Atomy všech prvků se skládají z jádra tvořeného Z protony, jistým počtem neutronů a elektronového obalu, který obsahuje Z elektronů, je-li atom neutrální. Ze stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{1.1}$$

kde \hat{H} je Hamiltonův operátor

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}), \tag{1.2}$$

v němž $V(\vec{r})$ představuje potenciálové pole, v němž se nachází elektron, plyne, že energie E stavů $\psi(r)$ bude dosahovat pouze určitých diskrétních hodnot. Diskrétní stavy, v nichž se mohou elektrony nacházet, nazýváme kvantovými stavy. Stav elektronu je jednoznačně určen kvantovými čísly: hlavním kvantovým číslem $n = 1, 2, 3, \dots$, vedlejším (orbitálním) kvantovým číslem $l = 0, 1, \dots, n-1$, magnetickým kvantovým číslem $m_l = \pm 0, \pm 1, \dots, \pm(l-1)$ a spinem $s = \pm 1/2$. Díky Pauliho vylučovacímu principu se může ve stavu určeném čtveřicí kvantových čísel nacházet vždy nejvýše jeden elektron. Ovšem více elektronů v atomu může mít stejnou energii; stavy s touto hodnotou energie nazýváme *degenerované*. Kombinace hlavního a vedlejšího kvantového čísla nazýváme orbitaly a značíme např. $3s^2$, kde číslice označuje n , písmeno s, p, d, f, g zastupuje $l = 0, 1, 2, 3, 4$ a index počet elektronů v orbitalu. Výčet všech obsazených orbitalů nazýváme *elektronová konfigurace*.

Energiová hladina orbitalu však není plně určena čtyřmi kvantovými čísly n, l, m_l, s (s výjimkou H, příp. He^+), neboť dochází k ovlivňování okolními obsazenými orbitaly. Dále se proto definuje výsledné orbitální kvantové číslo L , výsledné spinové kvantové číslo S a celkový moment hybnosti J . Pro lehké prvky mezi nimi existuje takzvaná LS vazba a platí [6, 17, 22, 18]

$$L = \sum_i l_i \quad S = \sum_i s_i \quad J = L + S; \quad (1.3)$$

je-li podslupka zaplněna méně než z poloviny, pak platí

$$J = |L - S|. \quad (1.4)$$

V případě atomů těžkých prvků ($Z > 30$) je situace odlišná (je zde tzv. **jj** vazba) a platí

$$J = \sum_i j_i = \sum_i l_i + s_i. \quad (1.5)$$

L	0	1	2	3	4	5	6
označení termu	S	P	D	F	G	H	I

Pro zápis termů se používají značení výsledného orbitálního kvantového čísla písmenem, jak je uvedeno v tabulce. Termy zapisujeme:

$${}^n_{2S+1}L_J, \quad (1.6)$$

kde n se často (zvláště u těžších atomů) vynechává. Uzavřeným podslupkám pak odpovídá jediný možný term 1S_0 . Při dané elektronové konfiguraci vykazuje nejnižší energii term s největší hodnotou S a největším možným L při daném S (Hundtovo pravidlo). Při přechodech elektronů z jedné konfigurace do jiné musí platit

$$\sum_i \Delta l_i = 1, 3, 5, \dots \quad (1.7)$$

Term nazýváme lichým, pokud je výsledné orbitální kvantové číslo všech elektronů sudé a značí se horním indexem o . Například ${}^2P_{1/2}^o$ je lichý (má lichou paritu) a term 3P_0 je sudý (Laportovo pravidlo).

Dovolené přechody mezi termy jsou původci spektrálních čar. Numerický výpočet energie termů je velmi pracný až nemožný, proto jsou elektronové přechody a vlnové délky čar tabelovány. V praxi se často používá jejich grafické znázornění – Grotrianovy diagramy, blíže popsáné na str. 20.

Absorpce, stimulovaná a spontánní emise záření

Přechod elektronu mezi energiovými hladinami provází interakce s elektromagnetickým polem – absorpce nebo emise fotonu, kvanta elektromagnetického záření. Energie fotonu je dána vztahem

$$E = h\nu, \quad (1.8)$$

jenž odvodil M. Planck roku 1900 [9]. Tato energie je rovna rozdílu energiových hladin, mezi nimiž se přechod odehrává. Pravděpodobnostní (kolizní) model absorpce a emise zavedl A. Einstein r. 1916 [2]. Míra absorpce mezi stavy 1 a 2 jedné molekuly (atomu) je dána vztahem

$$W_{12} = \int_0^\infty B_{12} I_\nu(\nu) \phi(\nu) d\nu, \quad (1.9)$$

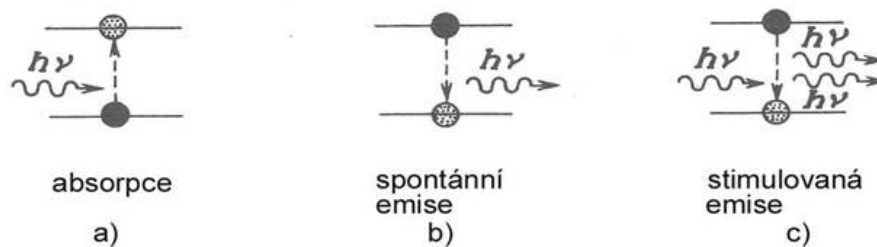
kde I_ν je spektrálně závislá intenzita elektromagnetického záření, $\phi(\nu)$ je normalizovaná funkce tvaru spektrální čáry a B_{12} je Einsteinův koeficient absorpce. Podobně je možné stanovit míru stimulované emise (koeficient B_{21}). Míra spontánní emise je rovna přímo Einsteinovu koeficientu A_{21} , protože není závislá na vnějším elektromagnetickém poli. Einstein ukázal, že jednotlivé koeficienty přechodů mezi stavy i, j jsou svázány vztahy

$$\frac{A_{ij}}{B_{ij}} = 8\pi h\nu^3/c^2 \quad (1.10)$$

a

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji}, \quad (1.11)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu a g jsou násobnosti degenerace příslušných stavů. Podle hodnoty jednotlivých koeficientů mohou být přechody *dovolené* nebo *zakázané*. Mezi atomy může docházet též k vícefotonové absorpci. Jejich podíl je vůči jednofotonovým přechodům nízký, ale může mít smysl pro excitaci v UV oblasti, kde je omezující vlnová délka laseru, nebo tam, kde není jednofotonový přechod dovolen [1].



Obr. 1.2: Absorpce, stimulovaná a spontánní emise, převzato z [20]

Kolizní procesy

Vzájemné srážky atomů a molekul mohou mít za následek změnu jejich momentu hybnosti, energie, náboje, příp. hmotnosti. Lze je dělit na pružné a nepružné. Nejčastěji budou mít tvar chemické reakce 1. řádu:

$$\frac{dN_A}{dt} = -kN_A N_B, \quad (1.12)$$

kde k je rychlostní konstanta a N_I jsou koncentrace molekul A, B. Uvážíme-li sumu všech možných kolizí, měnících stav molekuly A, lze zjednodušeně psát

$$\frac{dN_{A_i}}{dt} = -Q_{ij}N_{A_i}, \quad (1.13)$$

kde Q_{ij} představuje míru všech srážek jednoho atomu či molekuly ve stavu A_i . Rovnice pro změnu koncentrace stavu i atomu nebo molekuly zohledňující všechny dosud zmíněné vlivy má tvar

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j \neq i, W_{ij} \neq 0} (W_{ji}N_j - W_{ij}N_i) + \sum_{j > i} A_{ji}N_j + \sum_{j < i} A_{ij}N_i + \sum_{j \neq i} (Q_{ji}N_j - Q_{ij}N_i) \quad (1.14)$$

Tento text se dále nebude příliš věnovat molekulové spektroskopii, neboť LIBS–LIFS slouží v drtivé většině případů k spektroskopii atomové. Mimoto je systém energiových hladin molekuly daleko komplikovanější než systém energiových hladin v atomu. Stručný popis rotačních a vibračních energiových hladin molekul je možné nalézt např. v [6] nebo v jiné literatuře zabývající se molekulární fyzikou a spektroskopií.

Šíření záření

Každému dovolenému přechodu náleží jedna spektrální čára a soubor spektrálních čar v určitém rozmezí vlnových délek tvoří spektrum. Absorpční spektrum je určeno hodnotami Einsteinových koeficientů B pro absorpci a populací stavů, emisní

spektrum hodnotami koeficientů A a rovněž populací stavů. Výpočet pozorovaného spektra zahrnuje řešení *rovnice přenosu záření*

$$\frac{dE_\nu}{dz} = \epsilon_\nu - \alpha_\nu E_\nu, \quad (1.15)$$

kde

$$\epsilon_\nu = \sum_i h\nu \frac{A_{21}}{4\pi} N_2 \phi(\nu) \quad (1.16)$$

a

$$\alpha_\nu = \sum_i h\nu (B_{12} N_1 - B_{21} N_2) \phi(\nu), \quad (1.17)$$

kde se sčítá přes všechny přechody náležející spektru. Obecným řešením této rovnice je

$$E_\nu(z) = e^{\tau_\nu} \cdot \left[\int_0^z \epsilon_\nu e^{-\tau_\nu} dz + E_\nu(0) \right], \quad (1.18)$$

kde

$$\tau_\nu = \int_0^z a_\nu dz \quad (1.19)$$

je důležitý parametr, zvaný *optická tloušťka*. Limitními případy jsou prostředí *opticky tenké*, kterým prochází veškeré záření a prostředí *opticky tlusté*, které veškeré záření pohlcuje. Optická tloušťka může hrát roli v mechanismech indukce plazmatu laserovým pulsem. Pokud je optická tloušťka v prostředí mezi zdrojem svazku a vzorkem velká, dochází k zamezení dopadu pulzu na vzorek (např. při měření v kapalinách). Častěji se však setkáme s podmínkou kritické hodnoty elektronové hustoty plazmatu [12]. Je-li tato vyšší než

$$N_C = 1,09 \cdot 10^{15} \lambda^{-2},$$

dojde k zamezení dopadu svazku na vzorek. Následkem toho teplota plazmatu poklesne, dojde k rekombinaci a opětovnému poklesu optické tloušťky, ohřevu plazmatu a vznikají oscilace.

Rozšíření spektrálních čar

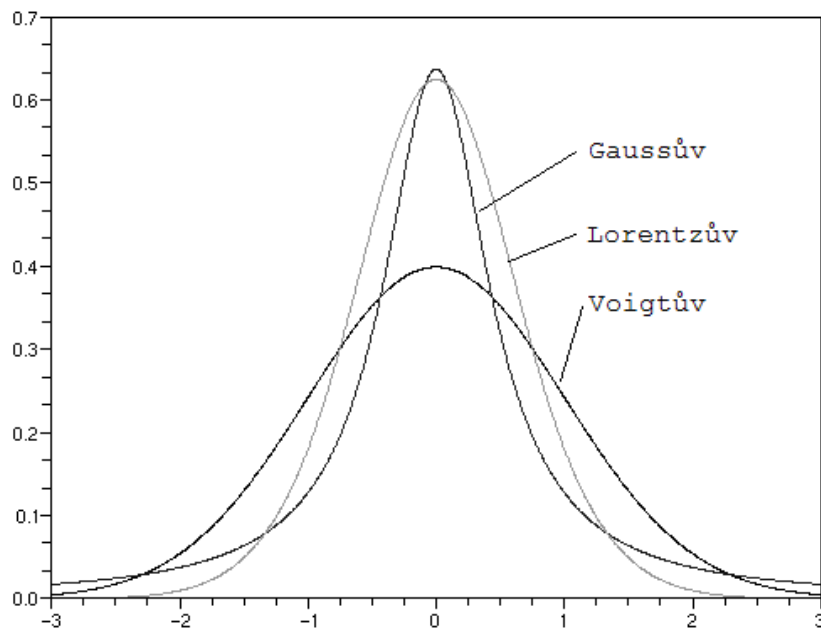
Rozšíření spektrálních lze rozdělit podle původu na [12, 10, 1]:

1. *Přirozené rozšíření spektrální čáry* závislé na konečném čase, v němž atom vyzářuje
2. *Tlakové rozšíření* vlivem srážek s ostatními částicemi

3. Rozšíření spektrální čáry aparaturou

Všechna předcházející rozšíření vedou na lorentzovský průběh spektrální čáry

- 4 *Dopplerovské rozšíření*, které je důsledkem náhodného pohybu částic a spektrální čára má gaussovský průběh
- 5 *Lineární a kvadratický Starkův jev*, z nichž první představuje hlavní příčinu rozšíření spektrální čáry pro LIBS a druhý se většinou zanedbává



Obr. 1.3: Gaussův, Lorentzův a Voigtův profil spektrální čáry, převzato z [23]

Výsledné rozšíření spektrální čáry je dáno konvolucí všech přítomných rozšíření, přičemž při analýze lze zanedbat ty příčiny rozšíření, které jsou řádově menšího významu než příčina hlavní. Konvoluce Lorentzova a Gaussova profilu se nazývá tzv. Voigtův profil. Při LIBS experimentech se Dopplerovské rozšíření často zanedbává a výsledná funkce je konvolucí Lorentzova profilu a rozšíření způsobeného Starkovým jevem. Známe-li pološířku H čáry $\Delta\lambda_{Stark}$ pro Starkovo rozšíření, můžeme stanovit elektronovou hustotu plazmatu[12]:

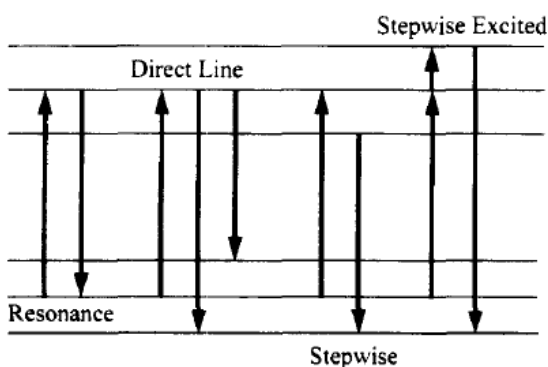
$$N_e = C(N_e, T)\Delta\lambda_{Stark}^{3/2} \quad (1.20)$$

kde koeficienty C jsou tabelovány. Nepřesnost této metody je asi 5%.

Fluorescence

Atom je excitován do vyššího energiového stavu pomocí vnějšího zdroje záření (laditelný laser), tento stav má krátkou dobu života (vykazuje spontánní emisi) a atom vyzáří foton, čímž se vrátí do základního nebo metastabilního stavu. Podle vztahu mezi excitovaným přechodem a zářivým přechodem je možné rozdělit fluorescenci na několik typů:

- *rezonanční fluorescence (Resonance)* – excitovaný a zářivý přechod jsou totožné. Jak už bylo zmíněno, tento druh fluorescence není vhodný pro kvantitativní analýzu, protože měření je silně ovlivněno rozptylem excitačního svazku. Přesto se používá, protože u dvouhladinových atomů se jiné typy fluorescence nevyskytují.
- *přímá fluorescence (Direct Line)* – z excitované hladiny elektrony zářivě přecházejí na jinou než základní hladinu. Toto je nejčastěji používaný způsob, kterým lze potlačit příspěvek rozptylu do detegovaného signálu.
- *fluorescence s kolizními přechody (Stepwise Line)* – atomové kolize způsobí přechod elektronu z excitované hladiny do stavu s nižší energií, ze kterého je dovolena spontánní emise. Používá se často v molekulové spektroskopii.
- *kroková fluorescence (Stepwise Excited)* – atom je sekvenčně excitován do stavu, z něhož probíhá spontánní emise. Tento způsob se málo používá, protože vyžaduje dva zdroje monochromatického záření, přičemž nejméně jeden z nich musí být laditelný.



Obr. 1.4: Typy fluorescence, převzato z [1]

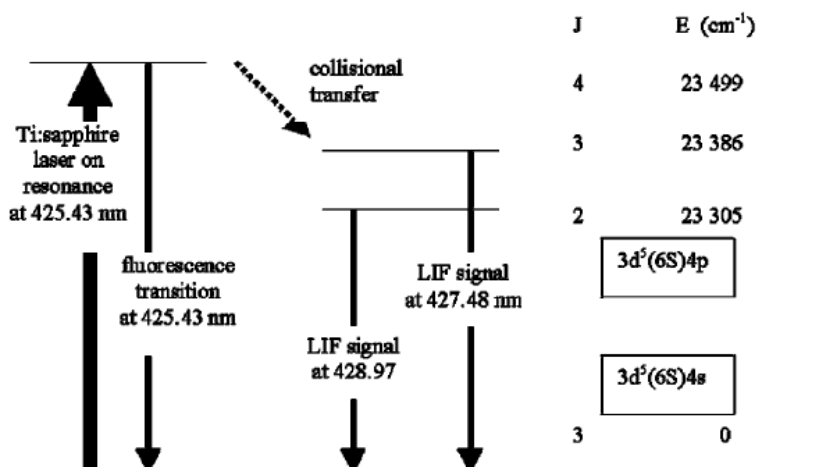
Je-li znám typ přechodu a příslušné Einsteinovy koeficienty pro spontánní emisi A_{21} , můžeme použít fluorescenci k analýze složení LIBS plazmatu. Měření se provádí většinou v saturaci, tj. intenzita excitačního laseru je natolik vysoká, že její kolísání už nemá vliv na získaný LIF signál.

Grotrianovy diagramy

Jako zdroj dat pro fluorescenční měření dobře slouží Grotrianovy diagramy, jejichž hlavní výhodou je názornost. Obsahují grafický přehled atomových termů podle energie a dovolených přechodů mezi nimi. U jednotlivých přechodů bývá uváděna vlnová délka. Energii termů udávají Grotrianovy diagramy nejčastěji v cm^{-1} (zpravidla na svislé ose), což číselně i rozměrově odpovídá vlnočtu. Převod na nám bližší energii v elektronvoltech se provede takto:

$$E [\text{eV}] = E [\text{cm}^{-1}] \cdot 100 \frac{hc}{e}. \quad (1.21)$$

Grotrianovy diagramy jsou často velmi složité, proto se používají častěji parciální Grotrianovy diagramy, kde jsou zakresleny pouze vybrané přechody, např. ty, které jsou důležité pro daný experiment. Pro ilustraci uvádím parciální Grotrianův diagram pro LIBS+LIFS detekci chromu.



Obr. 1.5: Parciální Grotrianův diagram pro vybrané přechody chromu, použité pro LIBS–LIFS experimenty s Ti:Sa laserem autory článku [15]

Podrobnější popis atomových spekter a fluorescence lze nalézt v literatuře uvedené na str. 31, a v každé dobré učebnici atomové fyziky nebo fyzikální chemie. Spektrální čáry pro jednotlivé prvky jsou tabelovány a lze je nalézt například na

<http://physics.nist.gov/asd3>

2 PRAKTICKÁ ČÁST

Jednou z možných cest, již se může metoda LIBS–LIFS ubírat, je využití pevnolátkového pulzního laseru s aktivním prostředím tvořeným syntetickým krystalem safíru dopovaného titanem. Takovýto laser je označován zkratkou Ti:Sa nebo v anglických textech *Ti:Sapphire laser* a je součástí experimentální sestavy v Laboratoři laserové spektroskopie (dále jen LS) na ÚFI FSI VUT v Brně. „Srdcem“ aparatury je interakční komora, do které je třeba laserový pulz z Ti:Sa laseru přivést.

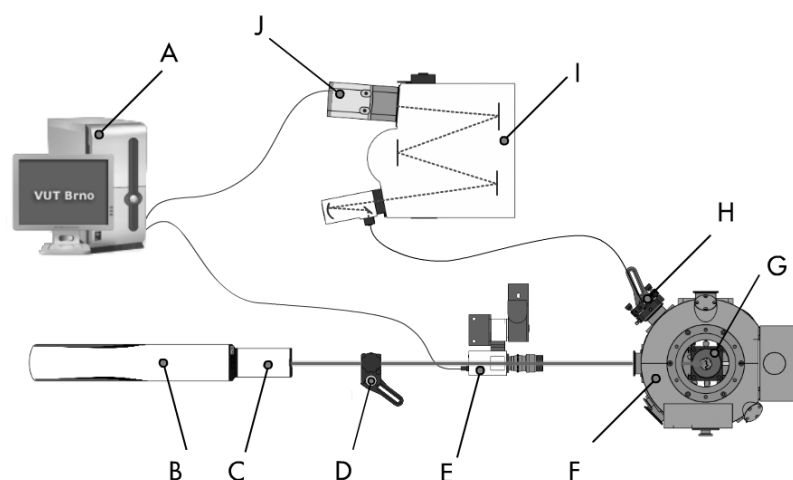
2.1 Laboratorní LIBS sestava

Laboratorní aparatura pro LIBS a LIBS-LIFS, nacházející se v Laboratoři laserové spektroskopie ÚFI v místnosti A02/519, se skládá z těchto přístrojů a prvků (viz též obr. 2.1):

- ablační laser: Nd:YAG laser Quantel Brilliant B, pulzní (10 Hz), energie pulzu 900 mJ/1064 nm nebo 450 mJ/532 nm
- interakční komora: Tescan Vega LM, která obsahuje fokusační optiku pro lasery, optiku pro sběr záření plazmatu, osvětlení, přívod Ar (He), přípojku na rotační vývěvu, nadstavbu pro mikroskopovou kameru s objektivem
- spektroskop: Lot Oriel 260i
- ICCD kamera pro záznam spekter: Andor Istar
- pomocný Nd:YAG laser: Solar LQ-526; slouží k buzení Ti:Sa laseru nebo k experimentům Double-pulse LIBS
- laditelný laser: Solar LX-325 ”Carat”
- dalšími prvky jsou: počítač pro řízení experimentu, ukládání a zpracování dat; pulzní generátor; pomocný spektroskop pro měření vlnové délky svazku Ti:Sa laseru.

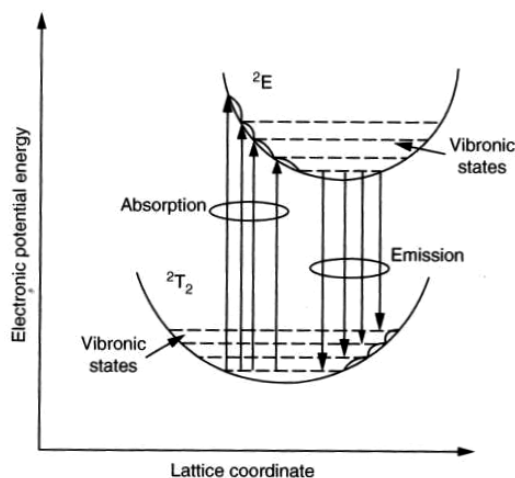
2.2 Ti:Sa laser

Titan–safírový laser má mezi laditelnými lasery zvláštní postavení. Umožňuje plynulé ladění vlnové délky v rozsahu přibližně 670–1070 nm [13]. Aktivním médiem je krystal safíru dopovaný atomy titanu, které v mřížce nahrazují atomy hliníku. Krystal se vyrábí Czochralského metodou, koncentrace iontů Ti^{3+} je obvykle asi

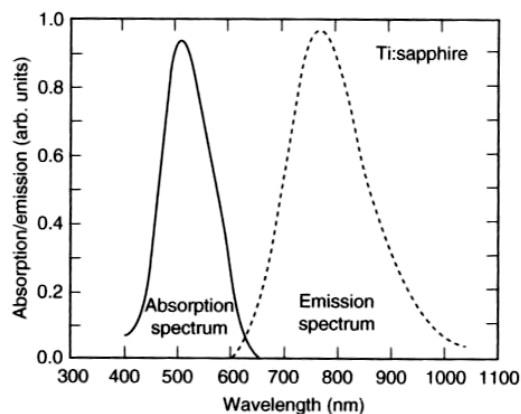


Obr. 2.1: Schéma LIBS sestavy v Laboratoři laserové spektroskopie. A – počítač, B – Nd:YAG laser, C – generátor 2. harmonické frekvence, D – periskop, E – kamera, F – interakční komora, G – stolek se vzorkem, H – sběrná optika, I – spektroskop, J – ICCD kamera. Autor ilustrace: Ing. Jan Novotný.

0,1 % hm. Laserová emise vzniká díky přechodům ${}^2E - {}^2T_2$ kationtu Ti^{3+} v mřížce krystalu, viz obr. 2.2. Účinný průřez stimulované emise je poměrně velký, ale doba života stavu 2E je jen asi $3,2 \mu s$. Proto se k buzení používají spíše pulzní lasery (argonový, nebo 2. harmonická frekvence laserů Nd:YAG / Nd:YVO₄) než výbojky. Díky vibračním stavům jsou absorpční a emisní pásy dobře separované, jak je vidět na obr.2.3.



Obr. 2.2: Energiové hladiny iontu Ti^{3+} v krystalu saříru. Převzato z [13].



Obr. 2.3: Absorpční a emisní spektrum krystalu titanem dopovaného safíru. Převzato z [13].

V laboratorní sestavě je použit laser LX-325 buzený Nd:YAG laserem LQ-526. V tabulce 2.1 je vypsán přehled základních charakteristik těchto laserů tak, jak je uvádí výrobce[16]. V příloze (str.40) je otištěn výkres optického sestavení Ti:Sa laseru včetně popisu.

Nd:YAG laser	LQ-526
vlnová délka	532 nm
energie pulsu	270 mJ
trvání pulsu	14 ns
průměr svazku	3,75 mm
profil svazku	”flat-top”
frekvence opakování pulsu	10 Hz
Ti:Sa laser	LX-325
vlnová délka	690–1 000 nm
vlnová délka 2. harmonické frekvence	345–500 nm
FWHM	< 0,8 nm
maximální energie pulsu	75 mJ / 755 nm
trvání pulsu	přibližně 3,2 μ s

Tab. 2.1: Parametry laserů Solar LQ-526 a LX-325

2.3 Navázání svazku Ti:Sa laseru do interakční komory v sestavě LIBS-LIFS

K zavedení svazku Ti:Sa laseru do interakční komory je třeba znát řadu parametrů souvisejících s funkcí a uspořádáním experimentální aparatury. Patří mezi ně zejména:

- tvar a rozměry interakční komory (pozice vzorku)
- parametry ablačního laseru a s nimi související tvar a velikost indukovaného plazmatu
- charakteristiky svazku Ti:Sa laseru a další případné vlivy

Vzorek se nachází ve výšce 205 mm nad úrovní optického stolu. Držák vzorku je nyní vertikální, v budoucím sestavení bude orientován horizontálně. V obou případech bude svazek Ti:Sa laseru směřovat do komory zprava tímž okénkem. Fokusační optika je tvořena čočkami o průměru $\phi = 25$ mm, svazek by měl proto mít při vstupu do komory průměr menší než tato hodnota.

Nejčastěji jsou ablatovány pevné vzorky při intenzitě řádově [12]

$$10 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2} \div 100 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2},$$

velikost LIBS plazmatu je okolo 4–8 mm [8]. Pro měření je výhodné, aby bylo možné dosáhnout šířky svazku LIF laseru alespoň 8 mm v oblasti, kde dochází k indukci LIBS plazmatu.

Charakteristiky svazku Ti:Sa laseru jsou uvedeny v tabulce 2.1 na straně 23. Omezující je zejména energie svazku – je třeba vyhnout se jakémukoli poškození optické soustavy, riziku poškození zraku odraženým paprskem a ablací na vzduchu.

Možnosti technického provedení navázání svazku do komory

Existuje několik konstrukčně i principiálně odlišných variant, jak lze navázání laseru do interakční komory vyřešit. Uvádím zde ty z nich, které byly kolektivem Laboratoře laserové spektroskopie diskutovány.

Laserový svazek vychází horizontálně z Ti:Sa laseru ve výšce cca 88 mm nad optickým stolem. Svazek je nutno zamířit do fokusační optické soustavy umístěné v interakční komoře. Optická osa soustavy se nachází ve výšce 205 mm a je kolmá na směr laserového svazku. Dále je zde požadavek, aby byla část energie svazku (cca 10 %) odkloněna do spektrometru a bylo možné kontrolovat jeho vlnovou délku. Ilustrace původního stavu aparatury je na str. 39. Varianty provedení jsou tyto:

1. *Optické vlákno*

Svazek laseru je nejprve pomocí čočky fokusován do jádra optického vlákna. Vlákno je vedeno do interakční komory skrz vakuovou průchodku. Konec vlákna slouží jako bodový zdroj pro objektiv, složený ze dvou planvexních čoček, sloužící k fokusaci z bodu do bodu (do oblasti LIBS plazmatu).

Tato varianta byla v sestavě již instalována (viz. B.3, str. 39), ale došlo k poškození (ablaci, natavení a porušení povrchu) optického vlákna vlivem vysoké koncentrace energie. Průměr jádra byl $600 \mu\text{m}$, což znamená intenzitu asi $350 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ při vlnové délce 755 nm 2.1. Tato hodnota je pro ablaci skla zřejmě dostačující.

2. *Periskop se zrcadly*

Paprsek se pomocí dvou zrcadel zlomí do požadované výšky a směru kolmého na vstupní okénko interakční komory. Zrcadla mohou být např. dielektrická nebo kovová. Výhodou tohoto uspořádání jsou nízké ztráty reflexí (okolo 4 % pro dielektrická zrcadla) nebo široký rozsah vlnových délek (v případě např. hliníkových zrcadel). Nevýhodou je riziko poškození zrcadel, které bude diskutováno níže.

3. *Periskop s hranoly*

Výhodou tohoto uspořádání je široká spektrální propustnost, použijeme-li pravoúhlé hranoly z taveného křemene. Nevýhodou je reflexe, neboť počet rozhraní sklo–vzduch, kterými paprsek v periskopu projde, je 4.

Specifika problému

Laditelné lasery vyžadují zvláštní přístup při navrhování optických systémů. Největší komplikací představuje (obzvláště pokud je energie svazku vysoká, řádově 1 J/cm^2 a vyšší) možnost ablace optických prvků, zvláště zrcadel. V současnosti je možno vyrábět tenké vrstvy, které mají vysokou odrazivost a práh poškození pro vybranou vlnovou délku nebo dvojici vlnových délek. Není však možné vyrobit vrstvu, která by měla požadované vlastnosti v tak širokém rozmezí vlnových délek, jakým disponuje např. Ti:Sa laser (viz. 2.1). Další komplikací je to, že běžná skla nepropouštějí celé spektrum Ti:Sa laseru, podobný problém nastává i u optických vláken.

Rozbor problému

Optické vlákno

Po konzultaci s techniky fy. Applied Photonics Limited, vyrábějící komerční sestavy pro LIBS, kolektiv Laboratoře LS možnost použití optického vlákna definitivně zamítnul.

Periskop s hranoly

Princip použití pravoúhlého hranolu v periskopu vychází z podmínky pro mezní úhel (na vzduchu):

$$n \cdot \sin \theta > 1, \quad (2.1)$$

kde je v našem případě $\theta = 45^\circ$. Odtud pro hranol na vzduchu plyne, že $n > 1,414$, což je u běžných skel vč. taveného křemene splněno. Odrazivost rozhraní je pro kolmý dopad rovna (index i značí prostředí, z něhož paprsek přichází; index t náleží prostředí, do něhož paprsek vstupuje nebo se od něj odráží)

$$R = \left(\frac{n_i - n_t}{n_i + n_t} \right)^2, \quad (2.2)$$

což pro index lomu taveného křemene $n_t \approx 1,46$ dává odrazivost jednoho rozhraní vzduch–sklo asi 0,035. Zanedbáme-li násobné odrazy, intenzita prošlá dvěma hranoly bude

$$I_f = (1 - R)^4 \cdot I_0 = 0,867 I_0,$$

kde I_0 je počáteční a I_f konečná intenzita.

Mezi laserem a komorou bude dále umístěna tenká planparalelní destička (obvyčejné mikroskopové krycí sklíčko) s předpokládaným indexem lomu $n = 1,523$, na kterou bude paprsek Ti:Sa laseru dopadat pod úhlem 45° . Z Fresnelových vztahů pro amplitudové propustnosti a odrazivosti:

$$r_{\perp} = -\frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \quad (2.3)$$

$$r_{//} = \frac{\tan(\theta_i - \theta_t)}{\tan(\theta_i + \theta_t)} \quad (2.4)$$

$$t_{\perp} = \frac{2 \sin \theta_t \cos \theta_i}{\sin(\theta_i + \theta_t)} \quad (2.5)$$

$$t_{//} = \frac{2 \sin \theta_t \cos \theta_i}{\sin(\theta_i + \theta_t) \cos(\theta_i - \theta_t)} \quad (2.6)$$

lze vypočítat propustnost rozhraní, známe-li úhel dopadu a lomu. Ten vypočítáme snadno pomocí Snellova zákona:

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t. \quad (2.7)$$

Odrazivost je

$$R = r^2 \quad (2.8)$$

a propustnost

$$T = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} t^2. \quad (2.9)$$

Pro intenzitu pak platí:

$$I_f = (1 - R)I_0 = TI_0. \quad (2.10)$$

Pomocí těchto vztahů jsem určil celkovou propustnost a odrazivost destičky ze skla $n = 1,523$ pro obě polarizace. Odraz a lom třetího a vyššího řádu jsem zanedbal.

$$I_{f\perp} \approx 0,81 I_0$$

$$I_{f//} \approx 0,98 I_0$$

Předpokládejme, že laser dává nepolarizované světlo. Výsledná prošlá intenzita bude

$$I_f = \frac{I_{f\perp} + I_{f//}}{2} \approx 0,9 I_0. \quad (2.11)$$

Intenzita svazku odkloněného do spektroskopu bude

$$I_r = 1 - I_f \approx 0,1, \quad (2.12)$$

což dostačuje kladené podmínce. Pokud se při měření zjistí, že světlo laseru je převážně s-polarizované, bude nutné destičku natočit nebo sklopit.

Celková intenzita prošlá do komory bude (za předpokladu nepolarizovaného světla) rovna

$$I_f = I_0 \cdot \prod_i T_i = 0,867 \cdot 0,9 = 0,7803. \quad (2.13)$$

Použití hranolů kolektiv Laboratoře LS zamítl, jelikož je montáž a justace hranolů svisle nad sebou konstrukčně náročná. Mimoto bychom ztratili asi 22 % intenzity svazku.

Periskop se zrcadly

Laserový svazek se láme na dvou zrcadlech, která jej směřují do interakční komory. Byla vybrána širokopásmová zrcadla *BB1-E02* firmy Thorlabs, která u nich uvádí odrazivost $\approx 99\%$ pro $\lambda = 400 \div 850$ nm. Graf spektrální závislosti odrazivosti je zobrazen v příloze na str. 40. Typická hodnota prošlé intenzity bude tedy

$$I_f = R^2 I_0 \approx 0,98 I_0. \quad (2.14)$$

Výrobce uvádí práh poškození 100 mJ/cm^2 při 10 ns pulzu. Délka trvání Ti:Sa pulzu je přibližně $3,2 \mu\text{s}$, což je sice poněkud více, ale přesto budeme výpočty vztahovat k udané hodnotě, neboť jiná hodnota není k dispozici. Průměr svazku je 3 mm, maximální energie pulzu je 75 mJ. Plošná hustota energie pulzu je tedy přibližně ¹

$$E_S = \frac{E}{\pi r^2} = \frac{75}{\pi \cdot 0,15^2} = 1\,061 \text{ mJ/cm}^2, \quad (2.15)$$

kde E je energie pulzu a r je poloměr svazku. Z toho plyne, že je potřeba zvětšit průměr svazku alespoň $3,3\times$. K roztažení svazku můžeme použít dalekohled, který bude pravděpodobně obsahovat dvě čočky s indexem lomu 1,523. Intenzita prošlá dalekohledem bude za použití 2.2 rovna přibližně $0,84 I_0$. Uvažujeme-li, že svazek dopadající na planparalelní destičku je nepolarizovaný, dostaneme výslednou intenzitu

$$I_f = I_0 \cdot \prod_i T_i = 0,84 \cdot 0,9 \cdot 0,98 = 0,74. \quad (2.16)$$

Ztratíme tedy 26 % intenzity svazku.

2.3.1 Realizace

Jak jsem již naznačil, s kolektivem pracovníků Laboratoře LS jsme se rozhodli pro třetí variantu. Přihlédli jsme hlavně k tomu, že některé potřebné díly už byly součástí inventáře laboratoře a sestava je po mechanické stránce jednoduchá:

Paprsek vystupující z Ti:Sa laseru je nejprve směřován na planparalelní (obyčejné mikroskopové krycí) sklíčko umístěné na držáku. Část jeho intenzity (10 %) se vychýlí do sběrné optiky spektroskopu. Poté svazek prochází dalekohledem, který svazek expanduje $4\times$. Pořadí dalekohledu a sklíčka lze zaměnit podle potřeby (záměna nemá vliv na prošlou intenzitu). Svazek následně dopadne na dolní zrcadlo periskopu, je odražen na horní zrcadlo, které jej vychýlí do směru rovnoběžného s osou fokusační optiky. Soustava dobře funguje pro vlnové délky 400–800 nm (ztráty intenzity do 26 %), s poněkud vyššími ztrátami v rozmezí 350–400 nm a 800–900 nm.

¹bohužel výrobce neudává profil svazku, může být "flat top" jako u budicího laseru nebo Gaussovský; proto se spokojíme s přibližným výpočtem

Držák planparalelního sklíčka a držák dalekohledu byly vyrobeny v dílně ÚFI. Návrhy součástí byly vytvořeny ve spolupráci s Ing. Radomírem Malinou, Ph.D. Dalekohled byl navržen a vyroben na ÚFI FSI již dříve pro jiný účel, ostatní kusy jsou vyráběny komerčně. Jejich výrobcem je společnost Thorlabs. Jedná se zejména o periskop *RS99/M* a dvě zrcadla *BB1-E02*.

3 ZÁVĚR

V práci byla popsána problematika metody LIBS. Poté bylo diskutováno, jaké výhody přináší její kombinace s laserovou fluorescencí, to jest metoda LIBS+LIFS. Následně byl stručně popsán princip obou metod. V teoretické části byly také popsány základní obecné fyzikální principy spektroskopie, zejména stavba elektronových obalů, absorpce a emise fotonu atomem, původ a tvar spektrálních čar a klasifikace fluorescence.

Druhá část práce je praktická. Věnuje se zdokonalení aparatury v Laboratoři laserové spektroskopie na ÚFI. Jejím cílem bylo navrhnout optický systém, který umožní fokusaci paprsku Ti:Sa laseru do interakční komory. Byly zváženy tři různé varianty provedení, u dvou z nich byly provedeny výpočty propustnosti, z nichž byla jedna vybrána a zkonstruována. Navržená optická soustava se skládá z krycího sklíčka pro odklon části svazku do spektrometru, dalekohledu k expanzi svazku a periskopu se zrcadly pro nasměrování svazku do interakční komory. Fotografie realizovaného uspořádání se nachází na straně 41.

V příloze je k nahlédnutí také návod na kalibraci laseru LX-325, který jsem sepsal při nastavování Ti:Sa laseru na podzim roku 2008. Zařízení je velice citlivé na směr vstupního paprsku a jakákoli manipulace s Ti:Sa laserem, budícím laserem nebo optickým stolem vyžaduje opětovnou kalibraci. Postup byl dosud k dispozici pouze v anglicky psaném návodu [16]. Ten však obsahoval mnoho kroků, které není potřeba u instalovaného laseru provádět. Zkrácený postup si klade za cíl kalibraci laseru usnadnit a urychlit.

Bohužel nebylo dosud možné provést žádná měření, neboť výrobce do data odevzdání této práce nedodal nové polopropustné zrcadlo do Ti:Sa laseru, který je díky poškození původního nefunkční. V budoucnu bude třeba proměřit odrazivost skleněné destičky pro odklon svazku do spektrometru a vhodně nastavit fokusační optiku. Teprve LIBS–LIFS experimenty ukážou, zda byl návrh sestavy zdařilý a jaké jsou jeho výhody a nevýhody pro experimenty.

Ve středu zájmu budoucí práce s laboratorní sestavou LIBS+LIFS bude (alespoň zpočátku) stát detekce olova a těžkých kovů v pletivech rostlin. Budou prováděny také experimenty se zaměřením na detekci jiných prvků. Očekává se snížení detekčních limitů aparatury na jednotky a v některých případech až na desetiny ppm.

LITERATURA

Seznam citovaných zdrojů

- [1] DAILY, J.W. Laser Induced Fluorescence in Flames. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1997**, *23*, 133–199.
- [2] EINSTEIN, A. Strahlungs-emission und -absorption nach den Quantentheorie. *Deutsche physikalische Gesellschaft, Verhandlungen*, **1916**, (XVIII), 318–323.
- [3] GODWAL, Y., et al. Determination of lead in water using laser ablation-laser induced fluorescence. *Spectrochimica Acta, Part B*, **2007**, *62*, 1443–1447.
- [4] GOUEGUEL, C., et al. Detection of lead in brass by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy combined with Laser-Induced Fluorescence. *Proceedings of SPIE*, **2008**, (7099).
- [5] HILBK-KORTENBRUCK, F., et al. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *Spectrochimica Acta, Part B*, **2001**, *56*, 933–945.
- [6] JANČA, J., et al. *Obecná fyzika – IV*. Univerzita J. E. Purkyně v Brně. 1st ed. SPN, n.p., Praha, 1989.
- [7] *McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology*. 7th ed. New York : McGraw-Hill, Inc., 1992. part 17, SOR–SUP.
- [8] MIZIOLEK, A.; PALLESCHI, V.; SCHECTER, I.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006, 638 p., 1406 g.
- [9] PLANCK, M. Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. *Annalen der Physik*, 1901, *4* (309), 553–563.
- [10] PROHAZKA, D. *Stanovení optimálních experimentálních parametrů pro laserovou spektrometrii (LIBS) vybraných vzorků rostlin..* Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2008. 45 p.
- [11] SAMEK, O., et al. Imaging of the expansion of femtosecond-laser-produced plasma atoms by off-resonant planar laser-induced fluorescence. *Applied Optics*, **2003**, Vol. 42 (30), 92–96.
- [12] SAMEK, O., et al. Využití laserových ablací pro materiálovou analýzu: integrace LIFS a LIBS. *Jemná mechanika a optika*, **1998** (4), 123–129.

- [13] STEEL, D.; GUENTHER, B. (eds.). *Encyclopedia of modern optics*. Elsevier, 2004.
- [14] STEJSKAL, K., et al. Studium dopadu olovnatých iontů na cukrovku. *Listy cukrovarnické a řepářské*, **2008**, (4), 116–119.
- [15] TELLE, H.H., et al. Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part B*, **2001**, 56, 947–960.
- [16] *Lx 325 "Carat" Ti:Sapphire Laser User's Manual*. Solar laser systems ltd. Minsk, 2004.
- [17] *Angular momentum coupling* [online]. [cit. 25-05-09]. Available from www:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Angular_momentum_coupling>
- [18] *Azimuthal quantum number* [online]. [cit. 25-05-09]. Available from www:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Angular_quantum_number>
- [19] *An Introduction to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* [online]. Applied Photonics Limited, [cit. 11-05-09] Available from www:
<http://www.appliedphotonics.co.uk/PDFs/LIBS_Technique_datasheet.pdf>
- [20] *Datový standard MZ ČR* [online]. [cit. 13-05-09]. Available from www:
<http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD/hypertext/JVABW_soubory/image001.jpg>
- [21] *Katalog Thorlabs* [online]. [cit. 12-05-09]. Available from www:
<<http://www.thorlabs.com/Navigation.cfm>>
- [22] *Term symbol* [online]. [cit. 25-05-09]. Available from www:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Term_symbol>
- [23] *Wikimedia commons* [online]. [cit. 13-05-09]. Available from www:
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fonction_voigt.png>

Seznam dalších použitých zdrojů, které nejsou v textu odkazovány

FEYNMAN, R.P.; LEIGHTON, R.B.; SANDS, M. *Feynmanovy přednášky z fyziky*. 1st ed. 2001.

MALÝ, P. *Optika*. 1st ed. Praha : Karolinum, 2008.

PELIKÁN, P., et al. *Fyzikální Chemie*. Vysoké učení technické v Brně. 1st ed. VUTIUM, 2000.

SKÁLA, L. *Úvod do kvantové mechaniky*. 1st ed. 2005.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Použité zkratky

FWHM *full width at half maximum*; pološířka čáry

LIBS *laser-induced breakdown spectroscopy*, spektroskopie laserem vyvíjeného mikroplazmatu

LIBS-LIFS laserová fluorescenční spektroskopie LIBS mikroplazmatu

LIF *laser-induced fluorescence*, laserem indukovaná fluorescence

LTE local thermodynamical equilibrium, lokální termodynamická rovnováha

Použité veličiny

A_{21} Einsteinův koeficient spontánní emise

B_{12} Einsteinův koeficient absorpce

B_{21} Einsteinův koeficient stimulované emise

E energie

E_S plošná hustota energie, [mJ/cm²]

\hat{H} hamiltonův operátor

I světelná intenzita

J celkový moment hybnosti

L výsledné orbitální kvantové číslo

N_I koncentrace

R odrazivost, reflektivita

S výsledné spinové kvantové číslo

T propustnost, transmisivita

W_{12} míra absorpce

W_{21} míra stimulované emise

c rychlost světla ve vakuu

e	elementární náboj, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
e	Eulerovo číslo
g	násobnost stavu
h	Planckova konstanta, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s
\hbar	redukovaná Planckova konstanta, $\hbar = h/2\pi$
i, j	sčítací indexy
j	individuální celkový moment hybnosti (elektronu)
k	rychlostní konstanta
l	vedlejší kvantové číslo
m_l	magnetické kvantové číslo
n	hlavní kvantové číslo; sčítací index; index lomu
n	sčítací index
n, n_i, n_t	index lomu
r	amplitudová odrazivost
s	spin, spinové kvantové číslo
t	amplitudová propustnost
θ_i	úhel dopadu
θ_t	úhel lomu
λ	vlnová délka
ν	frekvence vlnění
ψ	časově nezávislá část vlnové funkce

SEZNAM PŘÍLOH

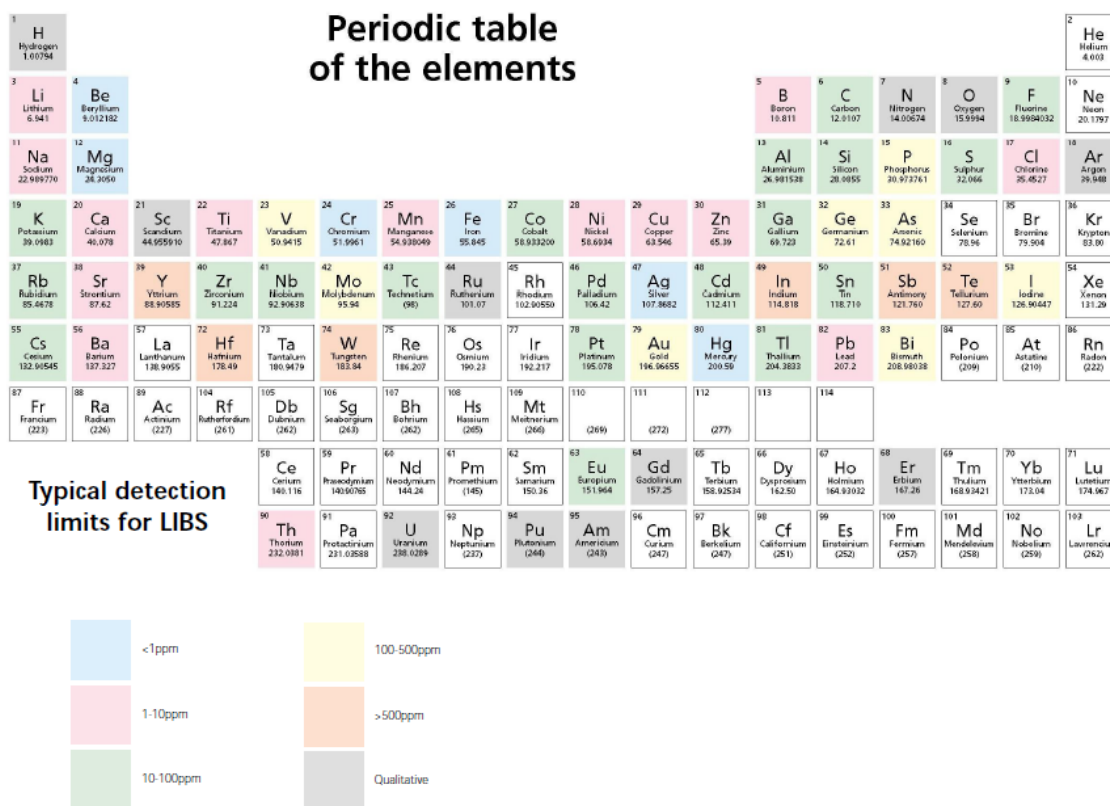
A Kalibrace Ti:Sa laseru	37
B Obrazová příloha	38

A KALIBRACE TI:SA LASERU

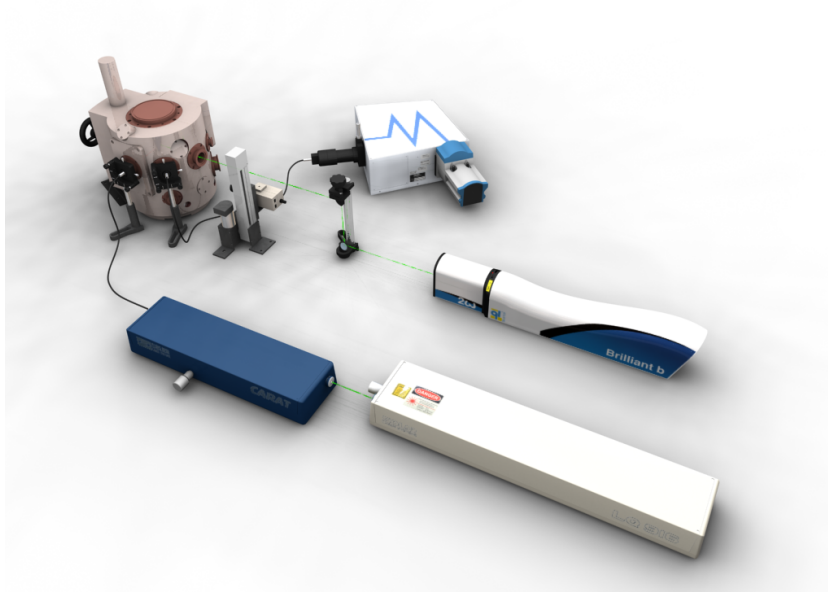
1. Po odstranění krytu se vyjme generátor 2. harmonické s kompenzátorem, levé zrcátka budicího svazku a tlumič.
2. Kalibrační štěrby se umístí do otvoru D1 a do otvoru mezi polopropustným zrcadlem a safírovým krystalem (neoznačen). Poté se ve vodorovném směru do výstupního otvoru zamíří svazek He-Ne laseru tak, aby procházel štěrbinami. Nebo je možné nejprve vyjmout aktivní krystal a provést zamíření dle manuálu. Poté je ale třeba krystal nainstalovat zpět.
3. Kalibrace kavity. Posun ladicího zrcadla se nastaví tak, aby odpovídal přibližně vlnové délce $\lambda = 632 \text{ nm}$. Zrcátka se pomocí polohovacích šroubů nastaví tak, aby se paprsek přicházející od soustavy hranolů vracel ve stejném směru. V případě přesného nastavení může dojít k resonanci s He-Ne laserem, což se projeví zintenzívněním svazku.¹ Pokud se rezonance objeví, je vhodné pomocný (He-Ne) laser odstavit nebo vyponout.
4. Kalibrace budicího svazku. Vyjmou se odrazná zrcadla budicího svazku (pokud tak ještě nebylo učiněno), na jejich místo se umístí štěrby, Nd:YAG laser se spustí v nízkovýkonovém režimu a zkontroluje se, zda paprsek míří do štěrbin. Poté se (při vypnutém laseru) opět umístí odrazná zrcadla na svá místa a zkontroluje se, zda paprsek dopadá do aktivního prostředí ve správném směru, tj. do středu vstupní stěny safírového krystalu. Ke kontrole poslouží vložený fotografický papír, na kterém by se měla po přepnutí Nd:YAG laseru do Q-switch módu objevit vypálená stopa.
5. Provede se kontrola (měřením a výpočtem), zda je energie budicího svazku dostatečná.
6. Vyjmuté optické prvky s výjimkou generátoru druhé harmonické frekvence se vrátí na svá místa a provede se zkouška činnosti laseru. Pokud laser funguje správně, provede se zkouška činnosti generátoru druhé harmonické frekvence. Pokud se vyskytne problém, je třeba kalibraci provést znovu nebo hledat problém jinde (porucha na budicím laseru, poškození optických prvků Ti:Sa laseru ap.).

¹Tento jev závisí na konstrukci použitého He-Ne laseru a lze ho využít pouze s He-Ne laserem PHYWE umístěným t.č. v Laboratoři laserové spektroskopie, obecně ho rozhodně nelze doporučit. V některých případech může dojít i k výpadku nebo zničení laseru. V Ti:Sa laseru musí být instalovány kalibrační štěrby, aby intenzita odraženého svazku nebyla vysoká.

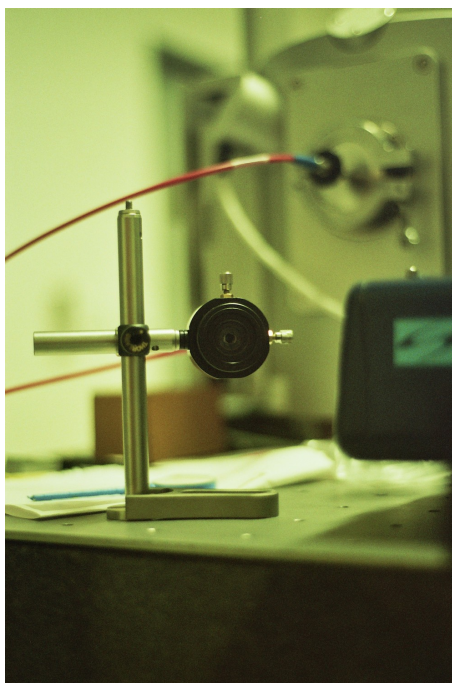
B OBRAZOVÁ PŘÍLOHA



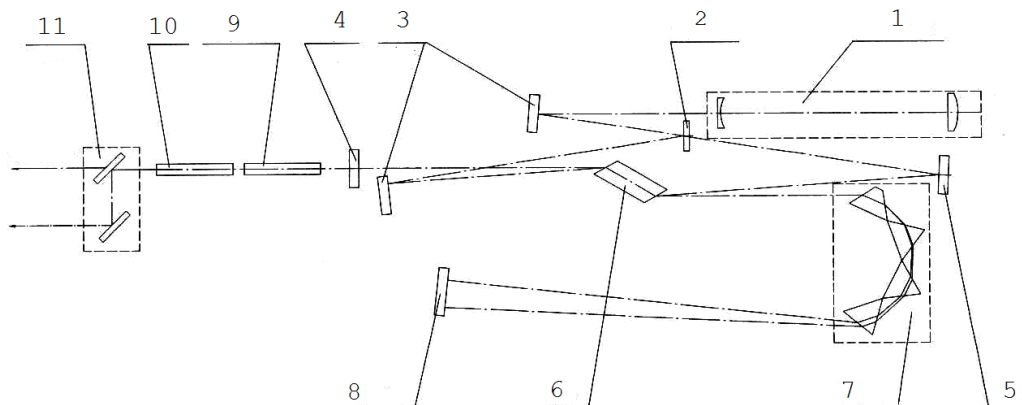
Obr. B.1: Detekční limity LIBS pro vybrané prvky. Převzato z [19].



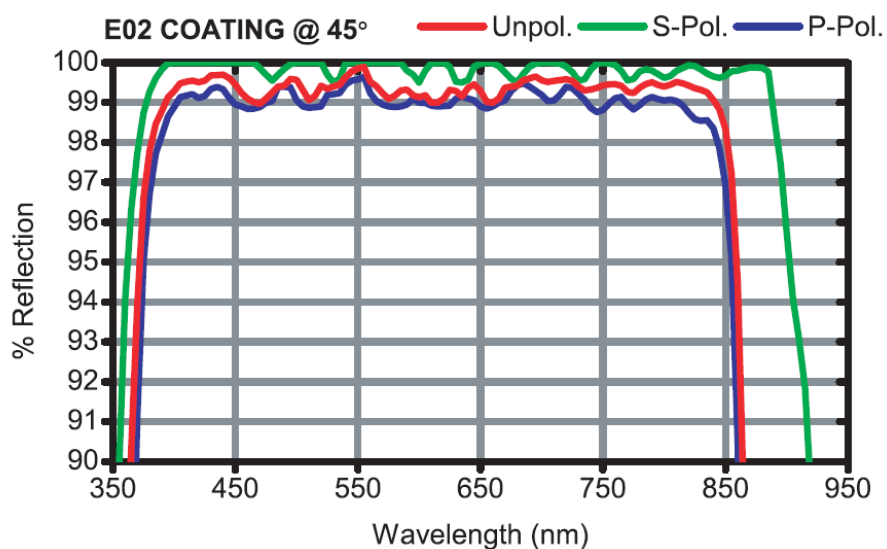
Obr. B.2: Vizualizace aparatury LIBS+LIFS v Laboratoři optické spektroskopie – původní stav. Autor ilustrace: Ing. Jan Novotný



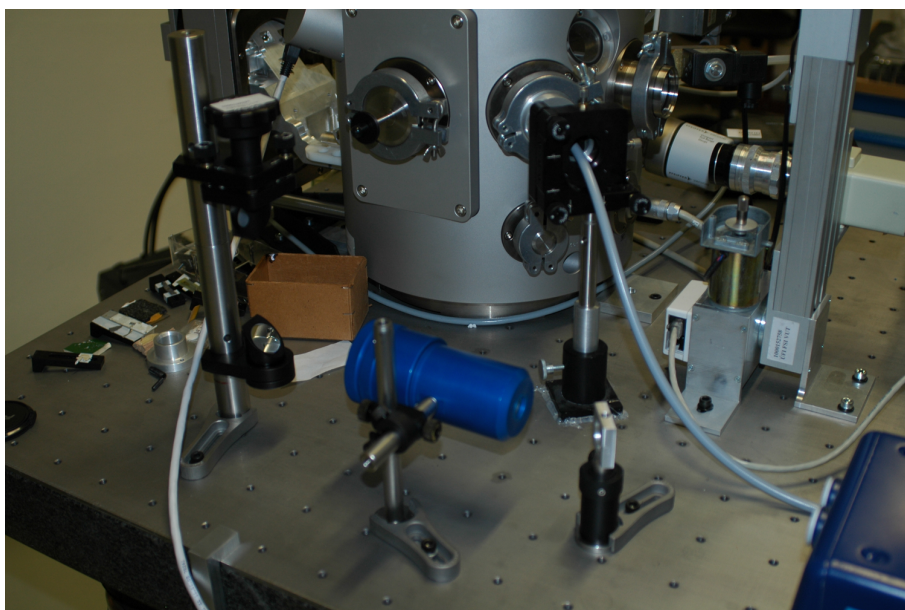
Obr. B.3: Původní provedení navázání svazku – zavedení laserového pulzu do komory pomocí optického vlákna. Foto: autor.



Obr. B.4: Výkres optického uspořádání Ti:Sa laseru: 1 dalekohled, 2 polopropustné zrcadlo, 3 zrcadla, 4 částečně propustné zrcadlo, 5 zrcadlo, 6 aktivní prostředí (Ti:Sa monokrystal), 7 sada hranolů, 8 zrcadlo, 9 kompenzátor, 10 zdvojovač frekvence, 11 separátor frekvencí. Převzato z: [16].



Obr. B.5: Odrazivost zrcadel Thorlabs BB1-E02. Převzato z [21]



Obr. B.6: Fotografie realizovaného sestavení pro zavedení svazku Ti:Sa laseru do interakční komory. Zleva: periskop, dalekohled, držák pro krycí sklíčko, Ti:Sa laser. V pozadí interakční komora s příslušenstvím. Foto: autor.