Abstrakt

Cílem disertační práce je vyhodnocování obsahu nečistot v absorpčních kyvetách ovlivňujících absolutní přesnost kmitočtu jodem stabilizovaných laserových normálů délky. Po analýze možností a limitů známých metod měření čistoty jodu jsem vybral metodu indukované fluorescence a metodu přímého frekvenčního srovnávání stabilizovaných laserů.

Metoda indukované fluorescence je založena na excitaci vhodného přechodu molekulárního jodu a následném sledování úrovně indukované fluorescence, jejíž intenzita je na vybrané vlnové délce 502 nm ovlivňována především relaxačním procesem srážkového zhášení (srážky mezi molekulami jodu a atomy a molekulami nečistot). Výstupem metody je Sternův-Volmerův koeficient, vyjadřující závislost intenzity indukované fluorescence na tlaku jodových par. Po prvních experimentech byla původní měřicí aparatura doplněna o systém kompenzací nežádoucích efektů ovlivňujících měřené výsledky. Úroveň odraženého a rozptýleného světla je změřena při procesu vymrazení kapalným dusíkem před začátkem každého měření a tato data jsou pak využita ke korekci vlastních naměřených hodnot fluorescence. Použití pomocné měřicí větve s referenční kyvetou dovoluje monitorování multimodového režimu budicího laseru a kompenzaci modových přeskoků. Výkonové fluktuace laseru potlačuje aktivní stabilizace výkonu pomocí elektrooptického modulátoru. Před a po realizaci systému kompenzací byly provedeny série měření na sadě jodových kyvet a prokázalo se, že reprodukovatelnost měření trojnásobně vzrostla.

Metoda přímého frekvenčního srovnávání jodem stabilizovaných laserů využívá závislosti frekvenčního posuvu laseru od teoretické hodnoty daného přechodu na koncentraci nečistot v absorpčním médiu a umožňuje přímo stanovit frekvenční odchylku. Sestava byla realizována se stabilizovanými Nd:YAG lasery se zdvojnásobením frekvence. Absolutní frekvenční posuv komerčního referenčního laserového systému byl změřen frekvenčním srovnáváním se stabilizovaným optickým syntezátorem. Měřicí systém tvoří komerční laser a stabilizační systém vlastní konstrukce. Tento stabilizační systém in-line saturované spektroskopie s detekcí na třetí harmonické využívá čtyřprůchodové uspořádání a je mechanicky uzpůsoben tak, aby umožňoval snadnou manipulaci s měřenými kyvetami. Trojnásobného zúžení šířky čáry záznějového signálu je dosaženo úpravou elektroniky a synchronizací modulačních signálů obou laserů. Správná funkce stabilizačního systému byla ověřena měřením Allanových standardních odchylek.

Pro porovnání výsledků byla na obou experimentálních sestavách provedena série měření se speciální přeplňovatelnou kyvetou pro tři různé koncentrace nečistot. Výsledky

obou metod spolu velmi dobře korelují, odpovídají vynikající čistotě měřených kyvet a v závěru práce byly použity k návrhu doporučení pro technologii výroby kyvet na ÚPT. Nízké hodnoty naměřených Allanových standardních odchylek a absolutních frekvenčních posuvů též představují možné zpřesnění podmínek pro realizaci laserových normálů dle doporučení mezinárodní komise CIPM, což by mělo významný přínos pro metrologii délky.

Abstract

The main objective of this PhD Thesis is the evaluation of the purity of molecular iodine in absorption cells used for frequency-stabilized laser etalons. After analyzing the potential and limits of known methods I decided to choose the method of the induced fluorescence and the method of the frequency comparison of stabilized lasers.

The method of the induced fluorescence requires excitation of a selected transition in the molecular iodine followed by measurement of the level of the induced fluorescence. The level of fluorescence at the wavelength of 502 nm depends mainly on collisional quenching. This relaxation process can be explained as collisions between the molecules of iodine and the atoms and molecules of impurities which reduce the lifetime of the excited state. After the initial experiments, the original measurement setup was upgraded with a system for compensating unwanted effect that influence the experimental results. The level of back-reflected and scattered light is quantified before every fluorescence measurement with the help of freezing process (cooling of the cell with liquid nitrogen); this data can be used for correcting the level of fluorescence for the background light. The part of experimental setup with a reference cell is useful for monitoring and compensation of multimode regime of the pumping laser. Power fluctuations of the pumping laser are eliminated by active stabilization loop based on an electrooptic modulator. The sets of measurements before and after implementation of the system of compensations show that the reproducibility of measurement is three-times better with compensation system.

The method of the frequency comparison of iodine-stabilized lasers is based on the dependence of the frequency shifts of stabilized lasers from their theoretical values on the level of impurities in iodine. The experimental setup was realized using two frequency-doubled Nd:YAG lasers. Absolute frequency shift of a commercial reference system was calibrated by frequency comparison with a stabilized optical comb. The measuring system contains a commercial laser and a home-designed stabilization system. This stabilization system based on in-line saturation spectroscopy with third harmonic detection uses four-pass configuration and its mechanical design allows easy manipulation with measured iodine cells. Three-times improvement of the spectral line width of the beat-signal is achieved by custom tuning of the electronics and synchronization of modulation signals of both lasers. Correct function of the stabilization setup was verified by the measurement of the Allan standard deviation.

A series of measurements with a special refillable iodine cell was conducted on both experimental setups for three various levels of impurities. Results of both methods are in a very good correlation and show very high purity of iodine in measured cells. The results also help for definition of procedures for improving iodine cell manufacturing technology at the Institute of Scientific Instruments.

Low values of the measured Allan standard deviations and absolute frequency shifts imply possible improvement of conditions for the realization of the laser etalons of length according to the recommendation of the CIPM international committee. This would mean an important contribution to the metrology of length.

Klíčová slova

stabilizovaný laser, saturovaná absorpce, spektroskopie, jodová kyveta

Keywords

stabilized laser, saturated absorption, spectroscopy, iodine cell

Bibliografická citace

HRABINA, Jan: *Detekční metody saturované absorpce a fluorescence v parách jodu.* Brno, 2009. 114 s. Disertační práce. Ústav fyzikálního inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí disertační práce Ing. Josef Lazar, Dr.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou disertační práci na téma "Detekční metody saturované absorpce a fluorescence v parách jodu" vypracoval samostatně pod vedením vedoucího a školitele disertační práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci práce.

V Brně dne 23. února 2009

Jan Hrabina

Poděkování

Děkuji vedoucímu disertační práce Ing. Josefu Lazarovi, Dr., a školiteli-specialistovi Ing. Ondřeji Čípovi, Ph.D., za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenná doporučení při zpracování mé disertační práce.

Dále děkuji kolegům z Ústavu přístrojové techniky AV ČR, Ing. Petru Jedličkovi, Ph.D., za návrh mechanických komponent sestav, RNDr. Pavlu Pokornému za přípravu optických komponent, paní Tatianě Šarlejové a panu Stanislavu Šlechtickému za výrobu absorpčních kyvet, a Ing. Petru Jáklovi, Ph.D., a Mgr. Vítězslavu Karáskovi za pomoc při technickém zpracování textu disertační práce.

V neposlední řadě patří poděkování mé rodině za trpělivost a neocenitelnou duševní podporu, která mi umožnila práci dokončit.

Disertační práce byla podpořena grantem GA AV ČR reg. č.: IAA200650504.

Obsah

1 Úvod **15**

2 Struktura disertační práce **17**

3 Frekvenční stabilizace laserů **19**
3.1 Hyperjemné spektrum 19
3.2 Saturovaná subdopplerovská spektroskopie 20

4 Metody měření čistoty jodu **26**
4.1 Metoda založená na Hanle-efektu 26
4.2 Metoda indukované fluorescence 26
4.3 Měření frekvenčních posuvů jodem stabilizovaných laserů 26
4.4 Hmotový spektrometr 27
4.5 Výběr metod pro ověřování čistoty kyvet na ÚPT 27

5 Technologie výroby jodových kyvet **28**
5.1 Popis jodové kyvety 28
5.2 Výroba absorpčních kyvet 29
5.3 Plnění absorpční kyvety jodem 31

6 Metoda indukované fluorescence **34**
6.1 Teoretický úvod 34
6.1.1 Relaxační procesy 34
6.1.2 Sternova-Volmerova formule 35
6.1.3 Výpočet tlaku jodových par 36
6.1.4 Normalizovaná Sternova-Volmerova formule 36
6.2 Návrh optické sestavy 38
6.3 Systém kompenzací nežádoucích vlivů 39
6.3.1 Rozptýlené a odražené světlo 39
6.3.2 Multimodový režim budicího laseru 40
6.3.3 Kolísání optického výkonu budicího laseru, ztrátové teplo 40
6.3.4 Desublimace jodu mimo studený palec 41
6.3.5 Systém kompenzací 42
6.4 Finální optická měřicí sestava 43

6.5 Řízení experimentu, ovládací software 46
6.5.1 Měření úrovně rozptýleného a odraženého světla 46
6.5.2 Měření indukované fluorescence 48
6.5.3 Filtrace naměřených dat 51
6.5.4 Výpočet Sternovy-Volmerovy formule 52
6.5.5 Zobrazování naměřených Sternových-Volmerových diagramů 52
6.6 Konstrukční uspořádání sestavy 54
6.6.1 Referenční kyveta 54
6.6.2 Měřicí kyveta s možností vícenásobného plnění jodu 56
6.6.3 Peltierovy chladicí články 58
6.6.4 Barevný filtr v kolimační optice fotonásobičů 60
6.6.5 Elektrooptický modulátor 61
6.6.6 Kalibrace teplotního čidla 62
6.7 Naměřené výsledky 63
6.7.1 Profil svazku 63
6.7.2 První experimenty 63
6.7.3 Vliv polohy fotonásobiče na tvar Sternova-Volmerova diagramu . . . 65
6.7.4 Vliv referenční kyvety 67
6.7.5 Měření přeplňovatelné kyvety s různou čistotou jodu 69
6.7.6 Reprodukovatelnost měření na finální aparatuře 70
6.8 Shrnutí dosažených výsledků, limity metody 72

7 Frekvenční srovnávání stabilizovaných laserů 73
7.1 Teoretický úvod 73
7.1.1 Matematický popis optického směšování 74
7.1.2 Metodika hodnocení frekvenčních posuvů 75
7.1.3 Hodnocení frekvenční stability oscilátorů 75
7.2 Optická sestava 78
7.2.1 Referenční systém 79
7.2.2 Měřicí systém 82
7.2.3 Akustooptický modulátor 84
7.2.4 Synchronizace modulačních signálů, finální experimentální sestava . 84
7.3 Řízení experimentu, ovládací software 89
7.3.1 Ladění kmitočtu laseru změnou teploty krystalu 89

7.3.2 Ladění laseru změnou napětí na piezoelementu 89
7.3.3 Sběr experimentálních dat 89
7.3.4 Výpočet Allanových odchylek a frekvenčních posuvů 90
7.4 Naměřená data 91
7.4.1 Kalibrace referenčního laserového systému 91
7.4.2 Absorpční čáry jodu v oblasti vlnových délek 532 nm 95
7.4.3 Spektrum hyperjemných komponent jodu 96
7.4.4 Ověření kvality stabilizačního řetězce měřicího laseru 97
7.4.5 Allanovy standardní odchylky a frekvenční posuvy pro různý počet čištění jodu 98
7.5 Shrnutí výsledků, limity metody 99

8 Srovnání výsledků obou metod, doporučení 101

9 Závěr 103

Seznam použitých zdrojů 105

10 Seznam použitých zkratek a symbolů 112

Seznam obrázků

1 *Příklad energetického diagramu molekuly.* 19
2 *Experimentální uspořádání pro saturovanou absorpční spektroskopii.* 20
3 *Vytvoření Lambova zářezu.* 21
4 *Schéma pro saturovanou absorpční in-line spektroskopii v jodu.* 22
5 *Simulace přechodu P(33)6-3 jodu* $^{127}I_2$ *s výpočtem 1., 2. a 3. derivace signálu z fotodetektoru měřicího svazku* $I(\nu)$ *získanými pomocí Fourierovy transformace.* 24
6 *Praktická realizace metody in-line saturované spektroskopie.* 25
7 *Schéma absorpční jodové kyvety.* 28
8 *Schéma průchodu laserového svazku přes klínová okénka.* 29
9 *Fotografie jodových kyvet různého provedení. A) - kyveta pro He-Ne-*I_2 *laser.* 29
10 *Fotografie navařování optického okénka na vsuvku.* 30
11 *Fotografie jodové ampule.* 31
12 *Schéma plnění absorpční kyvety jodem.* 32
13 *Kyveta připojená k vakuové aparatuře připravená k plnění jodem.* 32
14 *Fotografie vakuové aparatury s navařenou kyvetou.* 33
15 *Blokové schéma měřicí aparatury.* 39
16 *Systém kompenzací.* 42
17 *Finální schéma experimentální aparatury pro měření indukované fluorescence.* 44
18 *Fotografie 1. základnové desky (budicí laser).* 45
19 *Fotografie 2. základnové desky (sestava na měření indukované fluorescence).* 45
20 *Vývojový diagram programu "roptyl.vi".* 47
21 *Vývojový diagram programu "kyvety.vi".* 49
22 *Zpracování experimentálních dat programem "filtr.m".* 51
23 *Typický záznam Sternova-Volmerova diagramu pro tři různé koncentrace nečistot jodu po zpracování Matlabem.* 53
24 *Fotografie použitých referenčních kyvet. A) - původní verze kyvety s jedním studeným palcem, B) - kyveta se dvěma studenými palci, C) - finální verze referenční kyvety se dvěma studenými palci a planparalelními okénky.* . . . 55
25 *Detail referenční kyvety umístěné v měřicí aparatuře.* 55
26 *Fotografie přeplňovatelné kyvety.* 56
27 *Nákres rozbíjení přeplňovacího ventilku.* 57

28 *Detail navrženého chladicího článku s Woodovým kovem.* 59
29 *Záznam hodnot teploty chladicího článku (100 měření, 5 minut).* 59
30 *Přenosová charakteristika použitého filtru.* 60
31 *Můstkové zapojení VN zdrojů pro napájení EOM.* 61
32 *Schéma lázně ke kalibraci teplotního čidla.* 62
33 *Záznam Sternova-Volmerova diagramu kyvety ISI/1.* 64
34 *Vliv vzdálenosti fotonásobiče od vstupního okénka kyvety na tvar S-V diagramu.* 66
35 *Záznam závislosti hodnot fluorescence, výkonu a teploty chladicího článku na čase.* 67
36 *Naměřené Sternovy-Volmerovy diagramy pro čtyři krátké kyvety.* 68
37 *Záznam rozptylu hodnot Sternových-Volmerových koeficientů.* 68
38 *Naměřené S-V diagramy kyvety ISI/R pro různý počet čištění jodu.* 69
39 *Naměřené S-V diagramy kyvety ISI/R (2 čištění).* 70
40 *Naměřené S-V koeficienty, standardní směrodatná odchylka.* 71
41 *Zjednodušené schéma měření záznějů (optické směšování).* 73
42 *K vysvětlení výpočtu Allanových variací.* 76
43 *Typický průběh Allanových odchylek krystalového oscilátoru.* 77
44 *Schéma stabilizačního systému referenčního laseru.* 80
45 *Realizace optické sestavy referenčního laseru.* 81
46 *Schéma stabilizovaného měřicího systému.* 82
47 *Realizace stabilizovaného měřicího systému.* 83
48 *Schéma zapojení generátoru modulačního signálu.* 86
49 *Schéma zapojení kmitočtového filtru vstupního zesilovače.* 87
50 *Schéma experimentální aparatury pro měření frekvenčních posuvů.* 88
51 *Schéma zapojení pro přelaďování měřicího laseru změnou teploty krystalu.* 89
52 *Blokové schéma experimentu kalibrace referenčního laserového systému.* . . 92
53 *Schéma zapojení a úprava zisku zesilovače ve fotonásobiči.* 93
54 *Záznam naměřených hodnot kmitočtu záznějového signálu.* 94
55 *Spektrum absorpčních čar jodu v oblasti vlnových délek 532,24 nm.* 95
56 *Hyperjemné spektrum absorpční čáry R(56) 32-0 (3. derivace).* 96
57 *Allanovy standardní odchylky kyvety ISI/R.* 97
58 *Allanovy variace pro různý počet čištění jodu.* 98

Seznam tabulek

1 Sternovy-Volmerovy koeficienty pro různý počet čištění jodu. 69
2 Zadané parametry a vypočítané hodnoty součástek filtru. 87
3 Podmínky při kalibraci referenčního laseru. 94
4 Naměřené absolutní frekvenční posuvy pro různý počet čištění jodu. 98
5 Shrnutí a srovnání výsledků obou metod měření čistoty jodu. 101

1 Úvod

V roce 1983 byla na mezinárodní konferenci CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesures) přijata nová definice jednotky délky metru - v současnosti je 1 metr definován jako vzdálenost, kterou urazí světlo ve vakuu za časový interval 1/299 792 458 s [57]. Ve stejné době vydala Mezinárodní komise pro míry a váhy CIPM (Comité International des Poids et Mesures) doporučení k realizaci etalonu metru (aktualizace viz [58]), který tak může být realizován několika způsoby:

- měřením vzdálenosti l, kterou urazí rovinná elektromagnetická vlna ve vakuu za časový interval t; tato vzdálenost je získána z časového intervalu měření t a rychlosti šíření světla ve vakuu $c_0 = 299\ 792\ 458\,\mathrm{m/s}$ pomocí rovnice

$$l = c_0.t, \tag{1}$$

- měřením vlnové délky λ rovinné elektromagnetické vlny ve vakuu s kmitočtem f; tato vlnová délka je získána ze změřeného kmitočtu f a rychlosti šíření světla ve vakuu c_0 pomocí rovnice

$$\lambda = c_0/f, \tag{2}$$

- měřením parametrů záření, jejichž vlnové délky ve vakuu případně jejichž kmitočty jsou včetně předepsaných podmínek a nejistot uvedeny v daném doporučení. Mezi používané zdroje záření patří především stabilizované He-Ne, Nd:YAG a Ar^+ lasery, a Kr, Hg a Cd lampy. Ke stabilizaci uvedených zdrojů se využívá několika nelineárních efektů v kapalinách a plynech, vznikajících absorbcí kvant energie při změnách kvantových stavů.

V praxi používané, dosud nejpřesnější měření vzdáleností s rozlišením v řádu desítek až jednotek nanometrů představuje použití laserových interferometrických systémů. Hlavním limitem použitelnosti těchto systémů je kromě vlivu indexu lomu vzduchu přesnost a stabilita kmitočtu použitého zdroje laserového záření. Proto se v těchto aplikacích lasery frekvenčně stabilizují pomocí vhodných referencí optických frekvencí, ve viditelné oblasti kmitočtového spektra je to nejčastěji spektroskopickými metodami na hyperjemné přechody v molekulárním jodu, viz např. [48]. Relativní stabilita kmitočtu záření takovéhoto stabilizovaného laseru je dána především kvalitou stabilizačního systému, šumem vlastního laseru a poměrem signál/šum v detekčním řetězci, absolutní kmitočet však závisí na frekvenci hyperjemného přechodu v jodu. Zásadním faktorem ovlivňujícím

absolutní odchylku kmitočtu záření stabilizovaného laseru je přítomnost nečistot a příměsí v absorpčním prostředí, která způsobuje frekvenční posuv laseru od teoretických hodnot, viz např. [7,9,14]. Proto je třeba čistotu jodu během celého procesu plnění do absorpčních kyvet monitorovat a snažit se používat takovou technologii, která zamezí vniku nečistot do absorpčního média.

Metrologie délky představuje významnou oblast výzkumu, kterou se Ústav přístrojové techniky AV ČR, v.v.i., (dále jen ÚPT), dlouhodobě zabývá. Byl zde zkonstruován první československý laser, řadu let zde probíhal vývoj především plynových He-Ne laserů, byl zde sestaven i He-Ne-I_2 normál délky na vlnové délce $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$, [39, 54, 55]. V dnešní době se pozornost metrologů přesouvá k Nd:YAG laserům se zdvojnásobením frekvence, se kterými je možno dosáhnout lepší stability kmitočtu a díky kratší vlnové délce i většího rozlišení měřené vzdálenosti. S oblastí rozvoje metrologie na ÚPT souvisí i technologie výroby absorpčních kyvet s různými absorpčními médii, určených pro stabilizaci laserů jak pro laboratorní, tak i pro průmyslové aplikace.

Oddělení koherenční optiky ÚPT vlastní vyspělou technologii výroby jodových absorpčních kyvet, vyvíjenou několik posledních desítek let, a jodové kyvety pro kmitočtovou stabilizaci laserů vyrobené na ÚPT nachází uplatnění v metrologických laboratořích po celém světě. Pro účinné ověřování kvality vyrobených kyvet a další zdokonalování technologie výroby je užitečné vlastnit nezávislou metodu pro měření čistoty jodu.

Cílem předkládané disertační práce je návrh a sestavení dvou vzájemně nezávislých experimentálních aparatur pro měření čistoty jodu v absorpčních kyvetách určených pro frekvenční stabilizaci laserů a následně ověření jejich správné funkce na vzorové sadě kyvet. Experimentálně získaná data slouží i k definici a rozboru limitů praktické použitelnosti a dosažitelné přesnosti obou metod. Výstupy měření by měly být využity k vylepšení a inovaci technologie přípravy kyvet na ÚPT a dále k ověřování čistoty a certifikaci kyvet po jejich výrobě.

2 Struktura disertační práce

Disertační práce se zabývá realizací dvou experimentálních aparatur pro měření obsahu nečistot v jodových absorpčních kyvetách, porovnává jejich výsledky a vydává doporučení pro technologii výroby kyvet na ÚPT. Cílem práce je stanovení limitů obou metod a ověření čistoty jodových kyvet vyráběných na ÚPT vzhledem k předpokládanému použití těchto referencí pro frekvenční stabilizaci laserů dle doporučení CIPM. Práce obsahuje 58 schémat a fotografií, 31 vzorců, 5 tabulek a 80 odkazů na použitou literaturu.

První kapitola obsahuje stručný úvod do metrologie délky, zabývá se významem frekvenční stabilizace laserů určených pro metrologii a věnuje se motivaci cílů disertační práce.

Ve třetí kapitole *Frekvenční stabilizace laserů* je teoreticky vysvětlen vznik struktury jemných a hyperjemných absorpčních čar v molekulárním jodu, je zde uveden popis metod saturované absorpční spektroskopie a spektroskopie modulací vlnové délky, které se používají k frekvenční stabilizaci laserů na hyperjemné přechody molekulárního jodu (použito ve stabilizačním řetězci u metody frekvenčního srovnávání, viz kapitola 7).

Ve čtvrté kapitole *Metody měření čistoty jodu* jsou uvedeny nejčastější metody měření čistoty jodu používaného v absorpčních kyvetách pro stabilizaci laserů, jsou zde shrnuty jejich výhody a nevýhody. Na jejich základě je v závěru kapitoly popsán výběr dvou metod použitých při řešení disertační práce.

Pátá kapitola *Technologie výroby jodových kyvet* se věnuje popisu absorpčních kyvet a technologii jejich výroby na ÚPT. Vysvětluje z jakých částí se kyvety skládají a jaké materiály se k jejich výrobě používají. Popisuje také jednotlivé kroky výroby kyvet, čerpání do vysokého vakua a proces plnění kyvet absorpčním médiem.

První realizovanou metodou je metoda indukované fluorescence, jejíž princip, praktická realizace a naměřené výsledky jsou popsány v šesté kapitole *(Metoda indukované fluorescence)*. Řešení problémů s přítomností odraženého a rozptýleného světla, multimodovým režimem a výkonovými fluktuacemi budicího laseru je dosaženo navrženým systémem kompenzací. Správná funkce zdokonalené experimentální sestavy byla ověřena na sadě krátkých kyvet a speciální přeplňovatelné kyvetě, uvedené kompenzace napomáhají významně zvýšit reprodukovatelnost a citlivost (rozlišení) této metody.

Sedmá kapitola disertační práce *Frekvenční srovnávání stabilizovaných laserů* se věnuje metodě měření frekvenčních posuvů jodem stabilizovaných laserů. Po kalibraci absolutního frekvenčního posuvu referenčního laserového systému srovnáváním se stabilizovaným syntezátorem optických kmitočtů je zde popsána konstrukce stabilizačního systému měřicího

laseru a metoda synchronizace modulačních signálů pro zúžení spektrální čáry záznějového signálu. Funkce stabilizační smyčky je ověřena měřením a výpočtem Allanových standardních odchylek, obsah nečistot v absorpčním médiu byl zkoumán na přeplňovatelné kyvetě pro tři různé koncentrace.

V předposlední osmé kapitole *Srovnání výsledků obou metod, doporučení* jsou shrnuty a porovnány naměřené výsledky obou metod, rozebrány klady a zápory obou experimentálních sestav a je zde diskutováno doporučení pro oddělení technologie výroby kyvet na ÚPT.

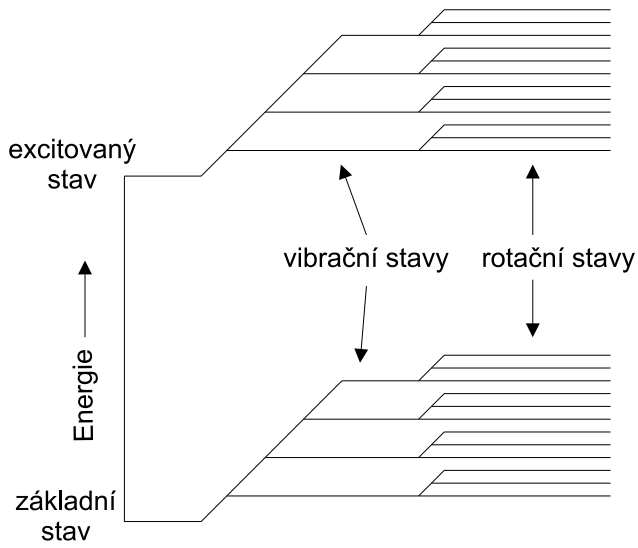
Devátá kapitola *Závěr* rekapituluje cíle, postupy, průběh zpracování a dosažené výsledky disertační práce.

Přínosem disertační práce je výrazné zlepšení měření čistoty jodu metodou indukované fluorescence s kompenzací všech nežádoucích vlivů, trojnásobný nárůst reprodukovatelnosti a tím i posun k nižším hodnotám Sternových-Volmerových koeficientů. Naměřené koeficienty z metody indukované fluorescence jsou porovnány s absolutním měřením frekvenčních odchylek jodem stabilizovaných laserů, výsledky obou metod dobře spolu korelují. Malé absolutní frekvenční posuvy spolu s nízkými hodnotami Sternových-Volmerových koeficientů svědčí o vynikající čistotě testovaných kyvet. Allanovy standardní odchylky kmitočtu jodem stabilizovaných Nd:YAG laserů blížící se hodnotám $10^{-14}/100\,\mathrm{s}$ s absolutními frekvenčními posuvy pod úrovní 1 kHz představují možné zpřesnění podmínek pro jodem stabilizované laserové normály délky dle doporučení mezinárodní metrologické komise CIPM a poukazují na zásadní význam čistoty absorpčního média na absolutní přesnost kmitočtu těchto etalonů.

3 Frekvenční stabilizace laserů

3.1 Hyperjemné spektrum

Absorpční spektrum atomu obsahuje řadu absorpčních čar, které odpovídají jednotlivým energetickým stavům dle vnitřní atomové struktury. Spektrum molekuly je naproti tomu dále rozšířeno o tzv. jemné absorpční čáry, tzn. energie, které odpovídají rotačním a vibračním stavům mezi atomy, viz např. [8, 28, 70]. Příklad energetického diagramu takové molekuly je na obr. 1. Přechod je charakterizován svou rezonanční frekvencí ν_0, dobou spontánní emise t_{sp} a funkcí tvaru čáry $g(\nu)$, jejíž šířka je šířkou čáry $\Delta\nu$, [64].



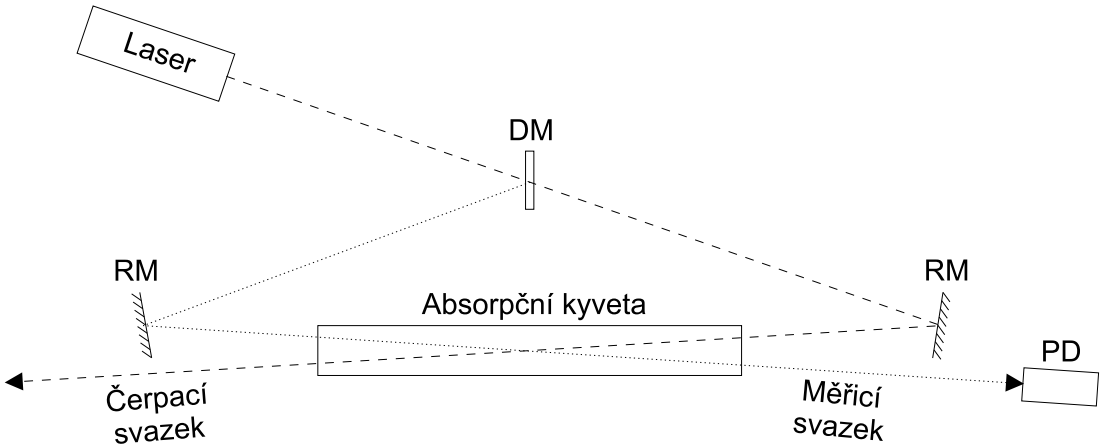
Obr. 1: *Příklad energetického diagramu molekuly.*

Kromě jemného absorpčního spektra se však v molekulách vyskytuje struktura extrémně úzkých hyperjemných čar, které se využívají k frekvenční stabilizaci laserů. Tyto hyperjemné přechody jsou způsobeny interakcemi magnetického a elektrického momentu jádra s elektronovým obalem a jsou řádově tisíckrát slabší než přechody jemné, [22, 24, 36, 73]. K detekci těchto hyperjemných absorpčních čar se využívá speciálních spektroskopických metod. Ve viditelné oblasti frekvenčního spektra se ke kmitočtové stabilizaci laserů využívá především hyperjemných komponent molekulárního jodu (z důvodu velkého souboru absorpčně silných a přitom spektrálně úzkých absorpčních čar v daném rozsahu vlnových délek).

3.2 Saturovaná subdopplerovská spektroskopie

Jedním z mechanismů nehomogenního rozšíření spektrální čáry je dopplerovské rozšíření. V důsledku Dopplerova jevu atom, pohybující se rychlostí v daným směrem, má při pohledu z tohoto směru spektrum frekvenčně posunuté o $\pm(v/c)\nu_0$, kde ν_0 je centrální frekvence. K posuvu dochází směrem k vyšším frekvencím, jestliže se atom pohybuje směrem k pozorovateli, a směrem k nižším frekvencím, jestliže se pohybuje od pozorovatele. Pro libovolný směr pozorování je frekvenční posuv $\pm(v_\parallel/c)\nu_0$, kde $v_\parallel$ je složka rychlosti rovnoběžná se směrem pozorování. Protože soubor atomů v plynu vykazuje normální rozložení rychlostí, bude absorbované světlo spektrálně vykazovat jistý interval frekvencí vedoucí k dopplerovskému rozšíření, [29,64,65]. Při použití lineární spektroskopie se u molekulárního jodu $^{127}I_2$ blíží šířka dopplerovsky rozšířené čáry $\Delta_{DB} \sim 0,45\,\mathrm{GHz}$ (při použití laseru o vlnové délce $\lambda \sim 532\,\mathrm{nm}$ a teplotě $T = 25\,^\circ\mathrm{C}$) a slabé hyperjemné přechody (se šířkou čáry kolem 0,5 MHz) nelze lineární spektroskopií detekovat.

Jednou z možností, jak dopplerovsky rozšířené pozadí přechodu potlačit, je využití saturované absorpční spektroskopie. Tato metoda je založena na saturaci vybraného hyperjemného přechodu v absorpčním médiu pomocným laserovým svazkem. Schéma experimentu saturované absorpční spektroskopie je na obr. 2, [38, 50].

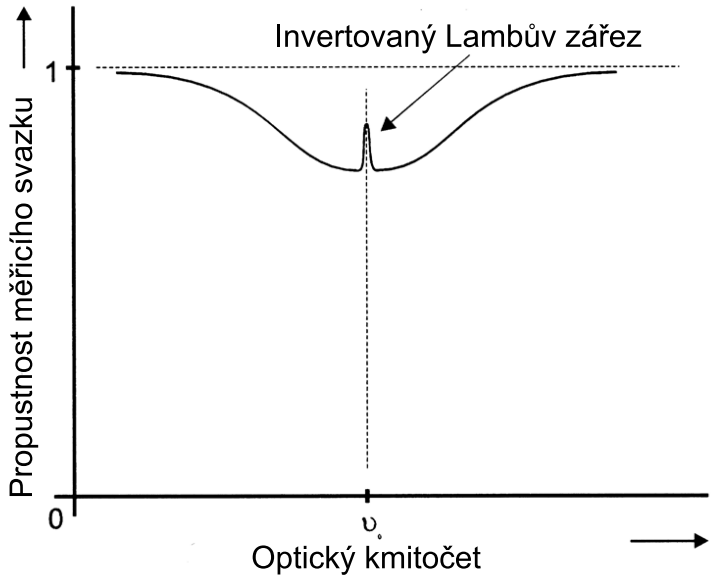


Obr. 2: *Experimentální uspořádání pro saturovanou absorpční spektroskopii. Laser - laditelný laser, DM - polopropustné zrcadlo, RM - plněodrazná zrcadla, PD - fotodetektor.*

Laserové záření je na dělicím zrcadle rozděleno do dvou svazků. První z nich se nazývá

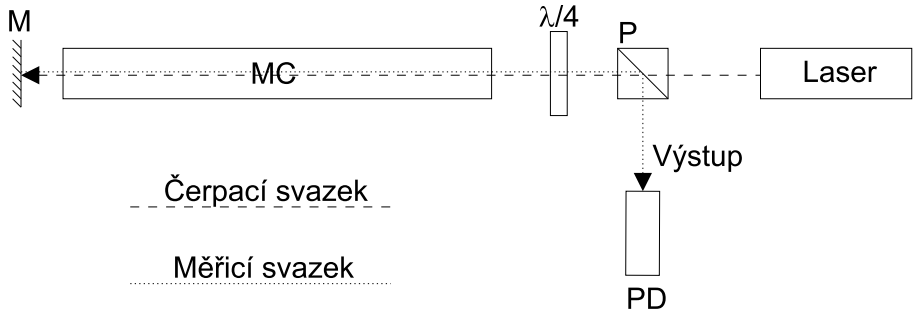
čerpací a musí mít dostatečný výkon k vyvolání saturace atomů na vybraném přechodu. Pomocný měřicí svazek s nižším výkonem protíná čerpací na jistém místě ve vzorku a jeho intenzita je monitorována ve funkci s kmitočtem. Kompletní potlačení dopplerovského pozadí vyžaduje, aby se čerpací a měřicí svazek přesně překrývaly, ale v praxi často postačuje, aby spolu interagovaly pod ostrým úhlem.

V případě, kdy nebudeme uvažovat čerpací svazek, dostaneme přelaďováním měřicího svazku přes hyperjemnou čáru dopplerovsky rozšířený profil. Při přítomnosti čerpacího svazku dojde k výraznému snížení populace v základním stavu na určitém kmitočtu odpovídajícímu kmitočtu laseru. Pokud není laser naladěn na střed absorpční čáry, čerpací a měřicí svazek interagují s rozdílnými atomy a účinek čerpacího svazku se na detektoru neprojeví. Při naladění frekvence laseru na střed absorpční čáry interagují oba svazky se stejnými atomy; saturace čerpacím svazkem způsobí pokles populace základního stavu, měřicí svazek tedy způsobí menší absorpci a intenzita prošlého záření měřícího svazku na detektoru roste. Příklad získaného saturovaného absorpčního spektra s hyperjemnou čárou (invertovaným Lambovým zářezem) je na obr. 3.



Obr. 3: *Vytvoření Lambova zářezu.*

K získání většího poměru signál/šum pro detekci velmi slabých hyperjemných čar lze využít uspořádání tzv. in-line saturované spektroskopie, viz obr. 4.



Obr. 4: *Schéma pro saturovanou absorpční in-line spektroskopii v jodu. Laser - laditelný laser, P - polarizující dělič, M - zrcadlo, MC - absorpční jodová kyveta, PD - fotodetektor.*

Lineárně polarizované záření laseru prochází přes polarizující dělič k retardační $\lambda/4$ destičce, která změní polarizaci na kruhovou. Záření dále postupuje přes kyvetu s absorpčním médiem a saturuje populaci základního stavu na daném kmitočtu (čerpací svazek, čárkovaně). Na zadním zrcadle se změní směr kruhové polarizace na opačný a zpětně postupuje měřicí svazek (tečkovaně), který detekuje saturovanou populaci. Na $\lambda/4$ destičce se polarizace měřicího svazku změní opět na lineární, avšak o 90° posunutou vůči svazku čerpacímu. Díky této orientaci se měřicí svazek odrazí na polarizujícím děliči a dopadá na detektor.

Jak je vidět na obr. 3, signál z detektoru obsahuje kromě požadovaného Lambova zářezu silné dopplerovské pozadí. K jeho potlačení lze využít několika metod, jednou z nich je saturovaná spektroskopie s modulací vlnové délky (WMS - Wavelenght-modulation saturation spectroscopy), [69]. Teto metoda využívá kmitočtovou modulaci laseru (kmitočtem v řádu kHz), která může být interpretována jako:

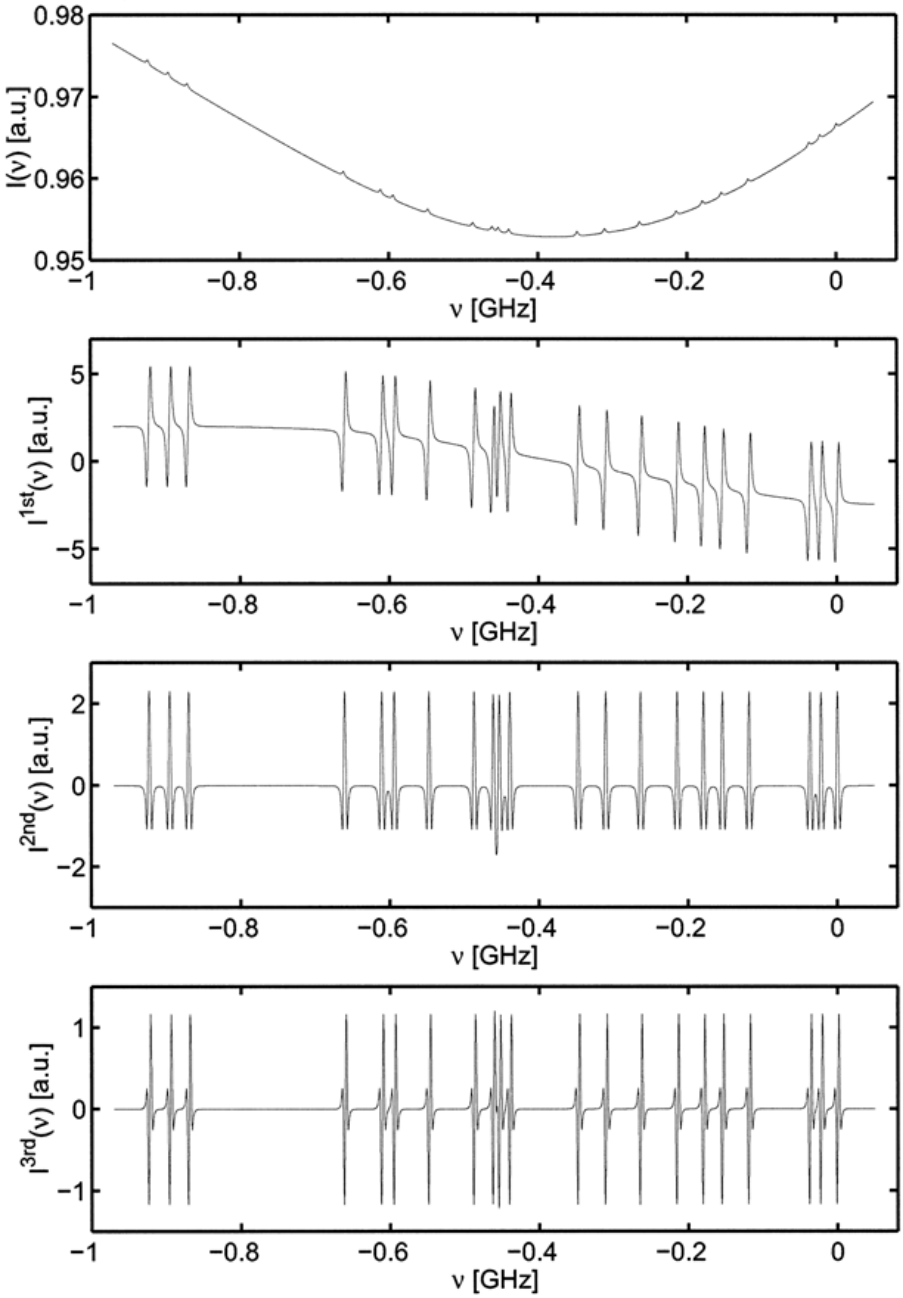
$$\nu(t) = \nu_0 + m\sin(\omega_{mod}t), \tag{3}$$

kde ν_0 je kmitočet laseru a m je modulační index. Pokud $G(\nu)$ označíme jako Lorentzovský profil absorpční čáry, pak můžeme signál na výstupu fotodetektoru popsat jako:

$$S(t) = G(\nu(t)) = G(\nu_0 + m\sin(\omega_{mod}t)). \tag{4}$$

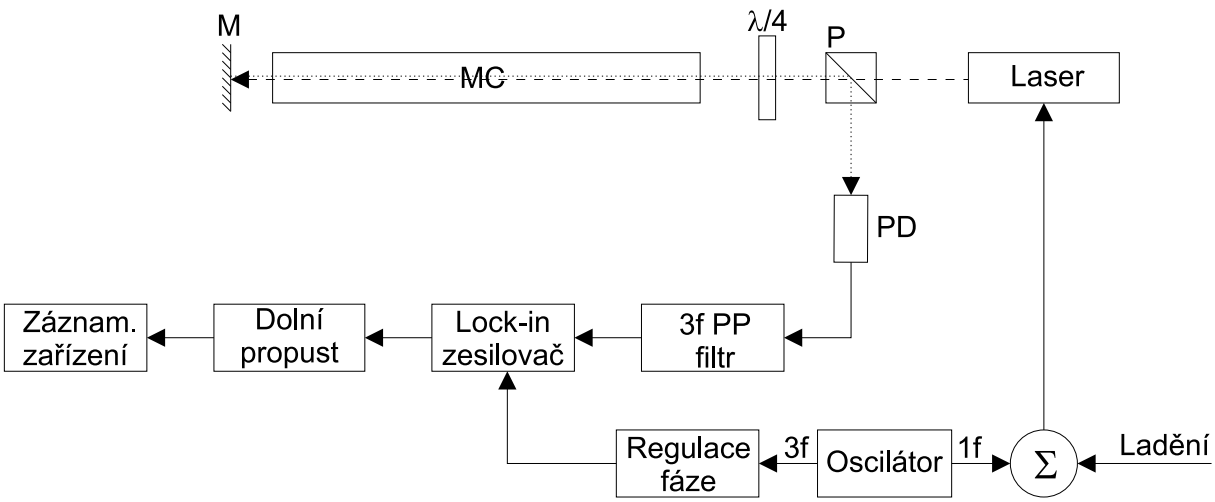
Signál $S(t)$ může být rozložen jako součet charakteristických kmitočtů harmonických frekvence ω_{mod}, kde jsou sčítány lineární kombinace Čebyševových polynomů, viz [3, 50]. Tyto harmonické frekvence reprezentují derivace signálu $S(t)$. Pokud laser modulujeme frekvencí např. 1 kHz s modulační hloubkou $m = 3\,\mathrm{MHz}$, objeví se na detektoru signál odpovídající vzorci (4). Pokud bude centrální frekvence laseru ν_0 přelaďována přes profil absorpční čáry, bude absorpční médium pracovat jako frekvenčně-amplitudový diskriminátor a na detektoru se objeví signál složený z mnoha harmonických. Tyto harmonické můžeme detekovat následným použitím Fourierovy transformace, viz např. [44, 45].

Jak je ukázáno simulací v [50], první harmonická nepotlačí dostatečným způsobem dopplerovské pozadí, ale už detekcí druhé a třetí harmonické dostáváme silný signál hyperjemných přechodů bez tohoto pozadí, viz obr. 5, [17]. V praxi se k detekci využívá třetí harmonická, středu absorpční čáry zde odpovídá průchod detekovaného signálu nulou, což má význam pro regulaci (na minimální odchylku se reguluje snadněji než na maximální).



Obr. 5: *Simulace přechodu P(33)6-3 jodu* $^{127}I_2$ *s výpočtem 1., 2. a 3. derivace signálu z fotodetektoru měřicího svazku* $I(\nu)$ *získanými pomocí Fourierovy transformace.*

Schéma praktické realizace sestavy in-line saturované spektroskopie v jodu je na obr. 6. Při frekvenční modulaci laseru signálem z oscilátoru o kmitočtu f_{mod} dochází k přelaďování kmitočtu laseru přes absorpční čáru a na detektoru se objeví signál $S(t)$. Tento signál je filtrován pásmovou propustí s mezním kmitočtem odpovídajícím třetí harmonické modulačního signálu a dále zpracován synchronním detektorem. Synchronizace tohoto lock-in zesilovače probíhá odvozením referenčního signálu s kmitočtem $3f_{mod}$ od stejného oscilátoru. Blok regulace fáze slouží ke kompenzaci všech fázových zpoždění v celém regulačním řetězci. Signál ze synchronního detektoru je na výstupu filtrován dolní propustí, jejíž časová konstanta by měla být nastavena tak, aby odpovídala rychlosti ladění přes sledovanou hyperjemnou čáru.



Obr. 6: *Praktická realizace metody in-line saturované spektroskopie.*
P - polarizující dělič, M - zrcadlo, PD - fotodetektor, HFS - signál hyperjemného spektra.

4 Metody měření čistoty jodu

4.1 Metoda založená na Hanle-efektu

Princip metody založené na Hanle-efektu spočívá v redukci polarizace světla emitovaného z atomů excitovaných lineárně polarizovaným zářením v závislosti na působení magnetického pole působícího ve směru pozorování. Přítomnost nečistot se projeví změnou závislosti mezi úrovní fluorescence a působícím magnetickým polem. Značnou nevýhodou této metody je, že pokles intenzity fluorescence tvoří pouze přibližně 5 % získávaného signálu, proto se hodí převážně pro střední a velké koncentrace nečistot v jodu, [10, 21, 42, 62, 67].

4.2 Metoda indukované fluorescence

Tato metoda spočívá v excitaci vybraného přechodu v molekulárním jodu a následném sledování úrovně indukované fluorescence. Intenzita indukované fluorescence je zde ovlivněna několika relaxačními procesy, ionizací, predisociací a tzv. srážkovým zhášením. Srážkové zhášení lze vysvětlit jako kolize vzájemně mezi molekulami jodu, případně jako srážky mezi molekulami jodu a atomy a molekulami nečistot. Srážkové zhášení způsobuje nezářivé přechody vybuzených molekul jodu do základního stavu a může být ukazatelem míry obsahu nečistot v absorpční kyvetě, jelikož přispívá ke zkrácení průměrné doby života v excitovaném stavu. Měřená intenzita indukované fluorescence se zpracovává pomocí tzv. Sternovy-Volmerovy formule, jejíž výstupem je diagram závislosti intenzity indukované fluorescence na tlaku jodových par. Směrnice této křivky (tzv. Sternův-Volmerův koeficient) je tím menší, čím větší je čistota jodu v měřené kyvetě, [23, 49, 67, 68, 76].

4.3 Měření frekvenčních posuvů jodem stabilizovaných laserů

Frekvenční srovnávání stabilizovaných laserů je klasickou metodou pro hodnocení přesnosti a stability kmitočtu těchto systémů. Tato metoda je založená na zjišťování frekvenčního rozdílu dvou signálů měřením tzv. zázněje, tj. signálu, který se vytvoří při směšování těchto porovnávaných signálů na vhodném nelineárním prvku jako rozdílový produkt (kmitočet zázněje je roven rozdílu frekvencí směšovaných signálů). Jsou-li optické kmitočty srovnávaných laserů blízké, nachází se frekvence záznějového signálu v snadno detekovatelné a měřitelné radiofrekvenční oblasti kmitočtového spektra. Příměsi a nečistoty v ma-

teriálech využívaných jako etalony optických frekvencí (např. v jodu) způsobují frekvenční posuvy výstupního záření stabilizovaných laserů od teoretických hodnot kmitočtů jednotlivých atomových přechodů. Měřením absolutních frekvenčních posuvů tedy můžeme hodnotit kvalitu a obsah nečistot v daném absorpčním médiu, [13, 43, 52, 53, 56].

4.4 Hmotový spektrometr

Další možnost měření nečistot a příměsí představuje analýza hmotovým spektrometrem. Při hmotnostní spektrometrii se analyzovaná látka ionizuje elektrickým polem, vzniklé ionty se magnetickým polem urychlí a usměrní. Ionty s rozličným poměrem hmotnosti a náboje m/e se pohybují rozdílnými rychlostmi po různě zakřivených drahách a dopadají na detektor v různých místech. Tímto způsobem lze analyzovat poměr jednotlivých prvků ve zkoumaném plynu, [25, 41, 71]. Jistým omezením využití běžných hmotových spektrometrů pro analýzu jodových par může být vysoká chemická agresivita jodu, proto se hodí použití těchto spektrometrů pouze pro zjišťování zbytkových nečistot v odčerpané kyvetě a plnicí aparatuře. Hmotovým spektrometrem rovněž nelze změřit již naplněnou a odtavenou kyvetu.

4.5 Výběr metod pro ověřování čistoty kyvet na ÚPT

Pro účely ověřování kvality a měření čistoty jodu v absorpčních kyvetách na ÚPT jsem vybral Sternovu-Volmerovu metodu fluorescence a metodu měření frekvenčních posuvů jodem stabilizovaných laserů.

Pro metodu indukované fluorescence jsem se rozhodl z důvodu její relativní jednoduchosti, nezávislosti měření na mechanických a geometrických rozměrech kyvet a nízké náročnosti na mechanickou stabilitu celé sestavy. Podstatným argumentem pro výběr této metody bylo dřívější využívání této techniky v Mezinárodním institutu pro míry a váhy BIPM. Při použití této metody můžeme proto naměřené výsledky porovnávat.

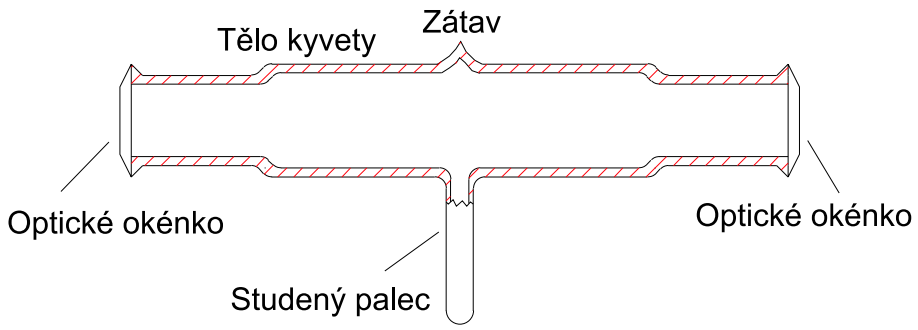
Jako druhou nezávislou metodu jsem zvolil měření frekvenčních posuvů jodem stabilizovaných laserů, především pro její propracovanost, relativně snadno dostupné potřebné vybavení a bohaté zkušenosti s touto metodou z dřívějších dob při srovnávání stabilizovaných He-Ne a polovodičových ECL laserů na ÚPT, [40, 79].

Finance na nákup hmotového spektrometru byly přiděleny až v samém závěru řešení disertační práce, do budoucna však plánuji využití spektrometru k měření nečistot v plnicí aparatuře a zbytkových plynů při odčerpávání kyvety.

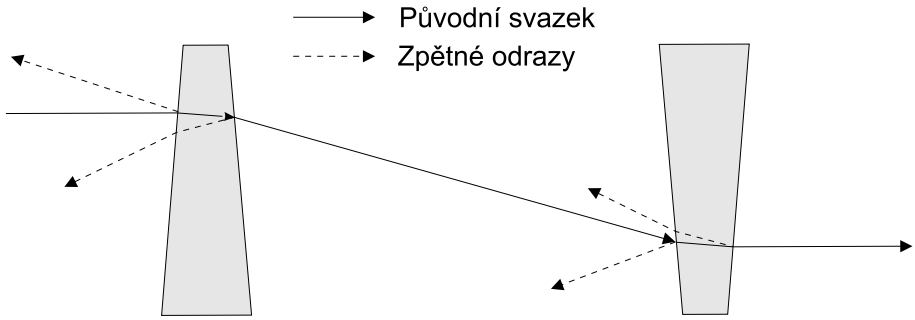
5 Technologie výroby jodových kyvet

5.1 Popis jodové kyvety

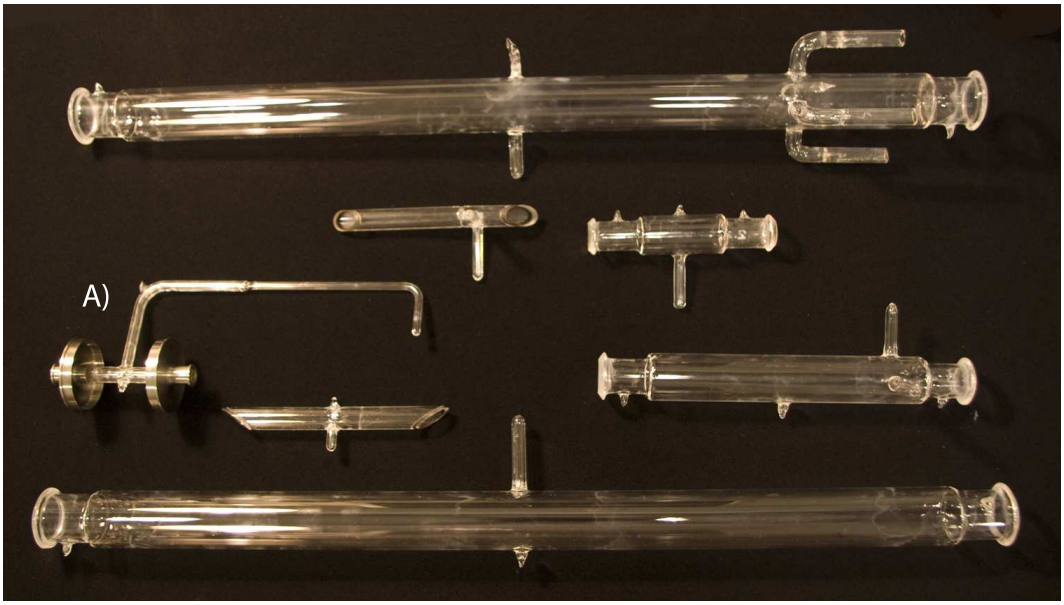
Absorpční jodovou kyvetu (obr. 7) tvoří skleněná trubice uzavřená na obou koncích tzv. optickými okénky, místy, kudy laserové záření vstupuje a vystupuje z absorpčního média. Optická okénka bývají dle určení použití k ose kyvety skloněna pod Brewsterovým úhlem, v jiných případech mohou být umístěna planparalelně. Klínovitost okének a mírná odchylka od 90° vzhledem k ose kyvety (např. 90,5°) pomáhá potlačovat rezonátorové efekty způsobené mnohonásobnými odrazy laserového záření mezi okénky a zabraňuje zpětným odrazům záření do laseru. Schéma průchodu svazku kyvetou je na obr. 8. V některých aplikacích je rovněž nutno okénka opatřit antireflexními vrstvami. Tyto antireflexní vrstvy se tvoří střídavým napařováním SiO_2 a TiO_2 v přesně definovaných tloušťkách. Jako poslední se nanáší opět vrstva SiO_2, tedy stejný materiál, ze kterého je tvořen zbytek kyvety. Tato shoda materiálu zaručuje, že nebudou z antireflexních vrstev později uvolňovány nečistoty a příměsi kontaminující absorpční médium. Tělo kyvety dále může obsahovat skleněný výstupek, tzv. studený palec, někdy též nazývaný studený prst. Ochlazováním palce, ve kterém jod desublimuje (pevná fáze), dochází ke změně tlaku nasycených par a tím i množství jodových molekul v aktivním prostoru kyvety. Fotografie jodových absorpčních kyvet různého mechanického provedení je na obr. 9.



Obr. 7: *Schéma absorpční jodové kyvety.*



Obr. 8: *Schéma průchodu laserového svazku přes klínová okénka.*



Obr. 9: *Fotografie jodových kyvet různého provedení. A) - kyveta pro He-Ne-I_2 laser.*

5.2 Výroba absorpčních kyvet

Kyvety se nejčastěji vyrábí z křemenného skla SiO_2. Ve srovnání s jinými skly má tento materiál nejnižší součinitel délkové teplotní roztažnosti ($\sim 0{,}5.10^{-7}\,K^{-1}$), vynikající chemickou odolnost, nejvyšší odolnost proti náhlým změnám teploty ($\Delta t \sim 1000\,°C$), téměř nulovou propustnost plynů při pokojové teplotě a velkou spektrální propustnost záření v ultrafialové, viditelné i blízké infračervené oblasti kmitočtového spektra, [19, 46, 74].

Křemenné sklo umožňuje dokonalé vakuové zpracování při velmi vysokých teplotách ($\sim 1000\,^{\circ}\mathrm{C}$). Jednotlivé díly se nejčastěji spojují svařováním, v některých aplikacích se používají speciální sklenářské pájky. Optická okénka kyvet vyžadují v některých případech nanesení antireflexních vrstev, což se provádí řízeným napařováním dielektrických vrstviček speciální aparaturou. Tyto antireflexní vrstvy jsou však citlivé na vysoké teploty nad $350\,^{\circ}\mathrm{C}$, proto se takto povrstvená optická okénka přivařují na tělo kyvety speciální metodou. Optické okénko je nejprve navařeno na tzv. vsuvku, krátkou trubici s průměrem těsně menším, než je průměr těla vlastní kyvety, poté se v napařovací aparatuře nanesou antireflexní vrstvy. V polovině délky vsuvky se nachází tenký skleněný vývod, sloužící během vlastního navařování vsuvky na tělo kyvety k ochlazování povrstvených míst přívodem inertního plynu, viz obr. 10. Po navaření obou vsuvek s optickými okénky se kyveta připojí k vakuové aparatuře, na které následně probíhá vlastní plnění absorpčním médiem, obr. 13.

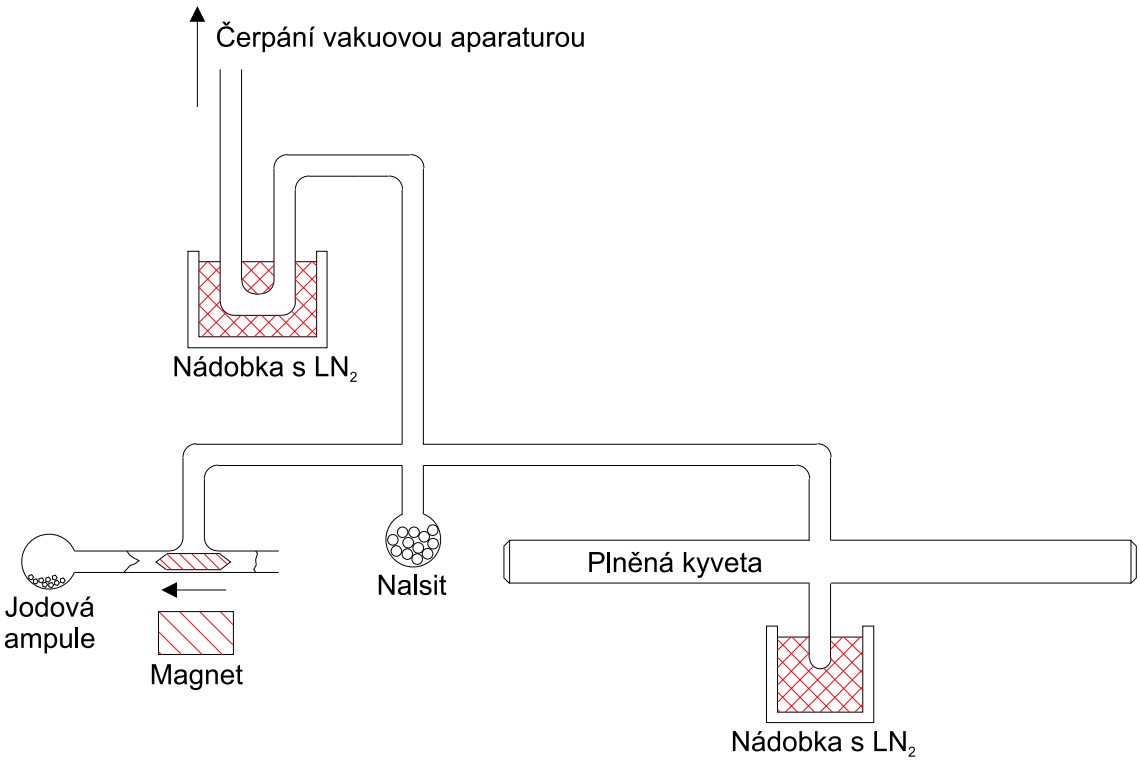
Obr. 10: *Fotografie navařování optického okénka na vsuvku.*

5.3 Plnění absorpční kyvety jodem

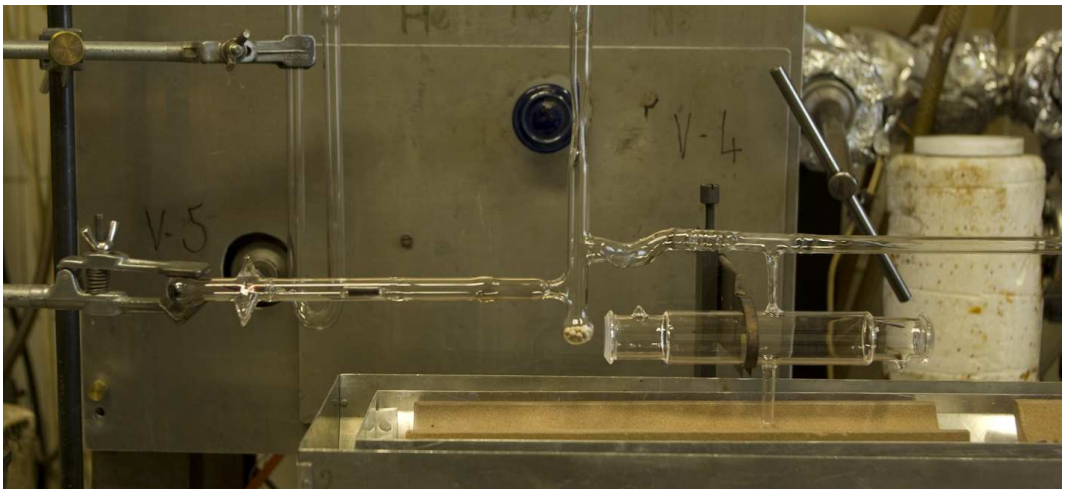
Před vlastním plněním jodem je velmi důležité vnitřní prostor kyvety zbavit veškerých nečistot. Během odčerpávání prostoru se kombinací několika typů vývěv postupně dosahuje vakua řádu až 10^{-7} Pa. Nejprve se vnitřní prostor kyvety čerpá rotační vývěvou, kterou lze dosáhnout tlaku řádu 1 Pa, po vychlazení aparatury kapalným dusíkem LN_2 přibližně řádu 10^{-2} Pa. Následně se připojuje turbomolekulární vývěva se schopností čerpání do řádu asi 10^{-4} Pa a nakonec se prostor kyvety čerpá iontovou vývěvou (obsahuje žhavené titanové vlákno, které se postupně rozprašuje, atomy titanu se vážou na nečistoty a usazují se na stěnách vývěvy). Během čerpacího procesu je celá kyveta umístěna v elektrické peci. Se zvýšením teploty získávají atomy v krystalové mřížce větší kinetickou energii a dochází tak ke snazšímu uvolňování atomů nečistot ze stěn kyvety. Teplota v peci nesmí z důvodu ochrany antireflexních vrstev přesáhnout 350 °C. Požadované úrovně vakua v řádu 10^{-7} Pa se dosahuje přibližně po týdnu nepřetržitého čerpání.

Jod v průmyslové formě o čistotě 98,5 % se nejprve plní do vakuových ampulí, viz obr. 11 (tmavá místa na fotografii tvoří jod v pevné fázi). Vakuová ampule se dále navaří k aparatuře s kyvetou, pohybem magnetu se pomocí magnetického tělíska rozbije její uzávěr a následně probíhá čištění jodu přes molekulová síta (Nalsit), [66]. Vyčištěný jod se poté desublimací plní do vakuově vyčerpané kyvety, která se na závěr procesu odtaví od vakuové aparatury, viz obr. 12 a obr. 14.

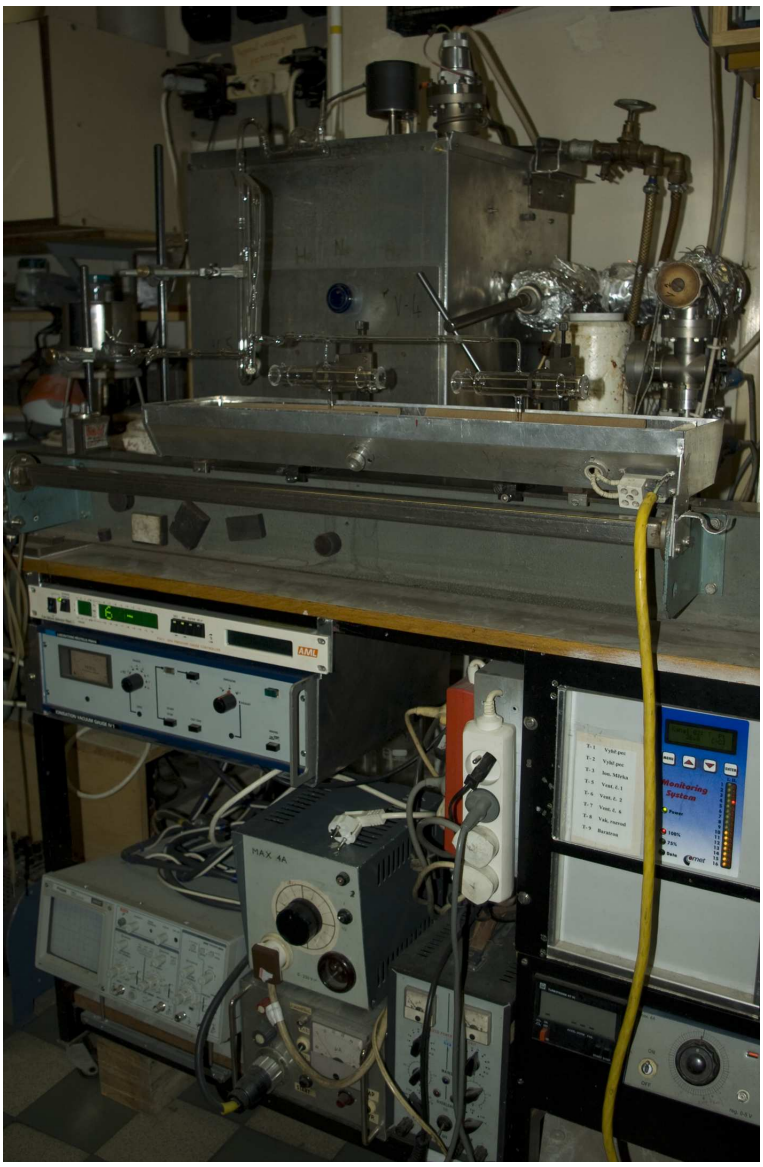
Obr. 11: *Fotografie jodové ampule.*



Obr. 12: *Schéma plnění absorpční kyvety jodem.*



Obr. 13: *Kyveta připojená k vakuové aparatuře připravená k plnění jodem.*



Obr. 14: *Fotografie vakuové aparatury s navařenou kyvetou.*

6 Metoda indukované fluorescence

6.1 Teoretický úvod

Metoda měření čistoty jodu v absorpčních kyvetách zjišťováním úrovně indukované fluorescence s následným zpracováním dat pomocí Sternovy-Volmerovy formule byla řadu let využívána v Mezinárodním metrologickém institutu BIPM (Bureau International des Poids et Mesures), [23]. Metoda sleduje závislost intenzity indukované fluorescence na tlaku jodových par. Intenzita indukované fluorescence při určitém tlaku jodu závisí na koncentraci nečistot. Čím více nečistot absorpční médium obsahuje, tím větší je pravděpodobnost tzv. srážkového zhášení, jednoho z relaxačních procesů nastávajících po excitaci jodových molekul v měřené kyvetě. Závislost mezi intenzitou indukované fluorescence a tlakem jodových par může být popsána pomocí Sternovy-Volmerovy formule.

Tato metoda má několik výhod: není závislá na mechanické stabilitě laseru a optické sestavy, může být použit laser pracující v multimodovém režimu, není zde zásadní omezení na mechanickém řešení měřených kyvet, experimentální sestava je kompaktní a s malými nároky na prostor, [49, 67, 68, 76].

6.1.1 Relaxační procesy

Intenzita indukované fluorescence po excitaci vybraného přechodu závisí na několika relaxačních procesech - ionizaci, predisociaci a srážkovém zhášení. Energetické procesy probíhající v kyvetě mohou být popsány jako:

- Excitace: $h\nu + I_2 \rightarrow I_2^*$
- Fluorescence: $I_2^* \rightarrow I_2 + h\nu$
- Predisociace: $I_2^* \rightarrow I + I$
- Fotoionizace: $h\nu + I_2 \rightarrow I_2^+ + e^-$
- Vlastní srážkové zhášení: $I_2^* + I_2 \rightarrow 2I + I_2$
- Srážkové zhášení cizími molekulami: $I_2^* + X \rightarrow 2I + X$

kde $h\nu$ reprezentuje energii fotonu, X je atom (molekula) cizího plynu, e^- značí elektron, index $^+$ reprezentuje ionizovanou molekulu jodu, a index * značí excitovanou molekulu jodu.

6.1.2 Sternova-Volmerova formule

Hlavní procesy přispívající ke snížení doby života excitovaného stavu se dělí na zářivé (r), nezářivé (nr) a indukované srážkami. První dvě skupiny procesů se týkají především spontánní emise a predisociace. Model popisující vliv spontánní emise, predisociace a srážkového zhášení na populaci excitovaného stavu můžeme popsat jako [12]:

$$\frac{d[I_2^*]}{dt} = -\frac{[I_2^*]}{\tau_r} - \frac{[I_2^*]}{\tau_{nr}} - S[I_2^*][I_2] - Q[I_2^*][X], \tag{5}$$

kde $[I_2^*]$, $[I_2]$ a [X] značí koncentraci excitovaných jodových molekul, koncentraci jodových molekul v základním stavu a koncentraci molekul příměsí, S a Q představuje míry srážek excitovaných jodových molekul s molekulami jodu v základním stavu, resp. s molekulami cizích molekul a τ je doba života.

Pokud nenastane saturace, je v systému rovnováha mezi počtem molekul přecházejících z excitovaného do základního stavu a obráceně:

$$\frac{d[I_2^*]}{dt} = -\sigma_A \iota_0 [I_2], \tag{6}$$

kde ι_0 je ozáření a σ_A je účinný průřez absorpce. Pokud definujeme σ_I jako přechod jod-jod (vlastní srážky) a σ_X jako přechod jod-příměs (srážky s cizími molekulami), pak můžeme pro míry srážek S a Q psát:

$$S = v_I \sigma_I = \sigma_I \sqrt{\frac{16kT}{\pi M_I}} \tag{7}$$

a

$$Q = v_X \sigma_X = \sigma_X \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_X}}, \tag{8}$$

kde v_I a v_X jsou střední relativní rychlosti jodových molekul a molekul (atomů) příměsí dané Maxwell-Boltzmannovými statistikami, k je Boltzmannova konstanta a T je teplota. M_I je hmotnost molekuly jodu a μ_X je redukovaná hmotnost jodu s molekulou příměsi, [12, 51]. S využitím předchozích vztahů pak můžeme psát:

$$\sigma \iota_0 [I_2] = [I_2^*] \left(\frac{1}{\tau}\right) + v_I \tau_I [I_2^*][I_2] + v_X \tau_X [I_2^*][X], \tag{9}$$

kde τ je dáno:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}. \tag{10}$$

Závislost mezi intenzitou fluorescence I_F způsobenou spontánní emisí a populací excitovaného stavu je:

$$I_F = A[I_2^*], \tag{11}$$

kde A je pravděpodobnost daného přechodu, závislá na Einsteinových koeficientech, viz např. [63]. Kombinací zákona pro ideální plyny použitého pro přibližné zjištění počtu molekul odpovídající určitému tlaku a předchozích vztahů platí:

$$\frac{1}{I_F} = \frac{1}{\sigma_A \iota_0 A}\left[\frac{1}{p_I}\left(\frac{1}{\tau} + v_X \sigma_X \frac{p_X}{kT}\right) kT + v_I \sigma_I\right], \tag{12}$$

kde p_X a p_I jsou tlaky příměsí a jodu. Za předpokladu, že změna tlaku způsobí pouze změnu počtu molekul a ne změnu teploty, dostáváme lineární rovnici známou jako Sternova-Volmerova formule, [68]:

$$\frac{1}{I_F} = K\frac{1}{p_I} + L. \tag{13}$$

6.1.3 Výpočet tlaku jodových par

Ke kontrole tlaku jodu v absorpčních kyvetách se obvykle používá ochlazování malé části kyvety (studený palec) chladicím článkem s termoregulací. Pro převod hodnot mezi tlakem a teplotou platí vztah:

$$log(p) = -\frac{3512,830}{T} - 2,013.log(T) + 13.374, \tag{14}$$

kde T je teplota v [K] a p je tlak jodových par v [atm], [27].

6.1.4 Normalizovaná Sternova-Volmerova formule

Měření absolutních hodnot indukované fluorescence je velmi složité, rušivé rozptýlené světlo nelze zcela potlačit a problematické je i přesné definování a dodržení všech podmínek měření - např. tvarový profil a výkon svazku budícího laseru. V praxi se proto využívá tzv. normalizovaná Sternova-Volmerova formule. Intenzita fluorescence je zde vztažená k hodnotě I_0 (pro tlak 10 Pa, resp. teplotu 9 °C).

Normalizovaná rovnice má poté tvar:

$$\frac{I_0}{I_F} = K_0 \frac{1}{p_I} + L_0, \tag{15}$$

kde K_0 resp. L_0 jsou normalizované parametry:

$$K_0 = \frac{\frac{kT}{\tau} + \sigma_X v_X p_X}{\sigma_I v_I + \frac{1}{10}\left(\frac{kT}{\tau} + \sigma_X v_X p_X\right)} \tag{16}$$

a

$$L_0 = \frac{\sigma_I v_I}{\sigma_I v_I + \frac{1}{10}\left(\frac{kT}{\tau} + \sigma_X v_X p_X\right)} \tag{17}$$

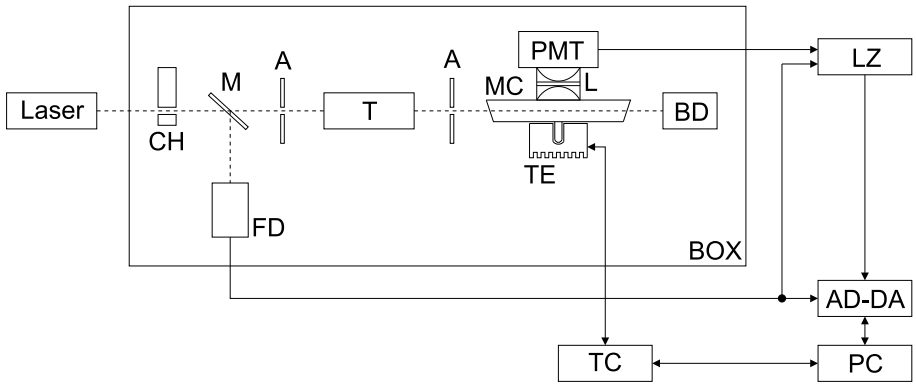
Koeficient K_0 ze vzorce (15) udává závislost mezi úrovní normované indukované fluorescence a tlaku jodových par p_I a bude tím větší, čím větší je obsah nečistot v kyvetě. Měřením a srovnáváním koeficientů K_0 pro různé kyvety tak dostáváme nástroj ke kvalifikaci čistoty obsaženého jodu.

6.2 Návrh optické sestavy

K měření indukované fluorescence jsem vybral absorpční čáru jodu R(26) 62-0 na vlnové délce 501,71 nm. Absorpce na této absorpční čáře je sice desetkrát menší než na vlnové délce $\lambda = 514{,}5$ nm, čára R(26) 62-0 však má dlouhou dobu života excitovaného stavu a nejvyšší citlivost na srážkové zhášení způsobené obsahem nečistot.

Intenzita fluorescence se měří postupně pro různé tlaky jodových par, data se zpracovávají pomocí Sternovy-Volmerovy formule a výstupem metody je Sternův-Volmerův diagram, resp. Sternův-Volmerův koeficient, směrnice tohoto diagramu. Čím je koeficient menší, tím je menší i koncentrace nečistot v měřené kyvetě.

První testovací verze měřicí aparatury je na obr. 15. Světlo z budicího argon-iontového laseru s vlnovou délkou v oblasti 502 nm je s kmitočtem 500 Hz periodicky přerušováno mechanickým přerušovačem svazku (CH). Část laserového záření je vedena do pomocného fotodetektoru (FD) sloužícího k monitorování optického výkonu budicího laseru, druhý svazek je rozšířen teleskopem (T) a veden přes soustavu clon (A) do měřené kyvety (MC). Tlak jodu v kyvetě a tím i intenzitu indukované fluorescence ovlivňuje teplota palce kyvety, který je umístěn v chladicím Peltierově článku (TE) řízeném teplotním kontrolerem (TC). Zbytek laserového světla prošlého absorpčním prostředím kyvety je absorbován pohlcovačem svazku (BD). Záření vybuzené indukovanou fluorescencí dopadá přes soustavu čoček (L) na fotonásobič (PMT) převádějící světlo na elektrický signál filtrovaný lock-in zesilovačem (LZ), digitalizovaný A/D-D/A kartou (AD-DA) a zpracovávaný počítačem (PC). Fotonásobič (PMT) je zde na místo detektoru použit z důvodu potřeby detekce velmi slabých signálů. Celá měřicí sestava je kromě budicího Ar-Ion laseru umístěna pod neprůhledným krytem (BOX) ze světlo pohlcujícího materiálu pro potlačení vlivu rozptýleného a odraženého světla.



Obr. 15: *Blokové schéma měřicí aparatury.*
Laser - budicí laser, CH - mechanický přerušovač svazku, M - zrcadlo, FD - fotodetektor, A - clony, MC - měřená kyveta, L - kolimační optika, PMT - fotonásobič, TE - chladicí článek, TC - teplotní kontroler, BD - pohlcovač svazku, LZ - lock-in zesilovač, AD-DA - karta převodníků, PC - řídicí počítač.

6.3 Systém kompenzací nežádoucích vlivů

První experimenty na této měřicí optické sestavě jsem prováděl na sadě krátkých jodových kyvet určených pro stabilizaci He-Ne-I_2 laserových normálů délky, viz obr. 9,A. Během těchto měření se postupně objevila řada problémů a nedokonalostí sestavy, týkajících se kolísání výkonu a multimodového režimu budicího argon-iontového laseru, vlivu odraženého a rozptýleného světla.

6.3.1 Rozptýlené a odražené světlo

Rozptýlené a odražené světlo vnikající do snímacího fotonásobiče je velmi obtížné zcela potlačit, k jeho eliminaci však značně napomáhá umístění celé měřicí sestavy pod neprůhledným krytem ze světlo pohlcujícího materiálu a oddělení jednotlivých částí sestavy systémem clon. K rozptylům ovšem dochází i na samotných optických komponentách sestavy a na stěnách vlastní měřené kyvety. Jejich úroveň je značně závislá na mechanickém provedení měřených kyvet, povrstvení optických okének antireflexními vrstvami a geometrickém uspořádání okének vzhledem k optické ose (planparalelní/pod Brewsterovým úhlem).

K potlačení problémů s odraženým světlem negativně ovlivňujících měření jsem navrhl postup, který úroveň tohoto rušivého pozadí zjistí a následně pak umožní naměřené

výsledky příslušně kompenzovat. Před vlastním měřením závislosti intenzity indukované fluorescence na tlaku jodových par se palec měřené kyvety ponoří do kapalného dusíku LN_2, o teplotě přibližně -200 °C. Tím dojde k desublimaci naprosté většiny jodových molekul v tomto palci, hodnota indukované fluorescence klesne na zanedbatelnou úroveň a fotonásobič snímá pouze úroveň rozptýleného a odraženého světla. Výkon laseru je během tohoto procesu monitorován pomocným fotodetektorem. Takto získaná data pak můžeme využít ke kompenzaci vlivu nežádoucího světelného pozadí při vlastním měření hodnot indukované fluorescence.

6.3.2 Multimodový režim budicího laseru

Během prvotních experimentů jsem zjistil, že budicí laser pracoval převážně v multimodovém režimu, který se nezdařilo dostupnými prostředky trvale potlačit. Náhodně se měnící struktura frekvenčního spektra budicího laserového záření měla za následek kolísání úrovně indukované fluorescence, a to v koincidenci se shodou či rozdílem kmitočtu záření laseru s frekvencí využívané absorpční čáry R(26) 62-0 molekulárního jodu (šířka spektra laserového záření se pohybuje na úrovni 5 GHz, šířka čáry R(26) 62-0 je přibližně 0,6 GHz). Vhodným nastavením úrovně optického výkonu a dvou justážních šroubů ovládajících výběr vlnové délky výstupního záření laseru se mi podařilo šířku spektra a počet modů laserového záření omezit, během měření však vyšlo najevo, že provoz v režimu s větší spektrální šířkou nese lepší výsledky z důvodu lepšího vyprůměrování modových přeskoků. K vyřešení problému s multimodovým režimem přispěla kompenzace naměřených dat s využitím referenční kyvety. Měřicí systém jsem rozšířil o další měřicí větev s referenční kyvetou, která je ve stejném uspořádání jako kyveta měřená. Teplota palce této referenční kyvety je udržována mírně pod úrovní teploty laboratorní, typicky na hodnotě 15 °C. Tento teplotní rozdíl zaručuje v referenční kyvetě konstantní tlak jodových par po celou dobu měření. Intenzita indukované fluorescence v této referenční kyvetě s konstantním tlakem nasycených par jodu je tedy závislá pouze na modové struktuře záření budicího laseru a jeho optickém výkonu. Data z fotonásobiče referenční kyvety lze proto opět využít ke korekci naměřených dat.

6.3.3 Kolísání optického výkonu budicího laseru, ztrátové teplo

Budicí argon-iontový laser je zdrojem značného ztrátového tepla, které negativně působilo na činnost chladicích článků použitých v měřicích sestavách v dané laboratoři, proto jsem

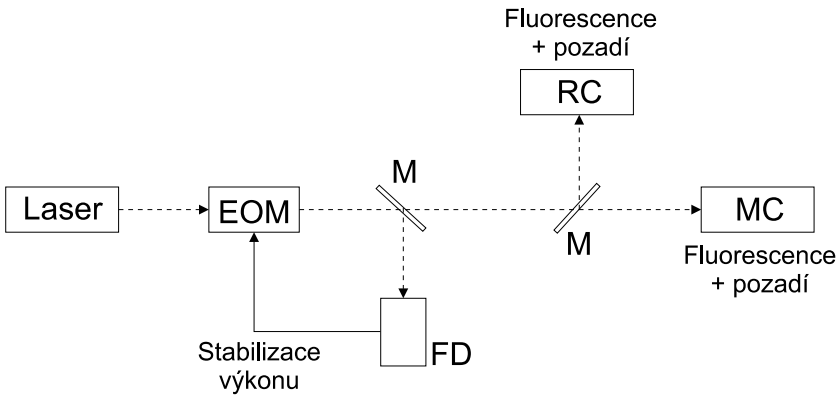
navrhl vyvést optický svazek budicího laseru do optického vlákna a budicí laser umístit mimo laboratoř. Výsledky naměřené po aplikaci dříve uvedených kompenzací (pomocný fotodetektor, referenční kyveta) stále obsahovaly určité fluktuace, které svým průběhem odpovídaly výkonovým změnám záření budicího laseru. Některé tyto fluktuační efekty byly nelineárního průběhu a proto se je nepodařilo uvedenou kompenzační proporční metodou potlačit. Proto jsem do měřicí sestavy dále zařadil elektrooptický modulátor se soustavou optických polarizátorů sloužící k aktivní stabilizaci optického výkonu záření laseru, což dále zlepšilo reprodukovatelnost celé metody, viz kap. 6.7.6.

6.3.4 Desublimace jodu mimo studený palec

Desublimace jodu probíhá vždy v nejchladnějším místě kyvety. V případě, že je chladicí článek palce kyvety mimo provoz, může jod vysublimovat na jiném místě (např. na stěnách či optických okénkách kyvety). Po zapnutí chladicího článku trvá určitý čas, než se jod v pevné fázi přesune do studeného palce kyvety. Během tohoto časového intervalu by mohlo vlivem neustálených podmínek uvnitř kyvety docházet k nežádoucímu zkreslování výsledků měření. Proto je třeba, pokud nebyl chladicí článek palce kyvety delší dobu v provozu, vždy před začátkem vlastního měření počkat, než se podmínky prostorového rozložení molekul jodu uvnitř kyvety ustálí. Řídící software k tomuto účelu obsahuje příslušnou proceduru, viz obr. 21.

6.3.5 Systém kompenzací

Schéma kompletního systému kompenzací s příslušnými snímanými signály je naznačeno na obr. 16.



Obr. 16: *Systém kompenzací.*
EOM - elektrooptický modulátor, M - zrcadla, FD - fotodetektor, RC - referenční kyveta, MC - měřená kyveta.

Optický výkon budicího laseru monitoruje pomocný fotodetektor (FD), jehož výstupní signál slouží jednak ke stabilizaci výkonu pomocí elektrooptického modulátoru (EOM), jednak jako reference pro systém kompenzací rušivého pozadí. Signál z fotonásobiče měřené a referenční kyvety se skládá ze složky rozptýleného světla, závislého pouze na optickém výkonu budicího laseru, a složky příslušící intenzitě indukované fluorescence, jež je závislá jak na výkonu laseru, tak na jeho modové struktuře. Proces zjišťování úrovní rozptýleného a odraženého světla v obou kyvetách pomocí vymrazování palců kyvet kapalným dusíkem LN_2 probíhá současně vždy před začátkem každého měření.

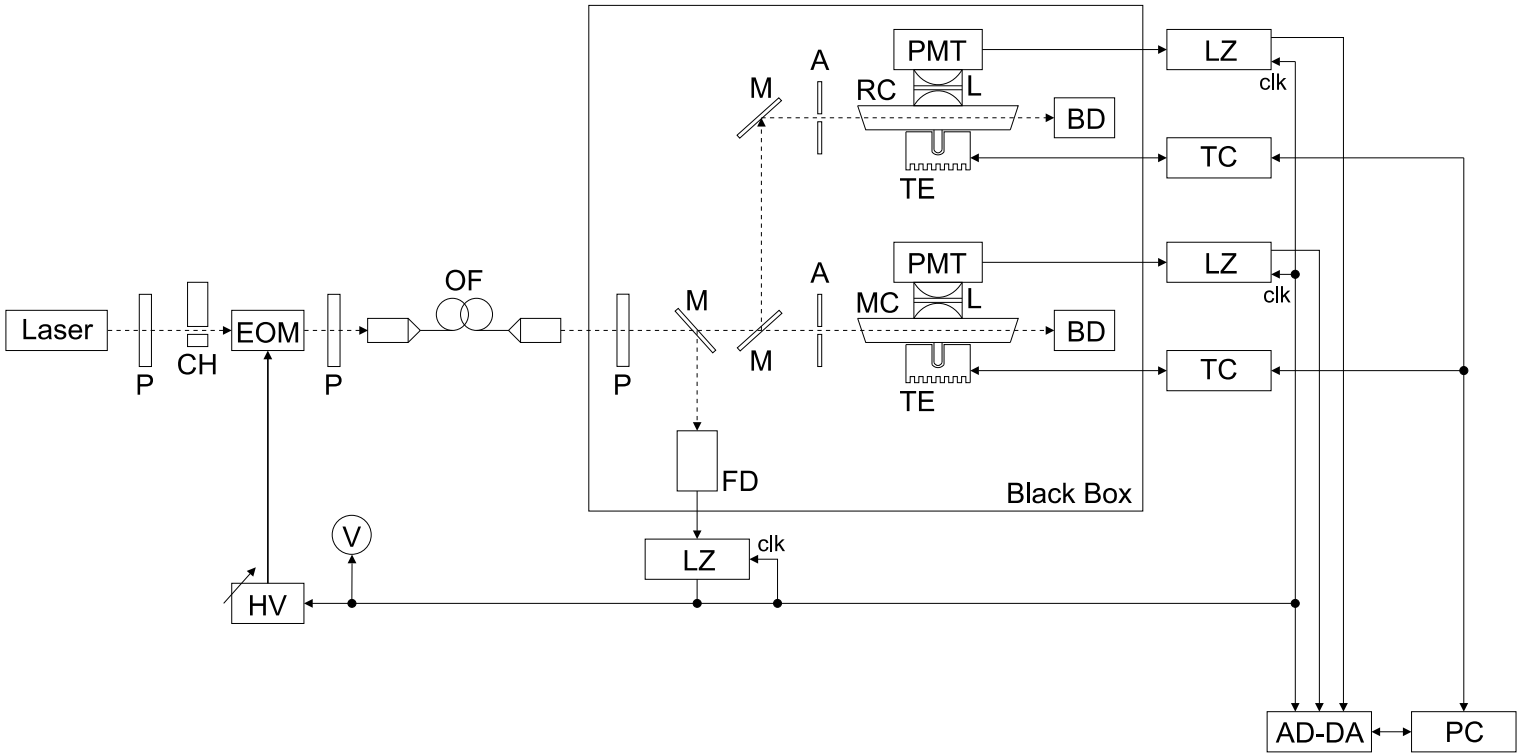
Matematicky lze systém popsat rovnicí:

$$I_{me.comp} = \left(I_{PMT.me} - I_{BG.me.0}\frac{I_{PD}}{I_{PD.0}}\right)\frac{I_{PMT.ref.0'} - I_{BG.ref.0}\left(\frac{I_{PD'}}{I_{PD.0}}\right)}{I_{PMT.ref} - I_{BG.ref.0}\left(\frac{I_{PD}}{I_{PD.0}}\right)} \tag{18}$$

kde $I_{PMT.me}$ resp. $I_{PMT.ref}$ je signál z fotonásobiče měřené, resp. referenční kyvety nekompenzovaný na rozptýlené světlo, doplňkový index 0 značí signály při vychlazení palců kyvet pomocí kapalného LN_2, tzn. intenzity rozptýleného světla, a I_{PD} značí intenzitu signálu na pomocném fotodetektoru.

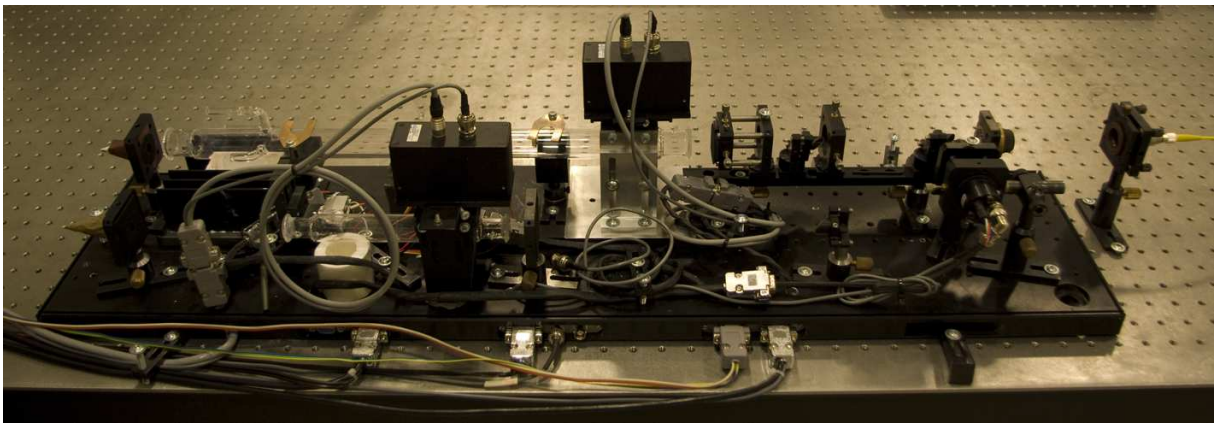
6.4 Finální optická měřicí sestava

Schéma finální experimentální sestavy pro měření indukované fluorescence je na obr. 17. Sestava se skládá ze dvou základnových desek. První deska, umístěná mimo laboratoř, obsahuje budicí argon-iontový laser, soustavu optických polarizátorů pro určení polarizace budicího svazku (P), mechanický přerušovač svazku (CH) a elektrooptický modulátor (EOM). Voltmetr (V) slouží ke sledování výkonu záření na druhém konci optického vlákna spojujícího obě základnové desky při navazování laserového svazku do vlákna. Druhá základnová deska obsahuje pomocný fotodetektor (FD) sledující kolísání výkonu budicího záření (jeho signál dále slouží i pro synchronizaci lock-in zesilovačů a řízení VN zdroje pro elektrooptický modulátor), a větve s měřenou (MC) a referenční kyvetou (RC) s příslušnými fotonásobiči (PMT), kolimační optikou (L), chladicími články (TE) a pohlcovači svazku (BD). Signály z fotodetektoru a obou fotonásobičů jsou zpracovávány lock-in zesilovači a digitalizovány převodníky na A/D-D/A kartě (AD-DA), která stejně jako teplotní kontrolery (TC) řídící Peltierovy chladicí články komunikuje s počítačem (PC) po průmyslové sériové sběrnici CAN. Fotografie celé experimentální aparatury viz obr. 18 a obr. 19.



Obr. 17: *Finální schéma experimentální aparatury pro měření indukované fluorescence.*
Laser - budicí laser, P - polarizátory, CH - mechanický přerušovač svazku, EOM - elektrooptický modulátor, OF - optické vlákno, M - zrcadla, A - clony, FD - fotodetektor, MC - měřená kyveta, RC - referenční kyveta, PMT - fotonásobiče, L - kolimační optika, BD - pohlcovač svazku, TE - chladicí články, TC - teplotní kontrolery, LZ - lock-in zesilovače, AD-DA - karta převodníků, V - voltmetr, HV - vysokonapěťový zdroj s regulátorem.

Obr. 18: *Fotografie 1. základnové desky (budicí laser).*



Obr. 19: *Fotografie 2. základnové desky (sestava na měření indukované fluorescence).*

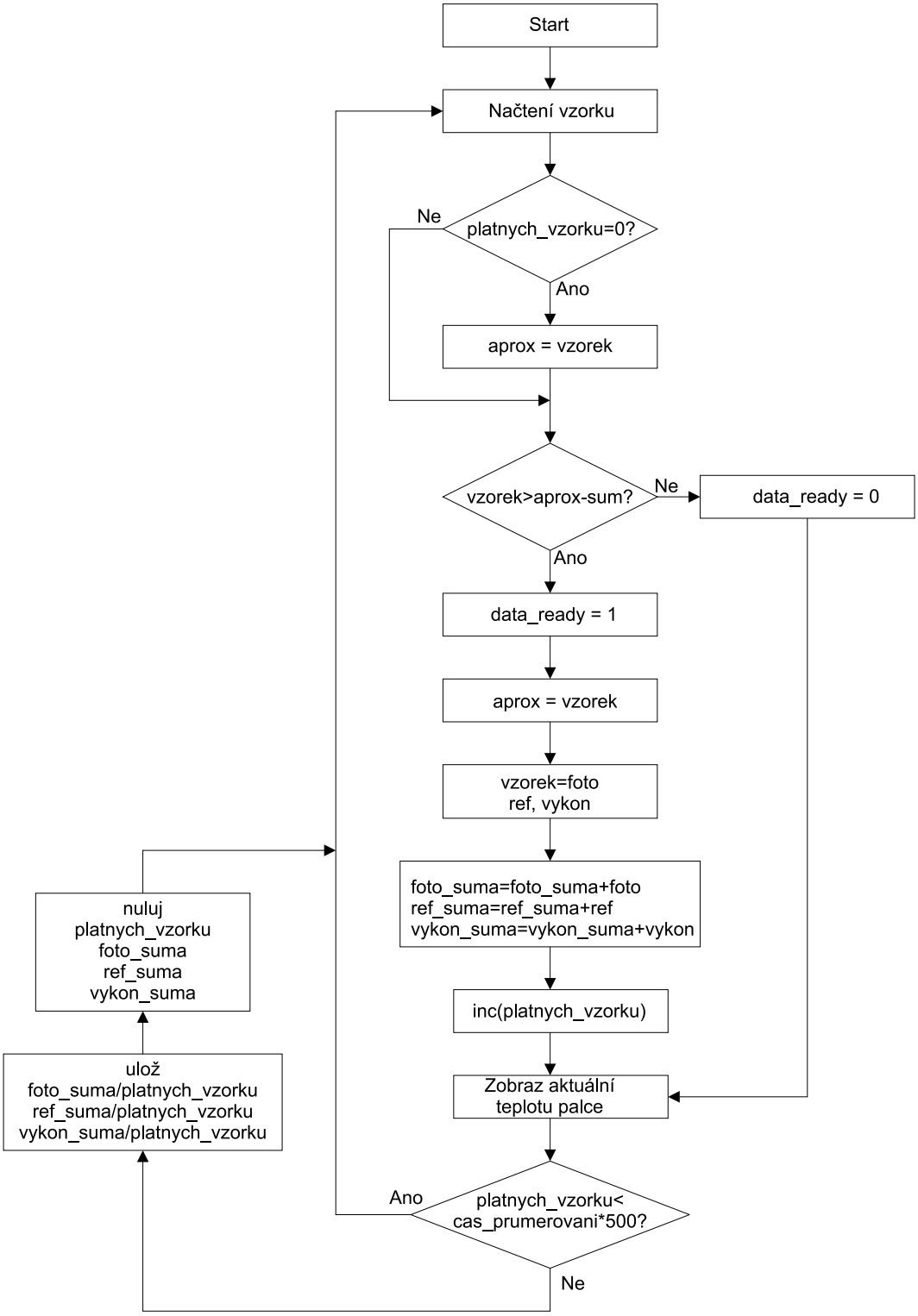
6.5 Řízení experimentu, ovládací software

Pro účely měření čistoty jodových kyvet metodou indukované fluorescence jsem napsal několik programů, které komplexně řeší ovládání a vyhodnocení celého experimentu. Experiment je automaticky řízen počítačem pomocí softwaru naprogramovaného ve vývojovém prostředí LabView, naměřené výsledky vyhodnocuje software naprogramovaný v systému Matlab. Ke komunikaci počítače s ovládací elektronikou bylo výhodně použito systému řízení po průmyslové sériové sběrnici CAN.

6.5.1 Měření úrovně rozptýleného a odraženého světla

První z naprogramovaných skriptů *rozptyl.vi* zjišťuje úrovně rozptýleného a odraženého světla v referenční i měřené větvi před začátkem vlastního měření indukované fluorescence, nastavuje se pomocí něj zisk fotonásobičů a tento program dovoluje i sledování ustálení tlaku jodových par v kyvetě po změně teploty studeného palce. Vývojový diagram programu viz obr. 20. Před spuštěním programu v LabView je možno nastavit počáteční parametry: *Path* - cestu a jméno souboru pro ukládání výsledků, *cas_prumerovani* - dobu určující počet průměrovaných vzorků do jednoho výsledku ve výstupním souboru, a *sum* - počet LSB určující šířku pásma horní propusti filtrující měřená data od modových přeskoků budicího laseru. Po spuštění programu se načte první vzorek z kanálu A/D-D/A karty příslušící signálu fluorescence z měřené kyvety (*vzorek*), pokud se jedná o první vzorek v sérii, hodnota se uloží i do proměnné *aprox* zajišťující funkci filtru šumu. Je-li vzorek větší než *aprox-sum*, považuje se za platný, příznak *data_ready* se nastaví na 1 a do proměnné *aprox* se uloží hodnota *vzorku*. Do proměnných *foto*, *reference* a *vykon* se načtou hodnoty fluorescence z měřené a referenční kyvety a signálu z fotodetektoru, pomocné proměnné sloužící k průměrování naměřených dat *foto_suma*, *ref_suma* a *vykon_suma* se o tyto příslušné hodnoty zvýší. Inkrementuje se počitadlo *platnych_vzorku* a následně program načte a zobrazí aktuální teplotu palce měřené kyvety. Pokud počet *platnych_vzorku* nedosáhl přednastavené hodnoty (*cas_prumerovani**500), načte se nový *vzorek* signálu fluorescence z měřené kyvety a celý cyklus se opakuje. Po dosažení přednastaveného počtu *platnych_vzorku* program spočítá průměr proměnných *foto_suma*, *ref_suma* a *vykon_suma*, uloží je do souboru, vynuluje je a nastaví na nulu i počitadlo *platnych_vzorku*. Celý cyklus měření začíná znovu.

Nastavení optimálního zisku fotonásobičů probíhá při ustálení teploty palců obou kyvet na nejvyšší používané teplotě při měření (teplota referenční kyvety je implicitně stabili-



Obr. 20: *Vývojový diagram programu "roptyl.vi".*

zována na +15 °C, teplota měřené kyvety se mění v rozsahu +11 až -15 °C). Při takto ustálených teplotách měníme zisk fotonásobičů a na monitoru řídícího počítače sledujeme hodnoty proměnných *foto* a *reference*, které nesmí přesáhnout limitu 1840 LSB (saturační limit A/D převodníku). Obvykle nastavíme zisk tak, aby se hodnoty proměnných *foto* a *reference* pohybovaly přibližně o 10% pod touto hranicí. Tím je zaručeno optimální využití měřicího rozsahu bez rizika saturace.

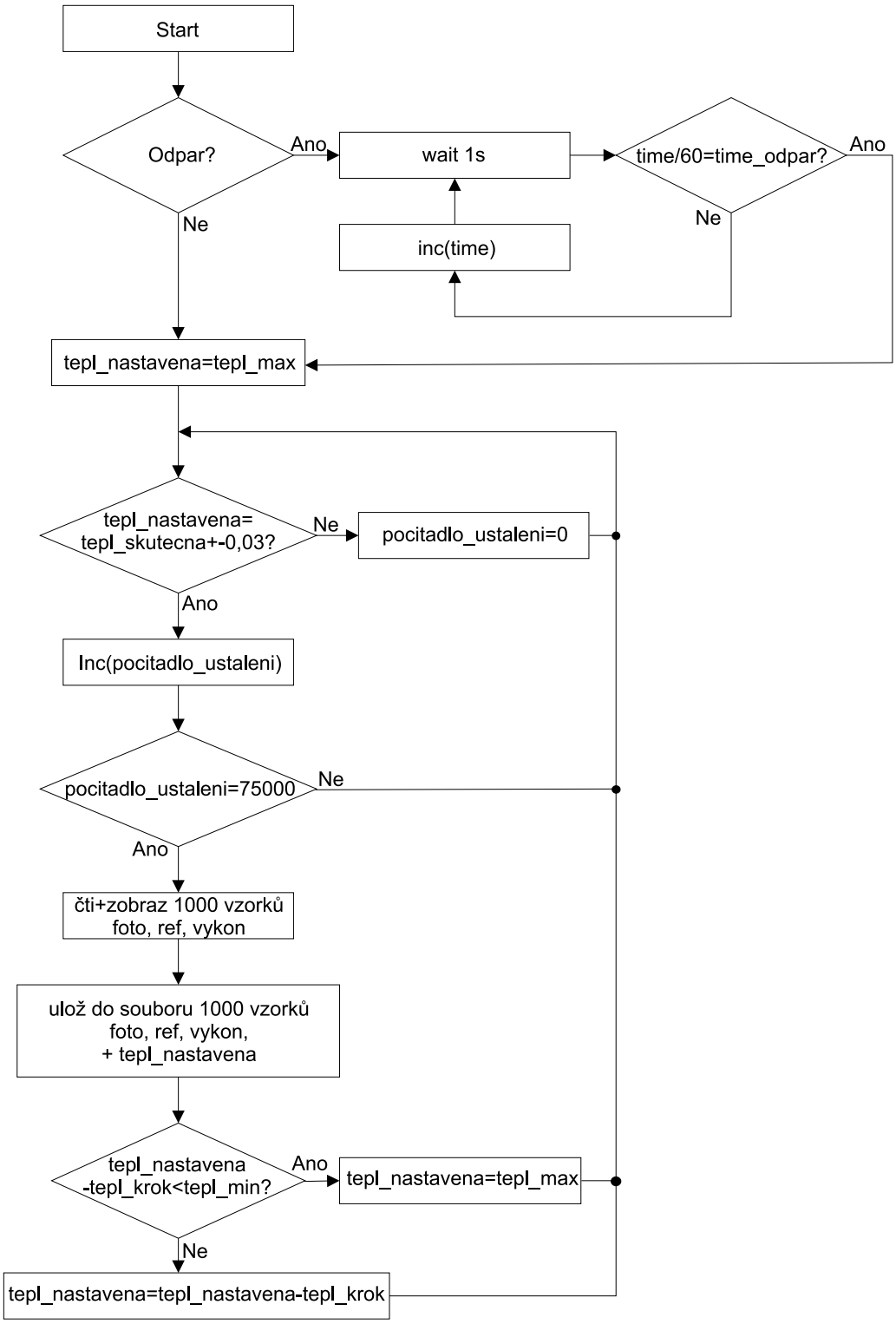
Proces vymrazování palce měřené a referenční kyvety kapalným dusíkem probíhá v obou větvích zároveň. Umístěním palců obou kyvet v tepelně izolované nádobce (polystyren) s kapalným dusíkem LN_2 dojde k desublimaci absolutní většiny jodových molekul v kyvetě do tohoto palce a na monitoru počítače sledujeme pokles úrovně indukované fluorescence (snižování hodnot proměnných *foto* a *reference*). Vzhledem k relativně vysoké teplotě okolí (laboratorní teplota) dochází v nádobce k rychlému odpařování dusíku, proto je třeba ji po krátkých časových intervalech (řádově minuty) doplňovat. Vysrážení naprosté většiny jodových molekul v palci kyvety poznáme pozorováním hodnot proměnných *foto* a *reference* - hodnoty dosáhnou jistého plato a zůstávají konstantní. Nyní můžeme z programu odečíst úrovně intenzit pro rozptýlené a odražené světlo (*foto* a *reference*) za příslušné intenzity budicího záření (*vykon*). Tyto hodnoty později zpracovává skript naprogramovaný v Matlabu *vypocet.m*, který pomocí nich vliv nežádoucího pozadí kompenzuje.

6.5.2 Měření indukované fluorescence

Hlavním měřicím programem je program *kyvety.vi* řídící vlastní experiment měření závislosti intenzity indukované fluorescence na tlaku jodových par. Vývojový diagram je na obr. 21.

Před startem automatického měření je v programu potřeba zadat počáteční parametry experimentu. Jedná se především o proces ustálení poměrů v kyvetě - časovou prodlevu a teplotu palce měřené kyvety před začátkem měření, sloužící k desublimaci jodu v palci kyvety (parametry *odpar*, *tepl_odpar*, *cas_odpar* - v minutách), rozsah změn tlaku jodu při měření fluorescence (teplota palce, parametry *tepl_max* a *tepl_min*), krok změny teploty (*tepl_krok*) a teplotu, na které se stabilizuje palec referenční kyvety (*tepl_monitor*). Dále lze změnit umístění a název výstupního textového souboru (*path*).

Po spuštění programu se otevře výstupní soubor (*path*) pro zápis, na sběrnici CAN se vyšle požadavek na změnu teploty palce referenční kyvety dle *tepl_monitor* a v závislosti



Obr. 21: *Vývojový diagram programu "kyvety.vi".*

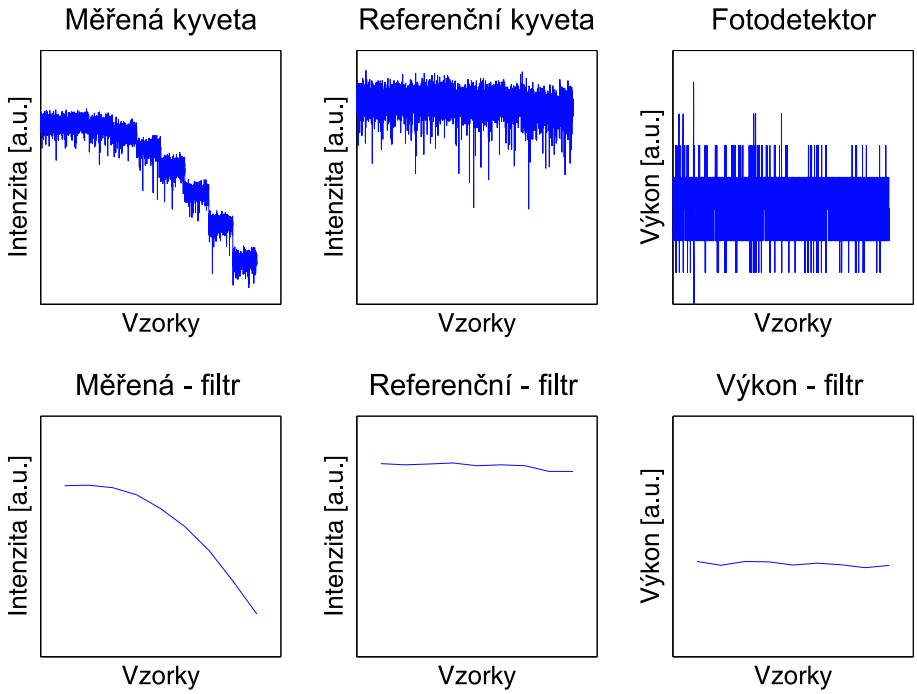
na aktivaci přepínače *odpar* se nastaví teplota palce měřené kyvety buď na *tepl_max* (*odpar* vypnuto) nebo *tepl_odpar* (*odpar* zapnuto). V případě aktivovaného chlazení před začátkem vlastního experimentu se udržuje teplota palce měřené kyvety na hodnotě *tepl_odpar* po dobu nastavenou v *cas_odpar* (v minutách). Indikátor *cas* zobrazuje již uběhlý čas v sekundách.

Po vypršení *cas_odpar* se nastaví teplota palce měřené kyvety na *tepl_max* a program čte ze sběrnice CAN skutečnou teplotu palce kyvety (*tepl_skutecna*). Pokud *tepl_skutecna* spadá do intervalu *tepl_nastavena* ± 0,03 °C, inkrementuje se *pocitadlo_ustaleni*. V okamžiku, kdy *pocitadlo_ustaleni* dosáhne přednastavené hodnoty (experimentálně určené hodnoty 75000 vzorků - odpovídá době ustálení přibližně 1 minuta), načte a zobrazí se 1000 vzorků *foto* (fluorescence měřené kyvety), *reference* (fluorescence referenční kyvety) a *výkon* (intenzita laserového záření na pomocném fotodetektoru). Po přečtení 1000 vzorků se parametry uloží do výstupního textového souboru společně ještě s hodnotou parametru *tepl_nastavena*.

Následuje další měřicí krok, *tepl_nastavena* se změní o *tepl_krok* na novou hodnotu (s kontrolou, zda nebyla překročena přednastavená minimální teplota *tepl_min*). Pokud by byla teplota nižší než *tepl_min*, nastaví se do *tepl_nastavena* opět hodnota parametru *tepl_max* a začne měření druhého grafu. Celé měření se opakuje v rozsahu *tepl_max* až *tepl_min* neustále až do vypnutí programu. Výstupní soubor se následně zpracovává výpočetními algoritmy v softwaru Matlab (*filtr.m*, *vypocet.m*).

6.5.3 Filtrace naměřených dat

Program *filtr.m* napsaný ve vývojovém prostředí pro technické výpočty Matlab filtruje naměřená data od nežádoucích modových přeskoků budicího laseru a průměruje data získaná v každém cyklu měření. Do programu je třeba zadat název vstupního souboru obsahujícího naměřená data a jméno výstupního souboru, kam se mají filtrovaná data uložit. Šířku pásma filtru určuje proměnná *rozptyl*, implicitně je nastavená na hodnotu 20 LSB. Detekce modových přeskoků probíhá tak, že program porovnává hodnoty aktuálního vzorku signálu fluorescence z měřené kyvety *foto[i]* s intervalem předchozí vzorek $foto[i-1] - rozptyl$. Pokud aktuální vzorek do tohoto intervalu nespadá, jedná se o náhlý pokles intenzity signálu fluorescence způsobený modovým přeskokem a aktuální vzorek *foto[i], reference[i] a vykon[i]* se zapomíná. Platná data z každé sekvence se nakonec průměrují. Náhled výstupního okna programu s příkladem vstupních a pofiltrovaných dat je na obr. 22.



Obr. 22: *Zpracování experimentálních dat programem "filtr.m".*

6.5.4 Výpočet Sternovy-Volmerovy formule

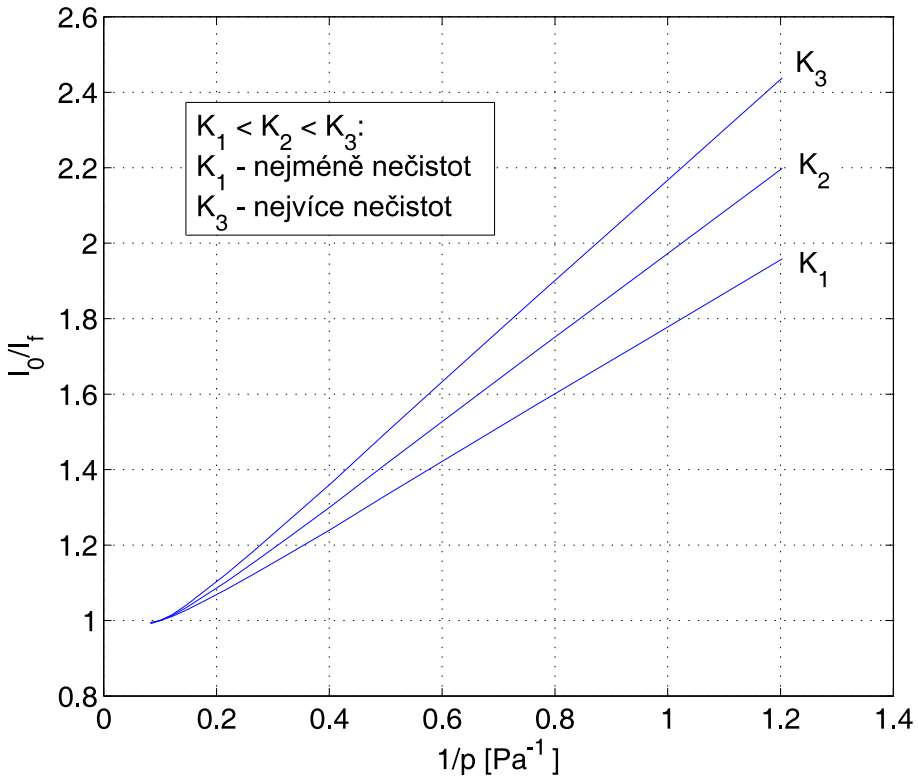
Finální zpracování naměřených dat s kompenzací pomocí referenční kyvety a odečtu úrovně rušivého pozadí je z důvodu velké výpočetní náročnosti filtrace modových přeskoků řešeno samostatným skriptem *vypocet.m*.

Do programu je třeba zadat název vstupního souboru s filtrovanými daty (výstupní soubor skriptu *filtr.m*) a výstupního souboru obsahujícího data potřebná k vykreslení naměřeného Sternova-Volmerova diagramu. Dále je zde možné zadat úrovně naměřeného rozptýleného a odraženého světla získané při procesu mrazení kapalným dusíkem. Po spuštění program počítá kompenzace na rušivé pozadí a multimodový režim, převádí teplotu palce měřené kyvety na tlak jodových par a vykresluje vypočítaný Sternův-Volmerův diagram.

Pro možnost větší variability použitelných teplot při měření a pro kontrolu linearity grafu uživatelem se Sternův-Volmerův koeficient nepočítá z naměřených hodnot, ale odečítá se ručně pomocí příslušných grafických pomůcek Matlabu z lineárního úseku Sternova-Volmerova diagramu. Typický záznam měření diagramu pro tři různé kyvety je na obr. 23.

6.5.5 Zobrazování naměřených Sternových-Volmerových diagramů

Program *pview.m* umožňuje názorné zobrazování naměřených Sternových-Volmerových diagramů. Skript čte data z výstupního souboru programu *vypocet.m* (*.p), kde jsou uložena v jednoduchém textovém formátu ve dvou sloupcích, a zobrazuje je jako graf. Odpadá tak opakovaná kompenzace rozptýleného a odraženého světla a přepočet teploty palce měřené kyvety na tlak jodových par v případě použití skriptu *vypocet.m*.

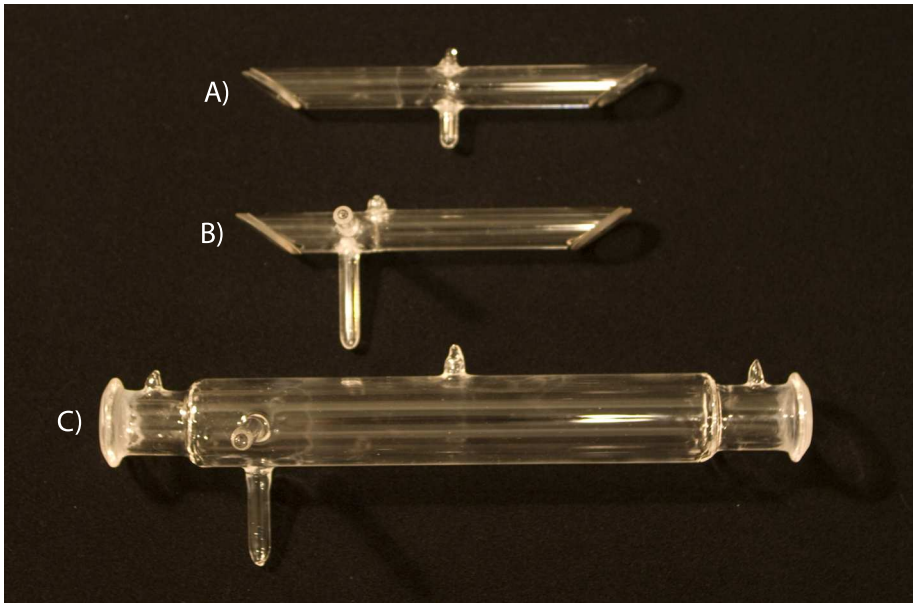


Obr. 23: *Typický záznam Sternova-Volmerova diagramu pro tři různé koncentrace nečistot jodu po zpracování Matlabem.*

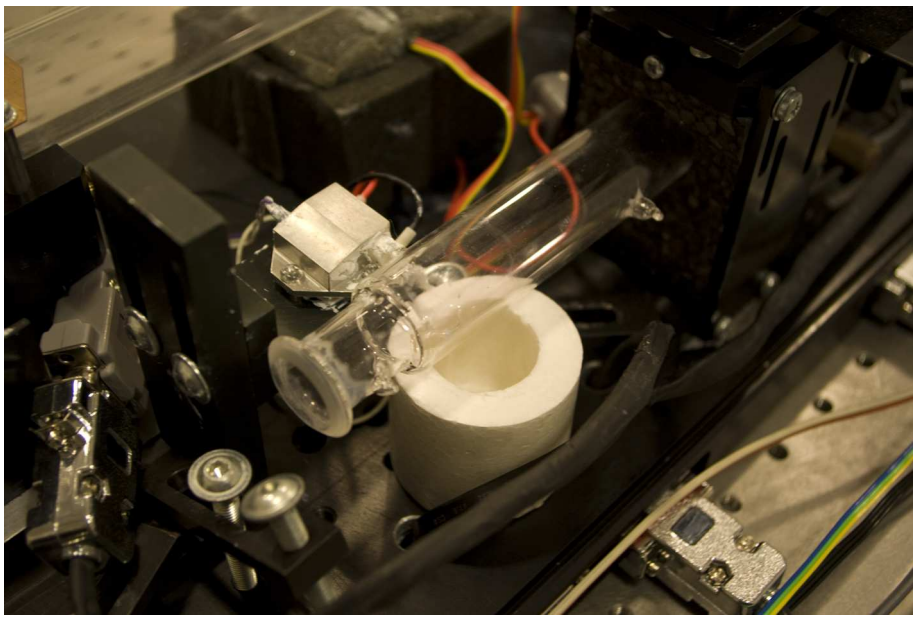
6.6 Konstrukční uspořádání sestavy

6.6.1 Referenční kyveta

Kompenzace nestabilit modové struktury záření budicího laseru je řešena zakomponováním referenční kyvety do měřicí aparatury. Při prvních experimentech jsem použil jodovou kyvetu s Brewsterovými okénky dříve vyrobenou na ÚPT, viz obr. 24,A. Měla však velmi krátký studený palec, což značně znesnadňovalo umístění do chladicího článku i manipulaci při měření rozptýleného a odraženého světla. Proto jsem navrhl vlastní konstrukci speciální referenční kyvety se dvěma studenými palci, viz obr. 24,B. Dva palce umožňují provést měření intenzity rušivého pozadí bez manipulace s referenční kyvetou a jejím chladícím článkem, což celý proces značně zjednodušuje. První studený palec referenční kyvety je trvale umístěn v chladicím článku zaručujícím konstantní tlak jodových par během měření úrovně indukované fluorescence, druhý studený palec je umístěn v polystyrenové nádobce a slouží k měření úrovně rušivého pozadí při procesu vymrazování kapalným dusíkem LN_2. Problémem u této druhé kyvety však byla přítomnost rozptýleného světla. Optická okénka této kyvety byla navařena pod Brewsterovým úhlem vůči optické ose, nebyly však na nich naneseny antireflexní vrstvy. Z důvodu malého průměru kyvety (12 mm) a umístění fotonásobiče v těsné blízkosti vstupního optického okénka dosahovala úroveň intenzity rušivého pozadí až 25% úrovně celkového signálu na fotonásobiči. Proto byla navržena konstrukce třetí referenční kyvety. Má větší mechanické rozměry (délka 25 cm, průměr 22 mm) a planparalelně umístěná optická okénka s antireflexními vrstvami pro oblast vlnových délek okolo 500 nm. Fotografie finální verze referenční kyvety s většími mechanickými rozměry je na obr. 24,C, rušivé rozptýlené a odražené světlo zde tvoří asi 4% úrovně signálu z fotonásobiče. Detail referenční kyvety s chladicím článkem a nádobkou na LN_2 viz obr. 25.



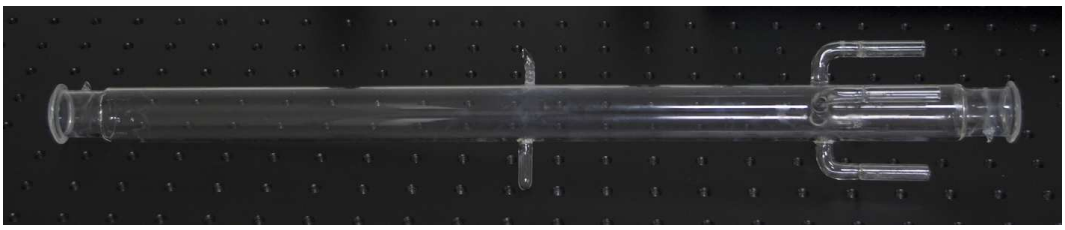
Obr. 24: *Fotografie použitých referenčních kyvet. A) - původní verze kyvety s jedním studeným palcem, B) - kyveta se dvěma studenými palci, C) - finální verze referenční kyvety se dvěma studenými palci a planparalelními okénky.*



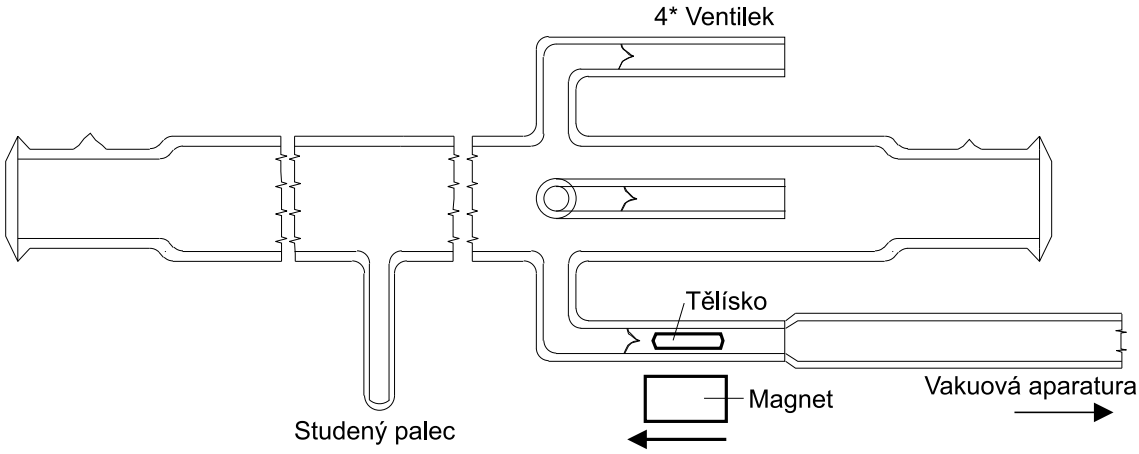
Obr. 25: *Detail referenční kyvety umístěné v měřicí aparatuře.*

6.6.2 Měřicí kyveta s možností vícenásobného plnění jodu

Pro účely ověřování funkčnosti a sběr dat z měření absorpčních kyvet o různé čistotě jodu by bylo nutno vyrobit sadu několika kyvet s různým obsahem nečistot. K ušetření času a snížení ekonomických nákladů jsem navrhl výrobu speciální jodové kyvety s rozbíjecími ventilky. Konstrukce této kyvety umožňuje vícenásobné přeplnění jedné kyvety různým absorpčním médiem (v daném případě jodem s různým obsahem nečistot). Délku 500 mm jsem zvolil z důvodu delší aktivní dráhy laserového svazku a tím i signálu s větším poměrem signál/šum pro měření na sestavě frekvenčního srovnávání. Vzhledem ke snadné manipulaci s kyvetou jsem navrhl malou základnovou desku, na které je spolu s chladicím článkem umístěna. Základna zároveň slouží jako chladič pro ztrátové teplo Peltierova článku a je uzpůsobena k montáži fotonásobiče. Fotografie přeplňovatelné kyvety je na obr. 26. Kyveta obsahuje čtyři vývody, které jsou uzavřené velmi tenkými a ostrými zátavy (tzv. ventilky). Při navaření některého z vývodů na vakuovou aparaturu a umístění magnetky v blízkosti rozbíjecího ventilku je možno následně pohybem magnetu z vnější strany kyvety magnetku rozpohybovat a ventilek touto magnetkou rozbít, což otevře prostor kyvety pro nové přeplnění absorpčním médiem, schéma viz obr. 27.



Obr. 26: *Fotografie přeplňovatelné kyvety.*

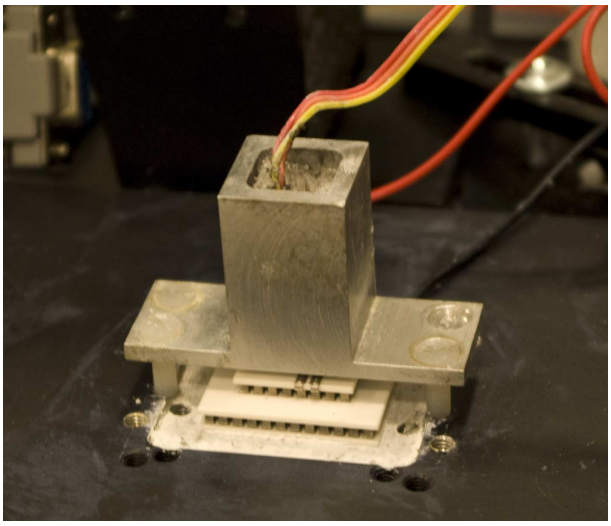


Obr. 27: *Nákres rozbíjení přeplňovacího ventilku.*

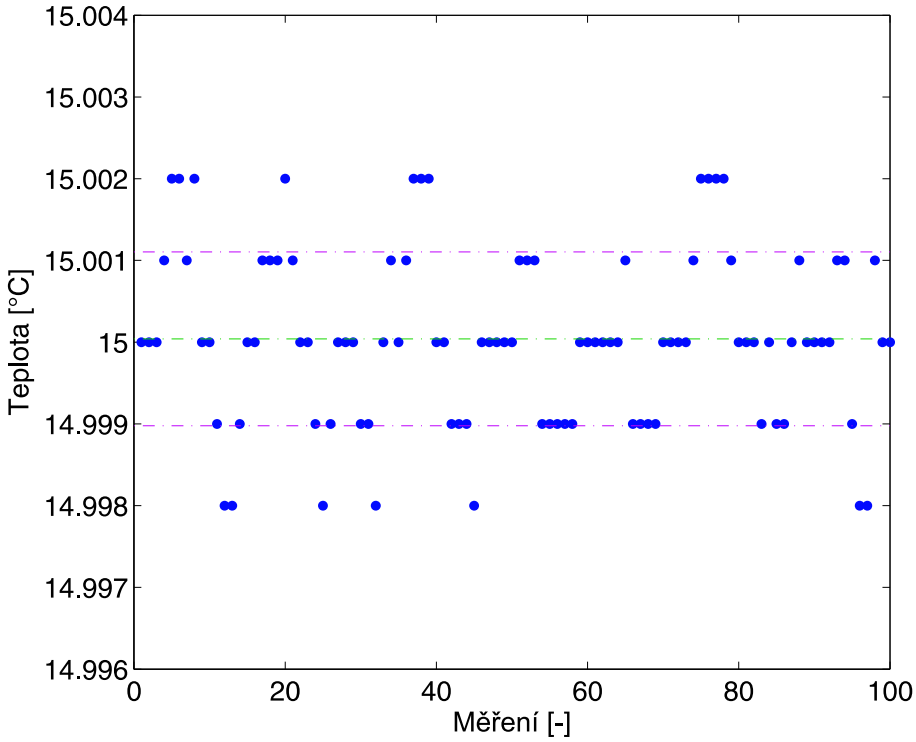
6.6.3 Peltierovy chladicí články

Chladicí články určené k regulaci tlaku jodových par v měřených absorpčních kyvetách byly původně tvořeny kvádrem z hliníku umístěným na chladné straně Peltierova článku. V tomto kvádru byly vyvrtány dva otvory, první byl určen pro teplotní čidlo, do druhého se zasouval palec kyvety. Prostor kolem palce a čidla vyplňovala pro lepší tepelný kontakt teplovodivá pasta. Během experimentů se sestavou na měření indukované fluorescence i aparaturou pro měření frekvenčních posuvů pomocí záznějů se však ukázalo, že je zapotřebí dlouhodobě stabilizovat teplotu palce kyvet až na hodnotách -15 °C, což daná konstrukce kvůli velkým tepelným ztrátám a vysokému tepelnému odporu na rozhraní palec-chladič neumožňovala (docházelo k nedostatečnému odvodu ztrátového tepla z teplé strany Peltierových článků a nárůstu proudu potřebného ke stabilizaci teplotních článků). Proto jsem navrhl využít ke konstrukci chladicích článků výkonnější třístupňové Peltierovy články s modifikovanou nádobkou na palec, ve které byl na místo teplovodivé pasty použit tzv. Woodův kov, slitina s velmi dobrou tepelnou vodivostí a nízkou teplotou tání. K hranám Peltierových článků je přilepena hliníková ohrádka, Woodův kov je přímo v tepelném kontaktu s chladicím článkem. Přepólováním zdroje proudu pro napájení Peltierova článku dojde k záměně teplé a chladné strany článku. Tím můžeme ohřát Woodův kov umístěný v chladicí nádobce až na teplotu tání (okolo 60 °C, záleží na poměru obsahu jednotlivých chemických prvků). Do kapalného Woodova kovu můžeme nyní ponořit teplotní čidlo i palec dané kyvety, čímž dojde k dokonalému kontaktu s chladicím článkem. Po opětovné změně polarity zdroje proudu Woodův kov ztuhne a celý systém můžeme využívat jako chladič pro stabilizaci tlaku jodu v kyvetě. Použitím daného systému chlazení a zesílením tepelné izolace chladicích článků došlo ke zmenšení tepelného odporu mezi palcem kyvety, teplotním čidlem a nádobkou chladiče, výraznému snížení ztrátového tepla a tím i k trojnásobnému poklesu hodnoty proudu potřebného k napájení Peltierových článků. Detail navrženého článku viz obr. 28.

Standardní směrodatná odchylka teploty chladicího článku stabilizovaného na -15 °C měřená po dobu přibližně 5 min (celkem 100 měření) se pohybuje na úrovni ± 0,0011 °C, záznam hodnot viz obr. 29.



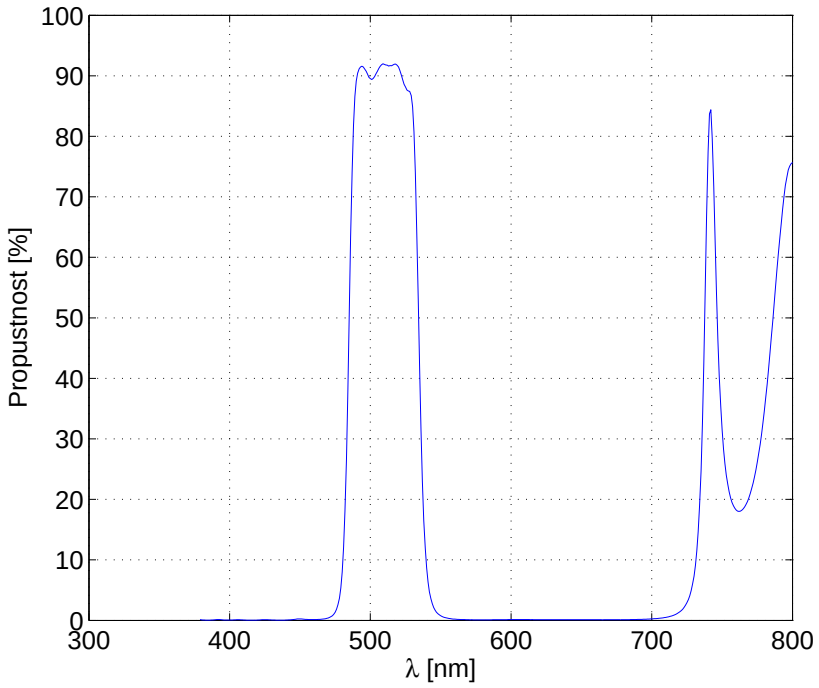
Obr. 28: *Detail navrženého chladicího článku s Woodovým kovem.*



Obr. 29: *Záznam hodnot teploty chladicího článku (100 měření, 5 minut).*

6.6.4 Barevný filtr v kolimační optice fotonásobičů

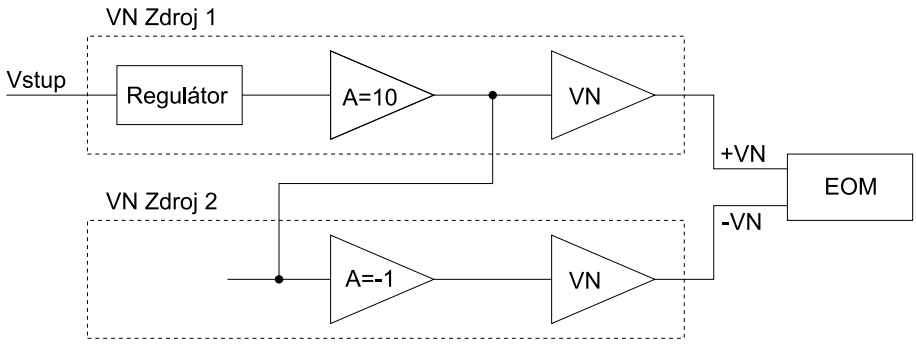
Při excitaci jodových molekul budicím zářením dochází k vybuzení hned několika přechodů v jodu. Relaxace různých přechodů do nižších energetických stavů probíhá různým způsobem, získaná energie má různou velikost (např. část energie se předá jako zářivá, část jako nezářivá). To má za následek přítomnost několika vlnových délek světla ve fluorescenčním záření. Pro maximální potlačení vlivu světla nežádoucích vlnových délek na užitečný signál fluorescence jsem do kolimační optiky mezi kyvetou a fotonásobičem zařadil optický filtr. Jedná se o pásmovou propust s centrem propustnosti na vlnové délce ∼500 nm. Filtr byl vyroben na ÚPT, jeho přenosová charakteristika změřená spektrometrem je na obr. 30.



Obr. 30: *Přenosová charakteristika použitého filtru.*

6.6.5 Elektrooptický modulátor

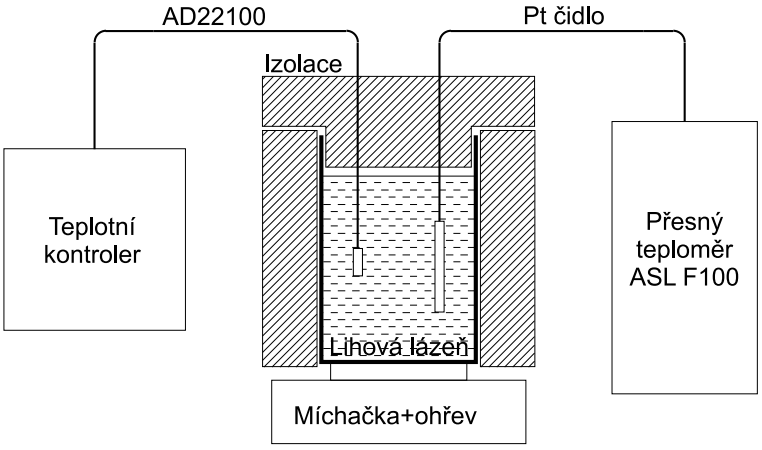
K aktivní stabilizaci výkonu výstupního záření budicího laseru jsem použil elektrooptický modulátor (EOM). Tento modulátor ovládá regulační signál z PI regulátoru jehož vstupem je intenzita na pomocném fotodetektoru. Regulační signál je na úroveň potřebnou k ovládání elektrooptického modulátoru zesílen vysokonapěťovým zesilovačem vyvinutým dříve na ÚPT. V průběhu testovacího provozu této stabilizační smyčky vyšlo najevo, že vlivem kapacitního charakteru EOM dochází po připojení stejnosměrného řídícího napětí k jeho postupnému nabíjení. Toto nabíjení má za následek změnu tvaru charakteristiky závislosti polarizace na úrovni přivedeného napětí, což vede ke zkrácení časového intervalu udržení stabilizační smyčky. Proto jsem zde využil dvou VN zdrojů v můstkovém zapojení (viz obr. 31), čímž došlo ke zvětšení použitelného napěťového rozsahu a tím prodloužení doby stabilizace na čas potřebný k provedení měření.



Obr. 31: *Můstkové zapojení VN zdrojů pro napájení EOM.*

6.6.6 Kalibrace teplotního čidla

Během řešení této práce byl na ÚPT zakoupen přesný platinový teploměr, s jehož pomocí jsem se rozhodl okalibrovat teplotní čidlo použité v chladicím článku měřené kyvety. Ke kalibraci jsem navrhl konstrukci kalibrační lázně tvořené tepelně izolovanou nádobou s roztokem na bázi etanolu (pro možnost kalibrace i do záporných teplot), umístěnou na magnetické míchačce s tepelnou spirálou. Do kalibrační nádoby jsem vložil měřené a referenční teplotní čidlo a změřil teplotní konstanty, které jsem posléze zadal do teplotního kontroleru chladicího článku ($T_1 = 0,04473$ a $T_0 = -61,6909$). Schéma kalibrační lázně je na obr. 32.



Obr. 32: *Schéma lázně ke kalibraci teplotního čidla.*

6.7 Naměřené výsledky

6.7.1 Profil svazku

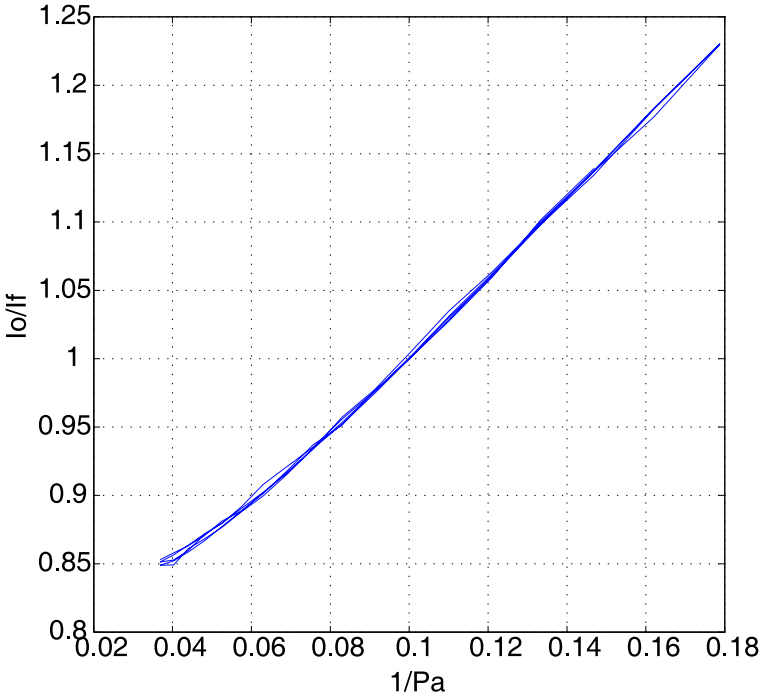
Pro potlačení saturačních efektů jsem u původní sestavy nejprve změřil výkonový profil svazku budicího laseru a z toho odhadl výkonovou hustotu. K měření profilu jsem použil zařízení BeamMaster od firmy Coherent. Při použití daného teleskopu a maximálním výkonu budicího laseru 34 mW jsem získal maximální výkonovou hustotu 6,5 mW/cm^2, uváděný saturační limit je 20 mW/cm^2, viz [23]. U finální sestavy je použit objektiv s větším zvětšením, navíc dochází k výkonovým ztrátám při vyvazování laserového svazku do optického vlákna, takže saturační limit rovněž není překročen. Případný efekt saturace by se projevil zakřivením Sternova-Volmerova diagramu v oblasti nízkých tlaků jodových par, kdy na velkou úroveň výkonu budicího laseru připadá nedostatečný počet jodových molekul. Tento jev nebyl během mých měření pozorován.

6.7.2 První experimenty

První experimenty k ověřování funkčnosti měřicí sestavy jsem prováděl na krátké jodové kyvetě určené původně ke stabilizaci He-Ne-I_2 normálů délky, viz obr. 9,A). Reprodukovatelnost metody však byla velmi nízká, zvláště vlivem působení rozptýleného a odraženého světla, které nešlo zcela potlačit, a rovněž z důvodu multimodového režimu budicího argon-iontového laseru. Při vhodném nastavení úrovně výkonu a dvou justážních šroubů ovládajících výběr vlnové délky výstupního záření laseru byl však laser schopen pracovat alespoň omezenou dobu v jednomodovém režimu.

S původní měřicí aparaturou (viz obr. 15) jsem ověřil základní funkčnost metody, doplnil řídicí elektroniku a odladil ovládací software. Záznam měření Sternova-Volmerova diagramu na kyvetě ISI/1 pro He-Ne-I_2 lasery je na obr. 33. V grafu jsou dva průběhy pro teploty palce kyvety +20 až +3 °C a zpět, s krokem po 1 °C, pro vyloučení hystereze tlaku jodu při změně teploty. Naměřený Sternův-Volmerův koeficient se pohybuje na úrovni K=2,9 Pa.

Reprodukovatelnost naměřených Sternových-Volmerových koeficientů však nebyla dostatečná, proto bylo třeba měřicí aparaturu rozšířit o referenční větev pro kompenzaci multimodového režimu budicího laseru a rozptýleného a odraženého světla.



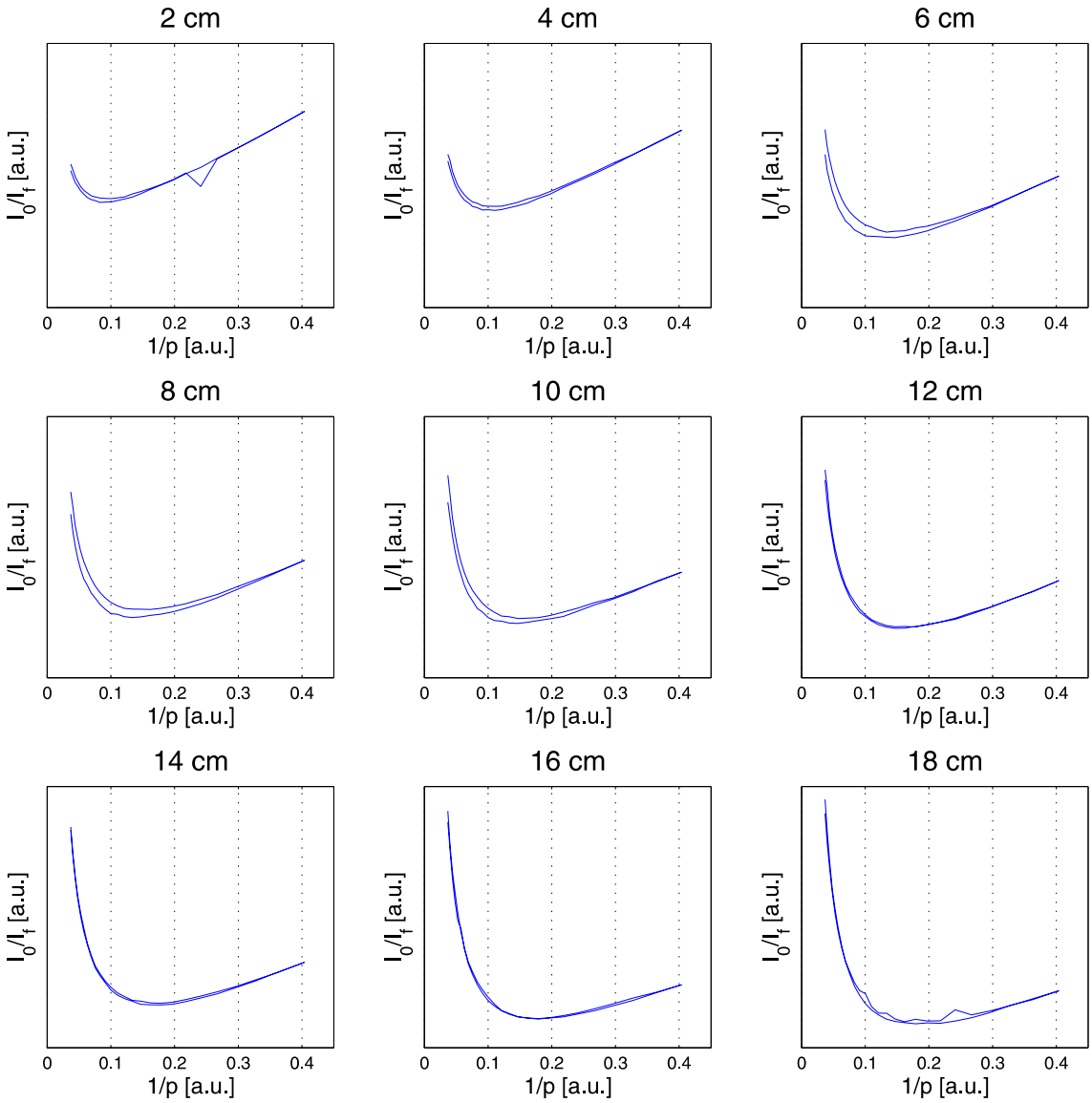
Obr. 33: *Záznam Sternova-Volmerova diagramu kyvety ISI/1.*

6.7.3 Vliv polohy fotonásobiče na tvar Sternova-Volmerova diagramu

Při měření kyvet s nízkou koncentrací nečistot v absorpčním médiu docházelo k zakřivení Sternových-Volmerových diagramů na vysokých teplotách směrem k vyšším hodnotám relativní indukované fluorescence vlivem změny počtu interagujících molekul způsobené Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = c.l.e, \tag{19}$$

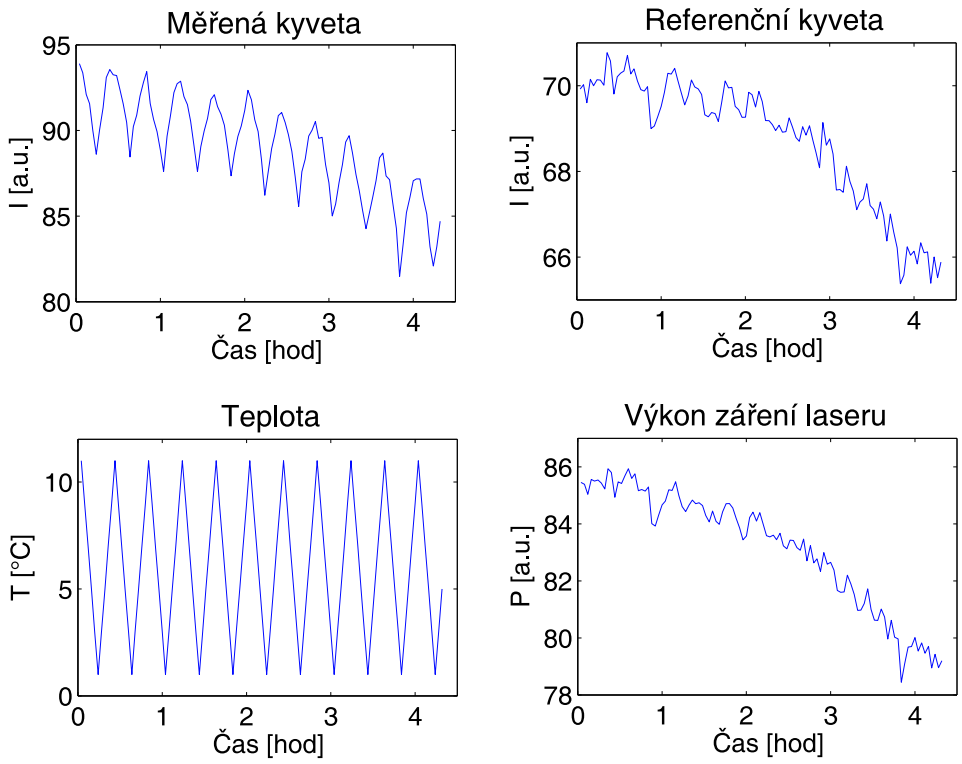
kde A je absorbance, c je molární koncentrace, l značí délku kyvety (tloušťku absorbující vrstvy) a e představuje molární absorpční koeficient, [20]. Vlivem absorpce dochází k poklesu výkonu budicího svazku v závislosti se vzdáleností od vstupního okénka kyvety a tím i ke změně počtu molekul interagujících s budicím zářením. Tento jev byl pozorován i v [23]. Bod zlomu křivky závisí na vzdálenosti umístění fotonásobiče od vstupního okénka kyvety. Změřené průběhy Sternových-Volmerových diagramů na 500 mm dlouhé kyvetě pro devět různých vzdáleností (2 až 18 cm, krok 2 cm) od vstupního okna kyvety jsou na obr. 34. Je zřejmé, že se zvětšující se vzdáleností fotonásobiče od vstupního okénka se snižuje tlak jodových par, při kterém se začíná tento efekt projevovat. Z důvodu získání co nejdelšího lineárního úseku Sternova-Volmerova diagramu je tedy žádoucí, aby byl fotonásobič umístěn co možná nejblíže vstupnímu okénku kyvety. Tento požadavek je však v rozporu s rostoucí úrovní rozptýleného světla šířícího se od tohoto okénka.



Obr. 34: *Vliv vzdálenosti fotonásobiče od vstupního okénka kyvety na tvar S-V diagramu.*

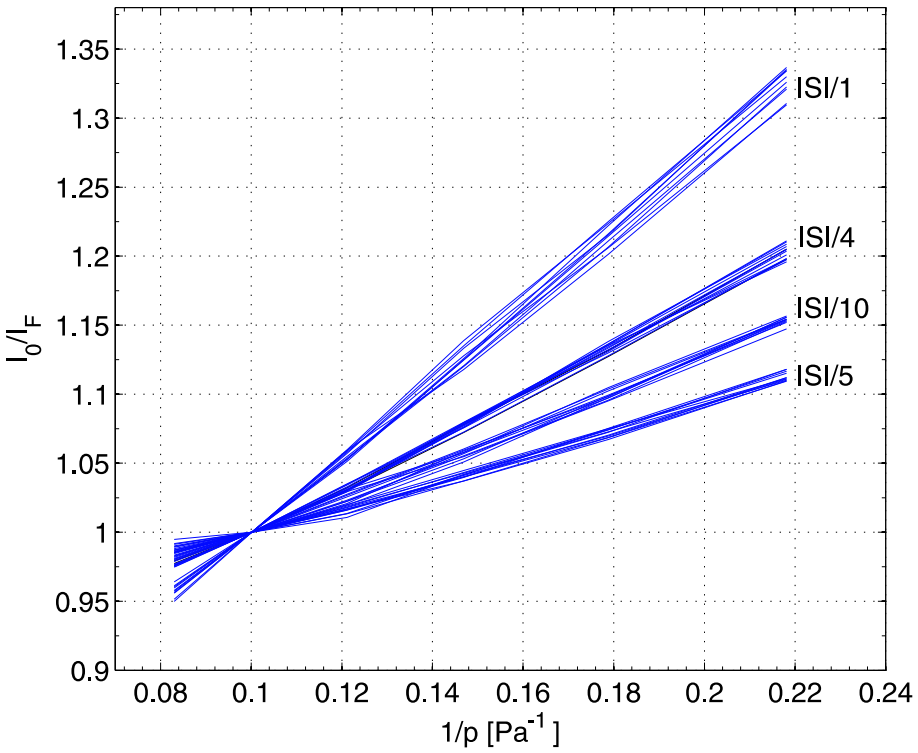
6.7.4 Vliv referenční kyvety

Doplnění optické měřicí sestavy o větev s referenční kyvetou pro kompenzaci multimodového režimu budicího laseru a rozšíření měření o proces vymrazení kapalným dusíkem LN_2 k zjištění úrovně rozptýleného světla mělo výrazný přínos ke zlepšení reprodukovatelnosti celé metody. Na takto upravené experimentální aparatuře jsem změřil Sternovy-Volmerovy diagramy čtyř krátkých jodových kyvet určených pro He-Ne-I_2 normály délky. Záznam intenzity fluorescence z měřené a referenční kyvety, průběhu úrovně výkonu záření budicího laseru a změn teploty chladicího článku měřené kyvety na čase je na obr. 35.

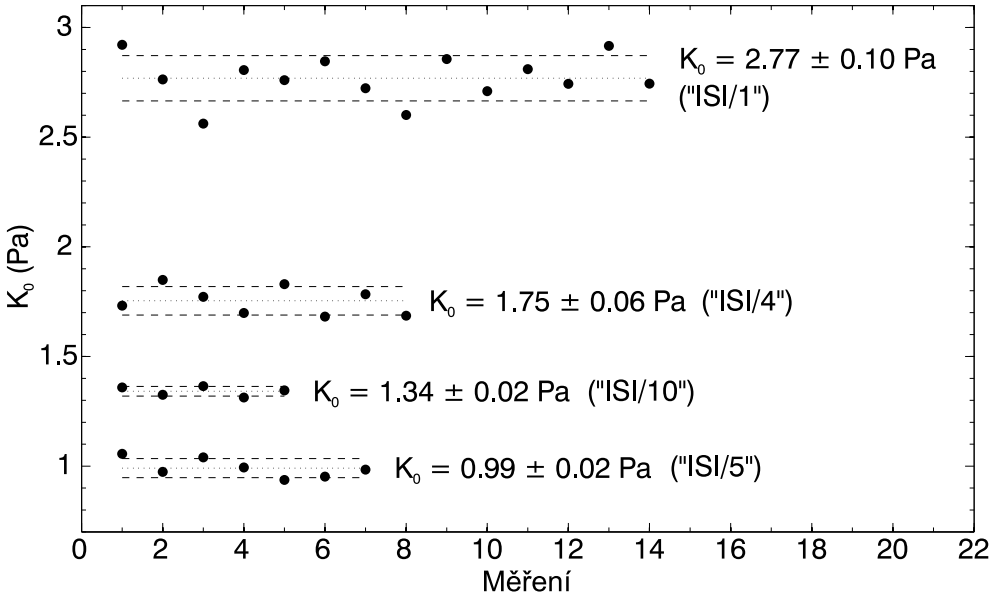


Obr. 35: *Záznam závislosti hodnot fluorescence, výkonu a teploty chladicího článku na čase.*

Výsledné naměřené Sternovy-Volmerovy diagramy a záznam rozptylu hodnot Sternových-Volmerových koeficientů všech čtyř kyvet viz obr. 36 a obr. 37. Nejlepších výsledků dosáhla kyveta ISI/5, K=0,99±0,02 Pa. Ze záznamu rozptylu hodnot naměřených Sternových-Volmerových koeficientů je patrná klesající tendence směrodatných odchylek se snižujícími se koeficienty.



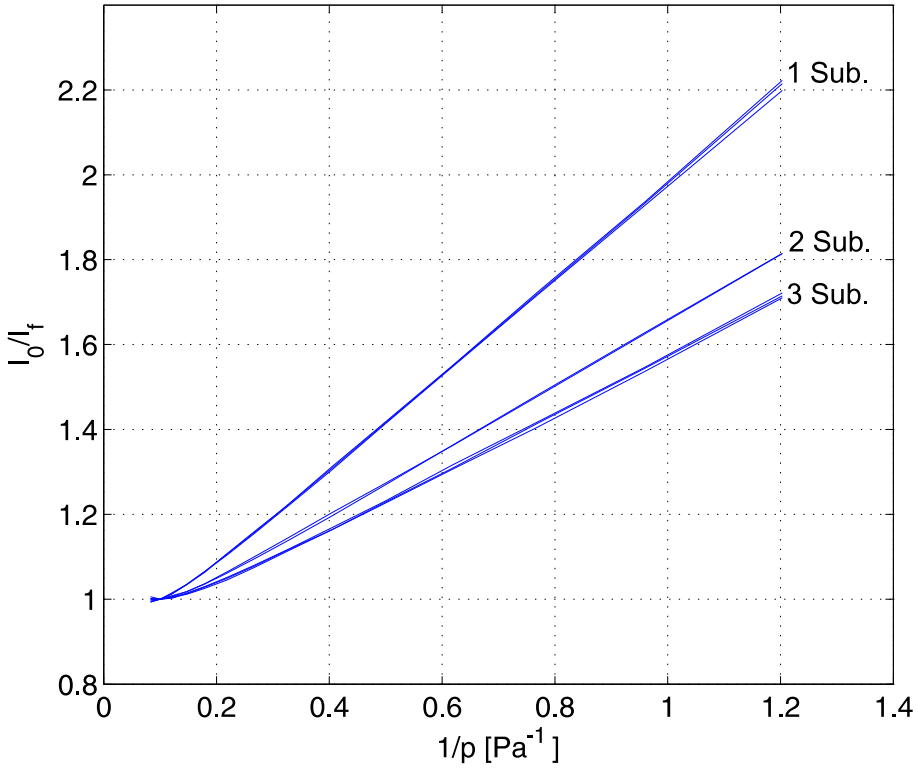
Obr. 36: *Naměřené Sternovy-Volmerovy diagramy pro čtyři krátké kyvety.*



Obr. 37: *Záznam rozptylu hodnot Sternových-Volmerových koeficientů.*

6.7.5 Měření přeplňovatelné kyvety s různou čistotou jodu

K nalezení mezí metody indukované fluorescence a získání doporučení pro oddělení technologie výroby absorpčních kyvet na ÚPT jsem provedl sérii tří měření se speciální přeplňovatelnou kyvetou ISI/R s rozbíjecími ventilky. Měření probíhalo na finální aparatuře se stabilizací optického výkonu laseru pomocí elektrooptického modulátoru. V jednotlivých měřeních obsahovala kyveta absorpční médium o různém počtu čištění jodu přes molekulová síta. Naměřené Sternovy-Volmerovy diagramy viz obr. 38, vypočítané Sternovy-Volmerovy koeficienty viz tab. 1. Z výsledků je patrný rozdíl v naměřených koeficientech a směrodatných odchylkách mezi jednotlivými počty čištění jodu.



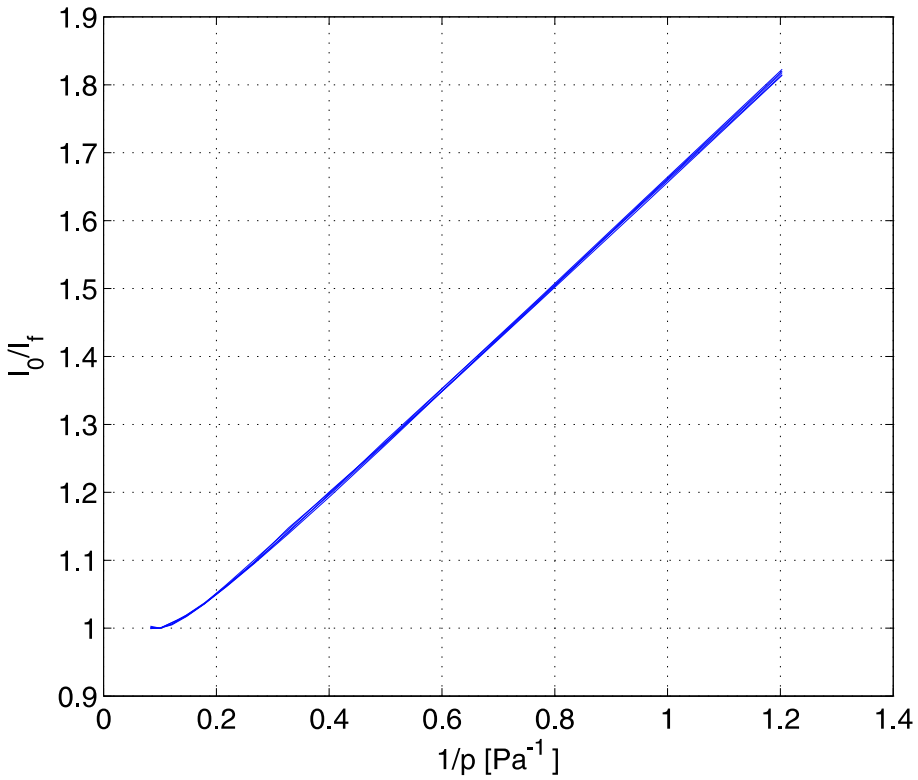
Obr. 38: *Naměřené S-V diagramy kyvety ISI/R pro různý počet čištění jodu.*

Tabulka 1: Sternovy-Volmerovy koeficienty pro různý počet čištění jodu.

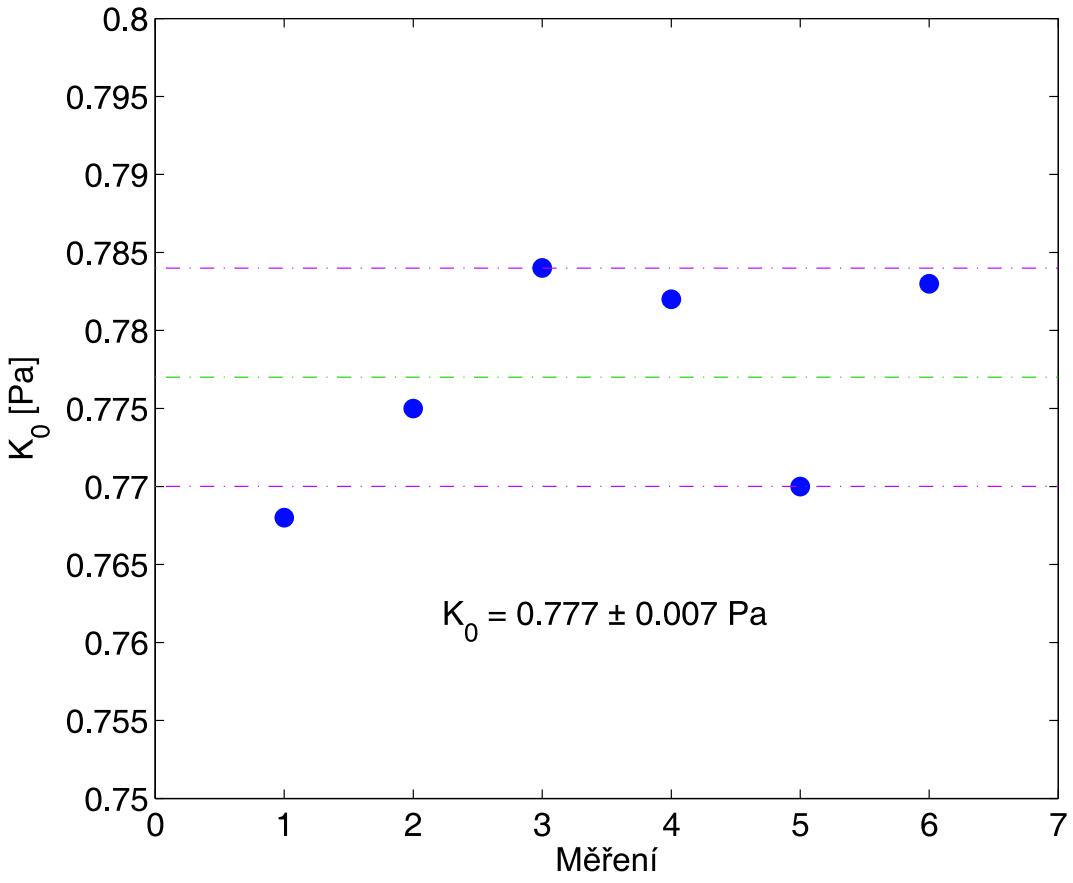
Počet čištění jodu	1	2	3
S-V koeficient [Pa]	1,136 ± 0,014	0,777 ± 0,007	0,697 ± 0,006

6.7.6 Reprodukovatelnost měření na finální aparatuře

Záznam šesti měření Sternových-Volmerových diagramů přeplňovatelné kyvety ISI/R s obsahem dvakrát čištěného absorpčního média měřených v různé dny je na obr. 39, graf naměřených Sternových-Volmerových koeficientů na obr. 40. Výsledný průměrný Sternův-Volmerův koeficient a standardní směrodatná odchylka vypočítaná z jednotlivých Sternových-Volmerových koeficientů je 0,777 ± 0,007 Pa. Doplněním původní měřicí aparatury o kompenzaci multimodového režimu budicího laseru, eliminováním vlivu rozptýleného a odraženého světla a aktivní stabilizací optického výkonu záření jsem dosáhl trojnásobného zlepšení reprodukovatelnosti metody vůči nejlepšímu výsledku měření před zahrnutím kompenzací.



Obr. 39: *Naměřené S-V diagramy kyvety ISI/R (2 čištění).*



Obr. 40: *Naměřené S-V koeficienty, standardní směrodatná odchylka.*

6.8 Shrnutí dosažených výsledků, limity metody

Po prvních experimentech na sestavě pro měření indukované fluorescence se mi podařilo eliminovat všechny nežádoucí vlivy ovlivňující měření, původní experimentální aparaturu jsem doplnil o systém kompenzace multimodového režimu budicího laseru pomocí referenční kyvety a kompenzaci vlivu rozptýleného a odraženého světla, jehož úroveň zjišťuji procesem vymrazování pomocí kapalného dusíku LN_2. Vyvázáním svazku výstupního záření budicího laseru do optického vlákna a umístěním laseru mimo laboratoř jsem eliminoval nežádoucí působení ztrátového tepla budicího laseru na činnost chladicích článků. Přidáním aktivní stabilizace optického výkonu budicího záření jsem dosáhl výrazného zlepšení reprodukovatelnosti metody. Celý experiment probíhá plně automaticky a je řízen počítačem pomocí naprogramovaného softwaru. Na finální verzi aparatury jsem změřil Sternovy-Volmerovy diagramy a koeficienty sady krátkých jodových kyvet pro He-Ne-I_2 normály délky i koeficienty přeplňovatelné kyvety s absorpčním médiem o třech různých koncentracích nečistot.

Naměřené výsledky Sternových-Volmerových koeficientů s hodnotami $K_0 < 1\,\mathrm{Pa}$ ukazují na výbornou čistotu jodu v absorpčních kyvetách vyrobených na ÚPT a dle [23] se blíží teoretickým limitům metody. Vynikající reprodukovatelnost měření poukazuje na účinné vykompenzování všech nežádoucích vlivů a vhodnost použití metody indukované fluorescence pro kvalifikaci jodových absorpčních kyvet.

Hlavním limitem u metody indukované fluorescence je především mechanické řešení měřených kyvet, jež mají spolu s vlastnostmi optických okének kyvet (úhel k optické ose, povrstvení antireflexními vrstvami) značný vliv na úroveň rušivého rozptýleného a odraženého světla. Dalším problémem může být multimodový režim budicího laseru, který musí být kompenzován použitím referenční větve s pomocnou kyvetou.

7 Frekvenční srovnávání stabilizovaných laserů

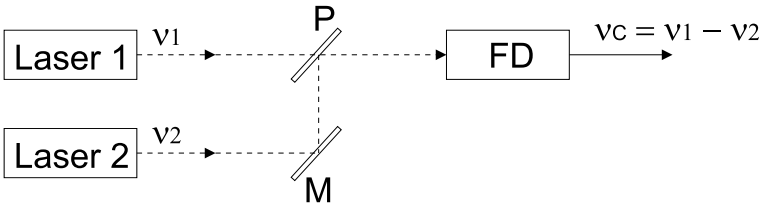
7.1 Teoretický úvod

Měření kmitočtu záznějů patří mezi klasické metody používané ke srovnávání optických frekvencí stabilizovaných laserů v metrologických laboratořích po celém světě. Ikdyž jsou tyto lasery používány jako etalony vlnové délky, je praktičtější a jednodušší porovnávat jejich optický kmitočet. Tato metoda je založená na zjišťování frekvenčního rozdílu dvou signálů měřením tzv. zázněje, tj. signálu, který se vytvoří při směšování těchto porovnávaných signálů na vhodném nelineárním prvku. Tímto nelineárním prvkem může být např. fotodetektor, protože detekovaná intenzita je přímo úměrná druhé mocnině příslušné komplexní amplitudy, viz vzorec 25. Vztah pro fotoproud detektoru je:

$$I_F = \frac{\eta I q}{hf}, \tag{20}$$

kde η je kvantová účinnost, I značí detekovanou intenzitu, q je náboj elektronu a součin hf představuje energii dopadajícího fotonu, viz [5].

Při směšování se ve frekvenčním spektru výsledného signálu objeví i frekvenční složky s kmitočtem rovným rozdílu a součtu kmitočtů směšovaných signálů, viz obr. 41. Tohoto efektu lze využít pro měření kmitočtu výstupního záření laserů, jejichž optické kmitočty se pohybují v řádu THz, protože pokud smísíme dva signály s velmi blízkými kmitočty, nachází se frekvence záznějového signálu v snadno detekovatelné a měřitelné radiofrekvenční oblasti kmitočtového spektra, která zároveň spadá do šířky pásma použitého detektoru, viz např. [13, 31, 32, 43, 52, 53, 56].



Obr. 41: *Zjednodušené schéma měření záznějů (optické směšování). Laser1, Laser2 - lasery s optickými kmitočty ν_1 a ν_2 v řádu stovek THz, M - zrcadlo, P - dělič svazku, FD - fotodetektor s výstupním signálem o kmitočtu ν.*

Tato metoda měření záznějů se dá s úspěchem použít pro hodnocení kvality etalonů optických frekvencí, pomocí kterých se lasery stabilizují. Příměsi a nečistoty v materiálech

využívaných jako etalony optických frekvencí (např. molekulární jod) způsobují frekvenční posuvy výstupního záření stabilizovaných laserů od teoretických hodnot kmitočtů jednotlivých atomových přechodů. Měřením absolutních frekvenčních posuvů tedy můžeme hodnotit obsah nečistot v daném absorpčním médiu, [26, 34].

7.1.1 Matematický popis optického směšování

Optické pole dvou laserových zdrojů můžeme popsat jako:

$$\epsilon_1 = Re[A_1 exp(j2\pi\nu_1 t)] \tag{21}$$

a

$$\epsilon_2 = Re[A_2 exp(j2\pi\nu_2 t)], \tag{22}$$

kde

$$A_1 = |A_1| exp(j\varphi_1) \tag{23}$$

a

$$A_2 = |A_2| exp(j\varphi_2) \tag{24}$$

jsou jejich komplexní amplitudy a ν_1 a ν_2 jejich frekvence. Obě pole jsou směšována pomocí děliče svazku, viz obr. 41. Jsou-li obě dopadající pole přesně rovnoběžné rovinné vlny mající stejnou polarizaci, je výsledné pole dáno jejich součtem, $\epsilon_C = \epsilon_1 + \epsilon_2$.

Pro druhou mocninu součtu pak dostáváme:

$$|A_1 exp(j2\pi\nu_1 t) + A_2 exp(j2\pi\nu_2 t)|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2|A_1||A_2| cos[2\pi(\nu_1 - \nu_2)t + (\varphi_1 - \varphi_2)]. \tag{25}$$

Protože intenzity I_1, I_2 a I_C jsou přímo úměrné druhým mocninám absolutních hodnot odpovídajících komplexních amplitud, platí:

$$I_C = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} cos[2\pi\nu_C + (\varphi_1 - \varphi_2)], \tag{26}$$

kde $\nu_C = \nu_1 - \nu_2$ je rozdílová frekvence.

Optický výkon zaznamenaný fotodetektorem je dán součinem intenzity a plochy detektoru, takže platí:

$$P_C = P_1 + P_2 + 2\sqrt{P_1 P_2} cos[2\pi\nu_C + (\varphi_1 - \varphi_2)], \tag{27}$$

kde P_1 a P_2 jsou optické výkony směšovaných svazků. Třetí člen na pravé straně vztahu 27 se mění v čase s rozdílovou frekvencí ν_C a má fázi $\varphi_1 - \varphi_2$. Mají-li oba směšované svazky téměř shodnou frekvenci, nachází se výsledná rozdílová frekvence ν_C v kmitočtové oblasti měřitelné radiofrekvenčním spektrálním analyzátorem/čítačem.

7.1.2 Metodika hodnocení frekvenčních posuvů

K měření frekvenčních odchylek laserů se v minulosti používalo vzájemné frekvenční srovnávání laserů stabilizovaných na různé hyperjemné komponenty (v rámci dané absorpční čáry), ze záznamů se tvořily srovnávací tabulky a data se průměrovala. Nevýhodou tohoto způsobu je fakt, že se jím zjistí pouze relativní frekvenční posuv dvou laserů vůči sobě, k relevantnímu hodnocení posuvů bylo nutno získat velké množství experimentálních dat, [13, 43, 52, 53, 56].

V dnešní době se ke zjišťování absolutních frekvenčních posuvů stabilizovaných laserů nejčastěji využívá srovnávání s kmitočtem hřebenu optických frekvencí (frekvenčního syntezátoru) stabilizovaným na vhodný etalon, například radiofrekvenční normál (cesiové hodiny). Přesnost kmitočtu takto stabilizovaného frekvenčního syntezátoru je odvozena od přesnosti kmitočtu časového normálu a je o několik řádů lepší, než přesnost a nejistota kmitočtu srovnávaného laseru, [30, 47, 61, 78].

7.1.3 Hodnocení frekvenční stability oscilátorů

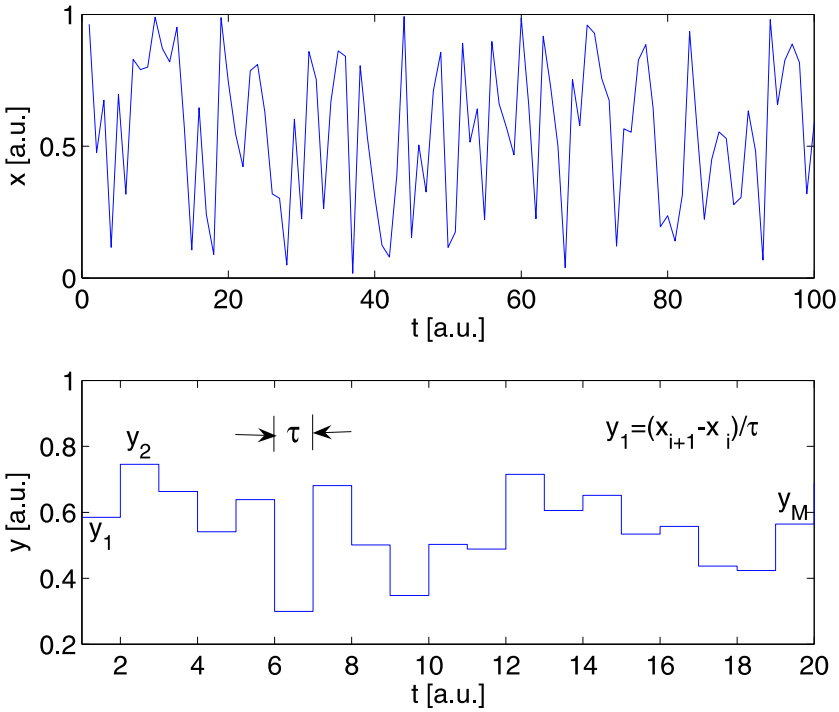
K měření a vyhodnocování stability kmitočtu oscilátorů se dříve používalo zjišťování střední kvadratické odchylky frekvence od střední hodnoty:

$$\sigma_{STDDEVy}(\tau) = \sqrt{\frac{1}{M-1}\sum_{i=1}^{M}(y_i - y)^2}, \tag{28}$$

kde M reprezentuje počet časových intervalů τ, y_i značí průměrnou hodnotu za daný časový interval i a y je střední hodnota vypočítaná ze všech naměřených hodnot, [59].

Postupem času však bylo zjištěno, že mezi náhodnými procesy majícími vliv na nestabilitu oscilátorů jsou takové, pro které střední kvadratická odchylka s přibývajícím

počtem měření nekonverguje ke konečné hodnotě, ale míří k nekonečnu. Proto D. W. Allan upravil vzorec pro střední kvadratickou odchylku takovým způsobem, aby byla vždy zajištěna konvergence, viz [2]. U střední kvadratické odchylky jsou sčítány druhé mocniny rozdílu jednotlivých naměřených hodnot od střední hodnoty, při výpočtu Allanovy variace se využívá součtu druhých mocnin rozdílů po sobě následujících hodnot. Měření je prováděno v řadě bez časových prodlev.



Obr. 42: *K vysvětlení výpočtu Allanových variací.*

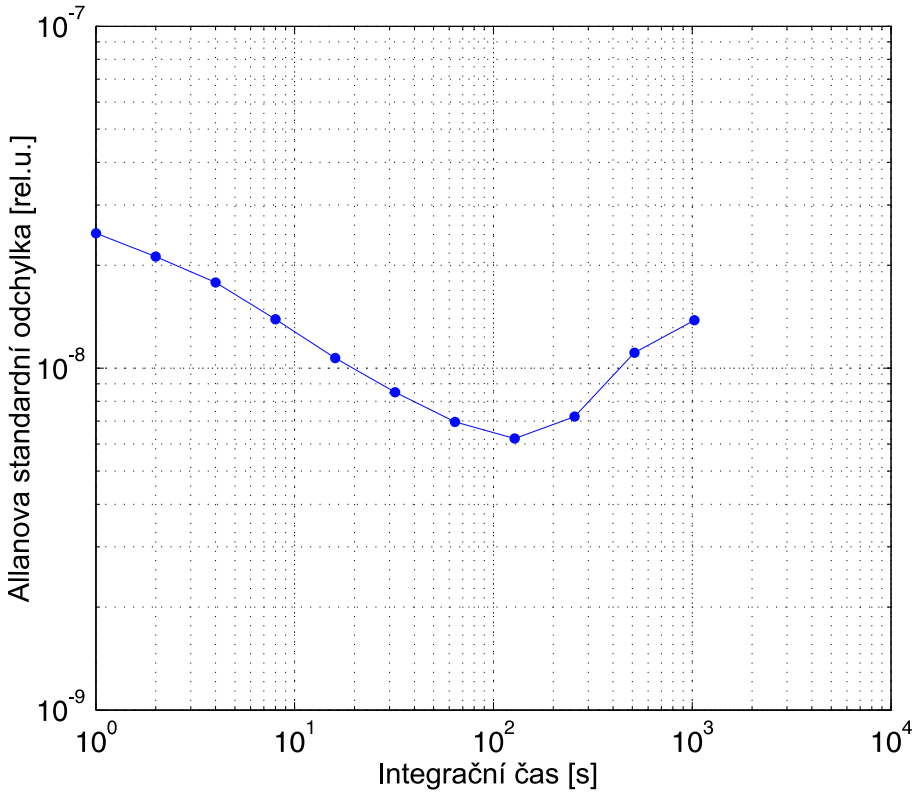
Na obr. 42 je zobrazen časový průběh sledované veličiny (např. kmitočtu) *x(t)*. Pro M časových intervalů o délce τ je pak počítána průměrná hodnot y_i. Proměnná y je průměrná hodnota celé množiny naměřených hodnot. Allanova odchylka $\sigma_{y(\tau)}$ je druhá odmocnina z Allanovy variace:

$$\sigma_y(\tau) = \sqrt{\left\langle \frac{1}{2} \left(y(t+\tau) - y(t)\right)^2 \right\rangle}, \tag{29}$$

kde závorky $\langle\rangle$ reprezentují nekonečný časový interval. Pro praktické využití Allanových odchylek s konečným počtem zpracovávaných hodnot se používá vztah:

$$\sigma_y(\tau) = \sqrt{\frac{1}{2(M-1)} \sum_{i=1}^{M-1} (y_{i+1} - y_i)^2} \tag{30}$$

Hodnota minimální odchylky $\sigma_y(\tau)_{min}$ a velikost časového okna τ zcela popisují stabilitu daného oscilátoru. Časové okno při minimální odchylce koresponduje s časovým intervalem odpovídajícím nejlepší stabilitě měřeného zdroje (reprezentuje časový interval, ve kterém lze obdržet minimální frekvenční fluktuace). Hodnoty Allanových odchylek popisují velikost odchylek od průměrné hodnoty. Typický průběh Allanových standardních odchylek pro krystalový oscilátor je na obr. 43, [72].



Obr. 43: *Typický průběh Allanových odchylek krystalového oscilátoru.*

Výhodou Allanovy variace je, že na rozdíl od použití standardní směrodatné odchylky konverguje pro většinu běžně se vyskytujících druhů šumu ke konečné hodnotě, [15,16,75]. Výpočet Allanových variací (odchylek) je standardně používaným prostředkem pro hodnocení frekvenční stability oscilátorů přijatým mezinárodní organizací IEEE (The Institute of Electrical and Electronics Engineers), [2, 33, 37, 59, 60, 72].

7.2 Optická sestava

Původní myšlenkou bylo využít k frekvenčnímu srovnávání stabilizované He-Ne lasery na vlnové délce $\lambda = 633\,\mathrm{nm}$, s nimiž jsou na ÚPT bohaté zkušenosti pocházející především z vývoje He-Ne-I_2 normálů délky. Oddělení koherenční optiky několik těchto laserů vlastní, odpadl by tak jejich nákup či konstrukce. Nevýhodou použití He-Ne laserů pro frekvenční srovnávání je nízká úroveň absorpce záření jodem na vlnové délce 633 nm, která má negativní vliv na dosažitelnou frekvenční stabilitu a poměrně velký šum laseru. K získání dostatečně silného signálu ke stabilizaci He-Ne laseru na hyperjemné přechody v jodu je proto nutné umístit absorpční kyvetu přímo do rezonátoru vlastního laseru. Z toho ovšem plynou zvýšené nároky na konstrukci a pracné přejustování laseru při každé výměně měřené kyvety. Proto bylo pro možnost umístění kyvety mimo laser navrženo použití speciálního externího rezonátoru, kam by se měřené kyvety vkládaly. Zde by bylo opakovaným průchodem budícího záření přes absorpční médium dosaženo dostatečného zisku signálu nutného pro stabilizaci laseru.

Krátce po začátku řešení práce však byly získány dodatečné finanční prostředky na nákup dvou Nd:YAG laserů se zdvojnásobením frekvence (vlnová délka $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$), které jsou pro danou aplikaci vhodnější. Jod má na vlnové délce 532 nm velmi silné absorpce umožňující umístění měřených kyvet mimo rezonátor v jednoduchém dvouprůchodovém uspořádání. S jodem stabilizovanými Nd:YAG lasery lze proti He-Ne laserům dosáhnout o 1,5 řádu lepší stability kmitočtu (Allanova std. odchylka blízká $10^{-14}/100\,\mathrm{s}$), viz [47].

Hlavní dvě části celé měřicí aparatury tvoří sestava stabilizovaných systémů referenčního a měřicího laseru, jejichž optické kmitočty se porovnávají. Oba systémy jsou umístěny na samostatných základnách a společném optickém stole.

7.2.1 Referenční systém

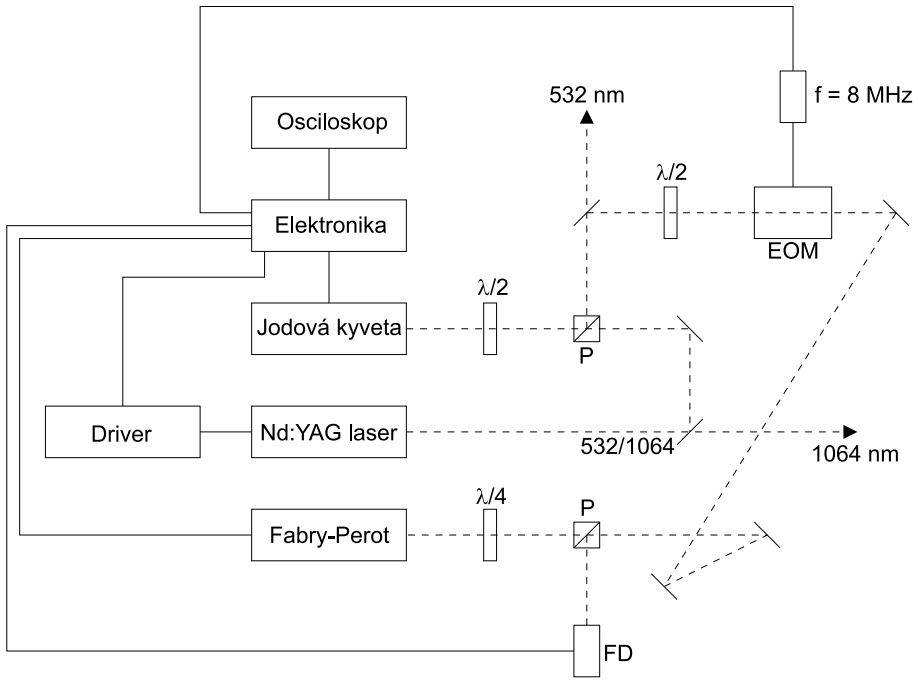
Jako referenci pro měření záznějů jsem použil komerční jodem stabilizovaný laserový systém ILP (Iodine Luminiscent Optical Standard) od firmy TimeBase. Systém tvoří Nd:YAG laser se zdvojnásobením frekvence ($\lambda = 532\,\mathrm{nm}$), pasivní Fabry-Perotův rezonátor pro předstabilizaci tohoto laseru pomocí FM spektroskopie metodou Pound-Drever-Hall, [18] a jednotka s absorpční kyvetou pro stabilizaci laseru na hyperjemné komponenty jodu technikou saturované subdopplerovské spektroskopie s detekcí na 3. harmonické. Jednotka Fabry-Perotova rezonátoru umožňuje evakuaci vnitřního prostoru a napomáhá k větší robustnosti stabilizačního systému vůči akustickým a mechanickým rušivým vlivům. Schéma celého stabilizačního systému je na obr. 44, realizace viz obr. 45.

Záření generované laserem je na polopropustném zrcadle rozděleno na spektrální složky 532 a 1064 nm. Viditelné záření se na děliči svazku 50/50 rozdělí na svazek sloužící ke stabilizaci pomocí jodové kyvety a svazek pro předstabilizaci s využitím Fabry-Perotova rezonátoru.

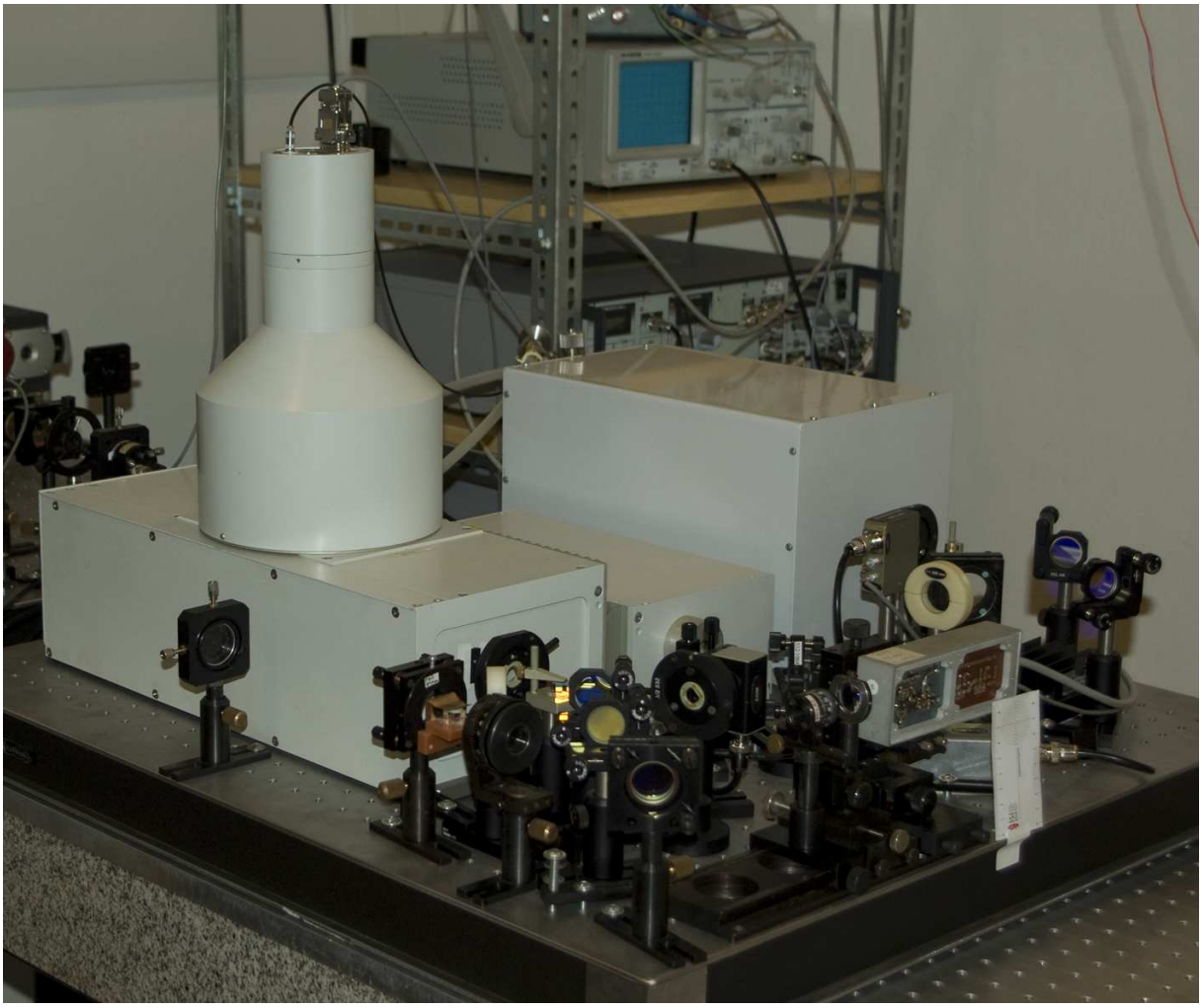
V optické dráze k rezonátoru je zařazen elektrooptický modulátor sloužící k fázové modulaci svazku kmitočtem 8 MHz pro Pound-Drever-Hall techniku stabilizace. Jodová kyveta využívající ke stabilizaci modulaci Fabry-Perotova rezonátoru pomocným signálem a následnou detekci na 3. harmonické je umístěna v neprůhledném krytu, úroveň fluorescence je snímána fotonásobičem.

Stabilizace laseru probíhá v několika krocích. Na stínítku za rezonátorem lze pozorovat modovou strukturu svazku v rezonátoru, která se přelaďováním kmitočtu laserového záření změnou napětí na piezoelementu umístěném na jednom ze zrcadel laseru mění. Pro předstabilizaci na rezonátor je třeba najít takové nastavení kmitočtu, kdy je v rezonátoru vybuzen základní mod TEM_{00}. V tomto okamžiku je třeba zapnout stabilizační smyčku.

Stabilizace na vybranou hyperjemnou komponentu dané absorpční čáry probíhá pomalým přelaďováním laseru po absorpční čáře a sledováním úrovně absorpce pomocí osciloskopu. Při naladění kmitočtu laseru na hyperjemnou komponentu se zvýší úroveň absorpce, na osciloskopu se objeví pokles napětí a ručně se zapíná stabilizační smyčka.



Obr. 44: *Schéma stabilizačního systému referenčního laseru.*
P - polarizující děliče svazku, FD - fotodetektor, EOM - elektrooptický modulátor.



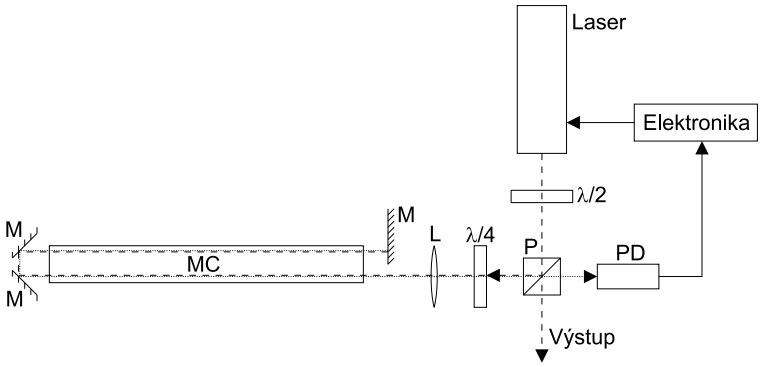
Obr. 45: *Realizace optické sestavy referenčního laseru.*

7.2.2 Měřicí systém

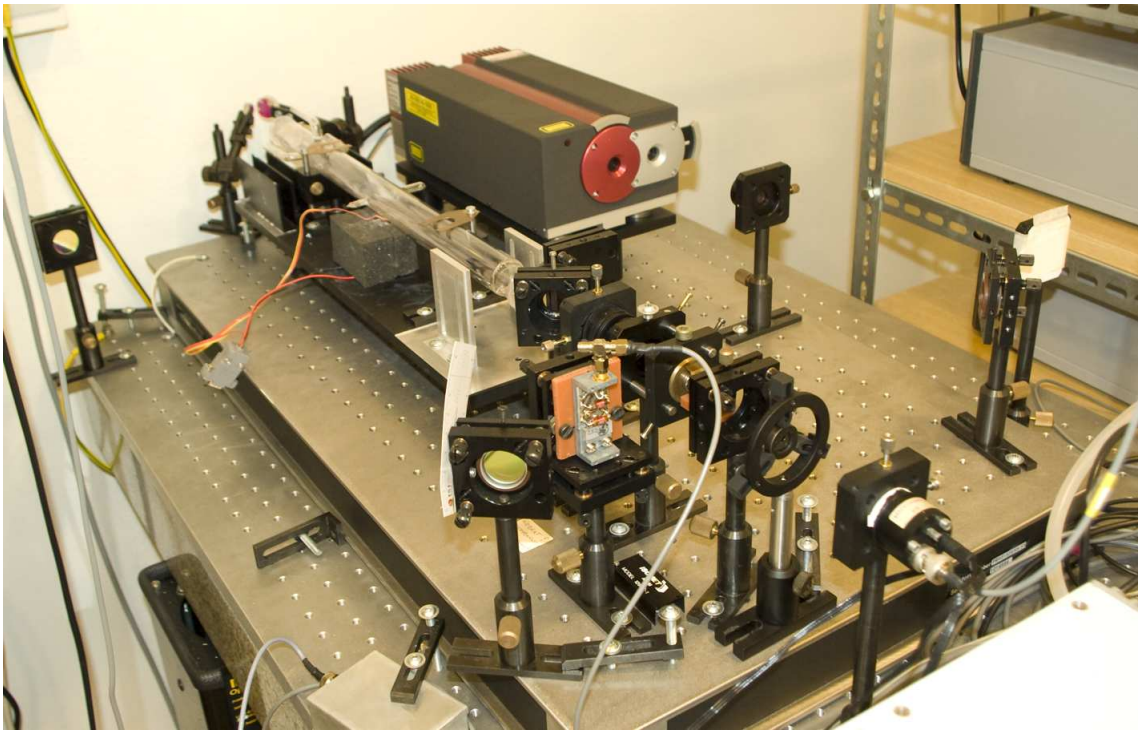
Měřicí systém tvoří jednomodový Nd:YAG laser Prometheus od firmy Innolight, doplněný stabilizačním systémem vlastní konstrukce. Stabilizační systém realizovaný technikou saturované subdopplerovské spektroskopie s detekcí na 3. harmonické jsem navrhl s ohledem na snadnou manipulaci s měřenými kyvetami.

Schéma stabilizačního řetězce je na obr. 46. Laserový svazek prochází přes $\lambda/2$ desku sloužící k nastavení požadované úrovně výkonu vstupujícího do kyvety a rozděluje se na polarizujícím děliči do dvou větví. Prošlý svazek slouží k vlastnímu měření záznějů, odražený svazek míří přes clonu, $\lambda/4$ desku a čočku do absorpční kyvety. Pro zlepšení poměru signál/šum a získání větší úrovně užitečného signálu jsem stabilizační systém navrhl ve čtyřprůchodovém uspořádání. Ohnisko čočky je zvoleno tak, aby se pas svazku nacházel přesně na nejvzdálenějším zrcadle. Tím je zaručeno, že dopředu postupující svazek se přesně překrývá se svazkem zpětným, odraženým od tohoto zrcadla. Zpětný svazek prochází polarizujícím děličem a dopadá na fotodetektor snímající signál potřebný ke stabilizaci.

K hrubému ladění laseru v širokém frekvenčním rozsahu slouží převodník napětí/teplota laserovacího krystalu. Laser dále obsahuje dva piezoelementy s různou citlivostí, mechanicky spojené se zrcadly rezonátoru. Na piezoelement s nižší citlivostí se přivádí sinusový modulační signál, piezoelement s vyšší citlivostí je připojen na výstup VN zesilovače regulátoru stabilizační elektroniky a slouží k udržování požadované frekvence výstupního záření měřicího laseru na konstantní hodnotě. Fotografie realizovaného stabilizovaného systému měřicího laseru je na obr. 47.



Obr. 46: *Schéma stabilizovaného měřicího systému.*
P - polarizující dělič, L - čočka, M - zrcadla, MC - měřená kyveta, PD - fotodetektor.



Obr. 47: *Realizace stabilizovaného měřicího systému.*

7.2.3 Akustooptický modulátor

Při stabilizaci dvou srovnávaných laserů na stejnou hyperjemnou komponentu dané absorpční čáry dochází ke ztrátě informace o polaritě odchylky absolutního posuvu měřeného laseru z důvodu překrývání kmitočtového spektra. Pro určení této polarity se využívá umělé vložení frekvenčního rozdílu mezi oba lasery.

Jednu z možností řešení tohoto problému představuje stabilizace obou laserů na různé hyperjemné komponenty. Nevýhoda tohoto způsobu může být v odlišné úrovni dopplerovsky rozšířeného pozadí na odlišných komponentách, která může spolu s různým tvarem a intenzitou různých hyperjemných čar zanášet do měření chyby.

Jiné řešení tohoto problému spočívá v řazení akustooptického modulátoru určitého kmitočtu do optické dráhy jednoho ze srovnávaných laserů, což má za následek posuv frekvence záření o přesně definovaný kmitočet (obvykle v řádu desítek až stovek MHz). V tomto případě odpadá problém s různou intenzitou dopplerovského pozadí i různým tvarem a intenzitou odlišných hyperjemných komponent. V případě mého měření jsem použil akustooptický modulátor s modulačním kmitočtem oscilátoru 80 MHz vložený do optické dráhy měřicího laseru.

7.2.4 Synchronizace modulačních signálů, finální experimentální sestava

Z důvodu zlepšení poměru signál-šum při čítání záznějového signálu jsem realizoval synchronizaci modulačních signálů obou laserových systémů. V případě, kdy mají laserové svazky modulační signály přesně stejné amplitudy a fáze, mění se kmitočet záření obou laserů synchronně, šířka čáry záznějového signálu se zužuje a zmenšuje se i rozptyl hodnot čítané frekvence zázněje na čítači.

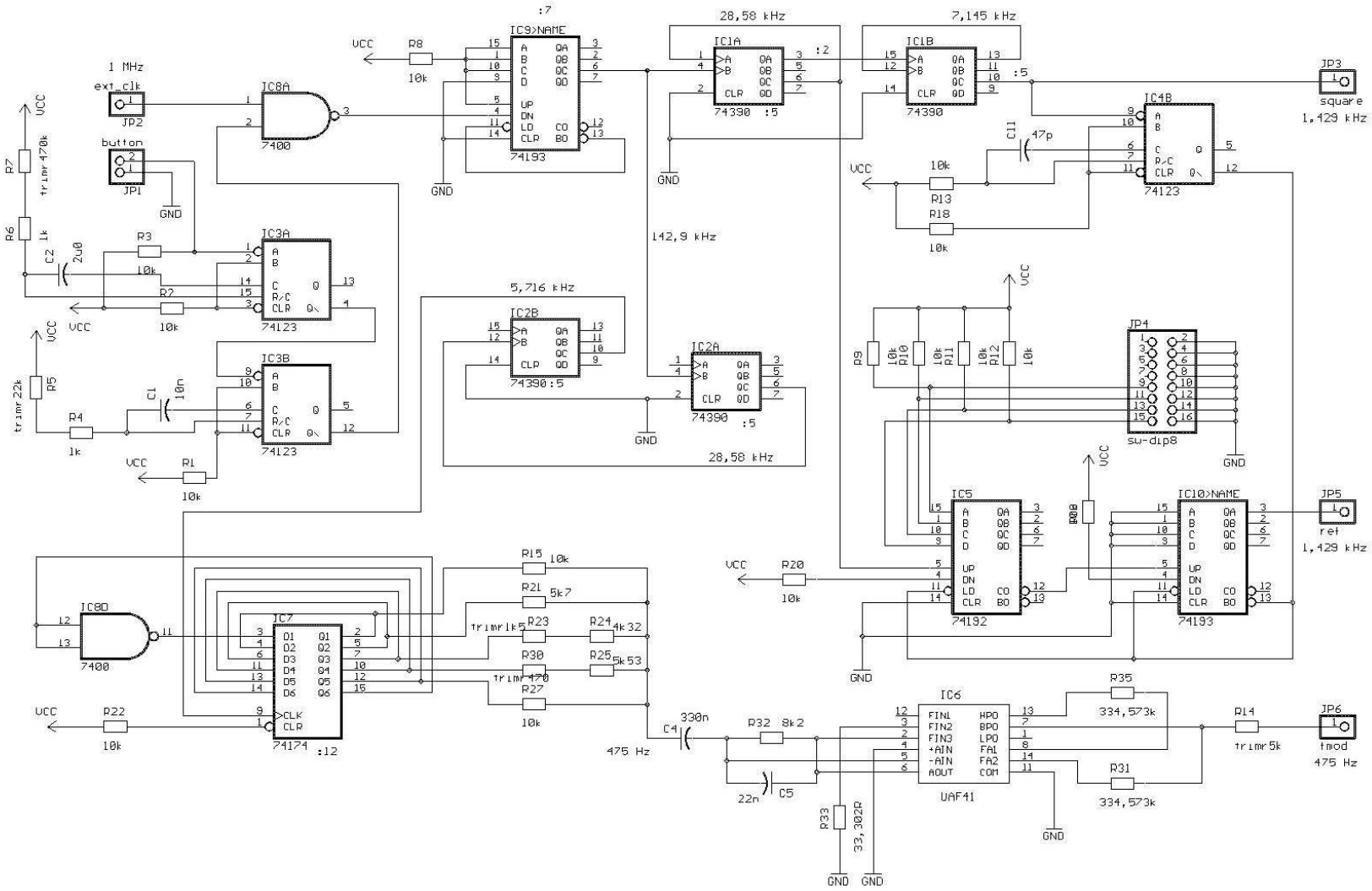
Tuto synchronizaci představovalo vyvedení signálu s kmitočtem krystalového oscilátoru z jednotky systému ILP do generátoru modulačního kmitočtu měřicího laseru, úprava tohoto generátoru, konstrukce regulátoru (posunu) fáze a přepočet a modifikace kmitočtových filtrů na desce vstupního zesilovače.

Analogový generátor modulačního signálu vyvinutý v minulosti na ÚPT bylo nutno kompletně přepracovat. Jádrem starého generátoru byl krystalový oscilátor s kmitočtem $f_0^M = 8\,\mathrm{MHz}$, od kterého se přes soustavu děličů odvozoval kmitočet modulačního signálu laseru $f_{mod}^M = 1,064\,\mathrm{kHz}$ a 3. harmonická tohoto signálu sloužící jako reference pro synchronní detektor s frekvencí $f_{3f}^M = 3,192\,\mathrm{kHz}$. Krystalový oscilátor referenčního laseru pracuje na kmitočtu $f_0^R = 1\,\mathrm{MHz}$ a tento laser používá modulační kmitočet $f_{mod}^R = 475\,\mathrm{Hz}$

s 3. harmonickou $f_{3f}^{R} = 1,427\,\mathrm{kHz}$.

Schéma zapojení modifikovaného generátoru modulačního signálu je na obr. 48. Hodinový signál krystalového oscilátoru referenčního laseru s kmitočtem 1 MHz se přivádí na konektor *ext_clk*, odkud je veden na vstup hradla NAND (IC8A). Druhý vstup tohoto hradla je připojen k bloku zpožďování fáze tvořeným dvěma monostabilními obvody (IC3A, IC3B). Stiskem tlačítka (*button*) dojde k vytvoření pulsu s úrovní L na druhém vstupu hradla, což má za následek trvalou úroveň H na výstupu IC8A. Po tuto dobu čítač IC9 nedetekuje žádné hodinové pulsy a v důsledku toho dojde k fázovému posuvu signálů měřicího laseru vůči modulačnímu signálu laseru referenčního. Velikost posuvu fáze lze měnit změnou časové konstanty obvodu IC3B (regulací potenciometru R5) v rozsahu přibližně 2-30° (platí pro daný modulační kmitočet $f_{mod} = 475\,\mathrm{Hz}$). Monostabilní obvod IC3A slouží k ošetření zákmitů tlačítka *button*.

Při rozpojeném tlačítku neguje hradlo IC8A vstupní hodinový signál *ext_clk* a jeho výstup je veden na soustavu děličů (IC9, IC1, IC2, IC7) k získání kmitočtů 475 a 1427 Hz. Výstup *square* s obdélníkovým signálem 1427 Hz slouží jako pomocný (např. pro synchronizaci osciloskopu), výstup *ref* obsahuje posun fáze mezi referenčním signálem lock-in zesilovače a modulačním signálem laseru (obvody IC5 a IC10). Tímto posunem lze korigovat skupinové zpoždění ve stabilizačním řetězci a velikost tohoto posunu lze měnit změnou stavu přepínačů *sw-dip*. Obvod IC7 slouží jako poslední dělič a s příslušnými rezistory i jako tvarovač modulačního signálu. Tvar tohoto signálu lze regulovat odporovými trimry R23 a R30. Za tvarovačem následuje kmitočtový filtr typu pásmová propust 2. řádu naladěný na daný modulační kmitočet 475 Hz (obvod IC6), [11]. Trimr R14 slouží k regulaci amplitudy výstupního modulačního signálu *fmod*.

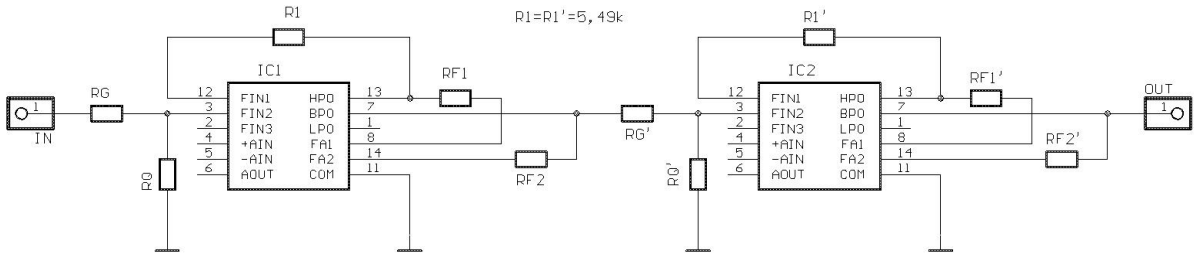


Obr. 48: *Schéma zapojení generátoru modulačního signálu.*

Další modifikaci elektroniky představovalo přeladění kmitočtového filtru vstupního zesilovače na kmitočet třetí harmonické modulačního signálu 1427 Hz. Tato pásmová propust se skládá ze dvou univerzálních aktivních filtrů UAF42 od firmy Burr-Brown. Obvody mají integrovánu převážnou část zapojení, externě se připojují pouze rezistory ovlivňující parametry výsledného filtru. Hodnoty součástek pro požadované parametry filtru (tab. 2) byly vypočítány dle [11]. Schéma zapojení viz obr. 49.

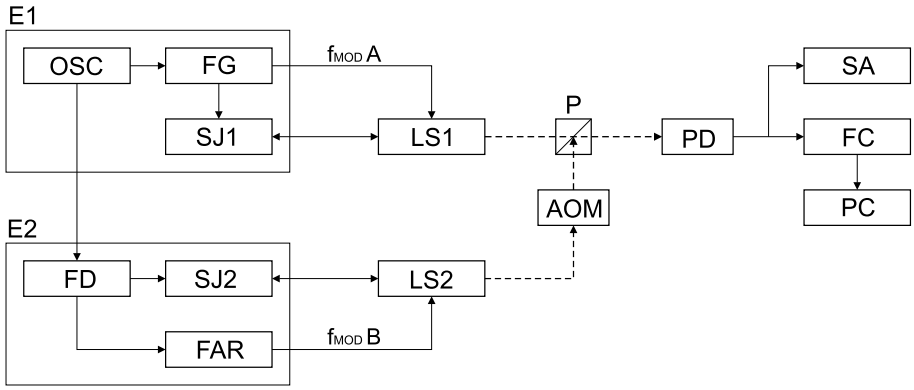
Tabulka 2: Zadané parametry a vypočítané hodnoty součástek filtru.

$f = 1427,49\,\mathrm{Hz}$	$R_{F1} = R_{F2} = 35,175\,\mathrm{k\Omega}$
$f_n = 1$	$R_G = 4,599\,\mathrm{k\Omega}$
$Q = 0,70711$	$R_Q = 63,23\,\Omega$
$Q_{BP} = 150$	$R'_{F1} = R'_{F2} = 35,341\,\mathrm{k\Omega}$
$A_{BP} = 10$	$R'_G = 4,648\,\mathrm{k\Omega}$
Typ rovnic = 2 (B)	$R'_Q = 63,91\,\Omega$



Obr. 49: *Schéma zapojení kmitočtového filtru vstupního zesilovače.*

Finální schéma celkové experimentální sestavy pro měření frekvenčních posuvů je na obr. 50. Zúžení spektrální šířky záznějového signálu se následně dosáhne sledováním zázněje pomocí radiofrekvenčního spektrálního analyzátoru a současnou regulací (posuvem) fáze (a případně) amplitudy modulačního signálu měřicího laseru. Po této úpravě řídící elektroniky došlo k trojnásobnému zúžení šířky čáry z přibližně 1 MHz na 350 kHz.



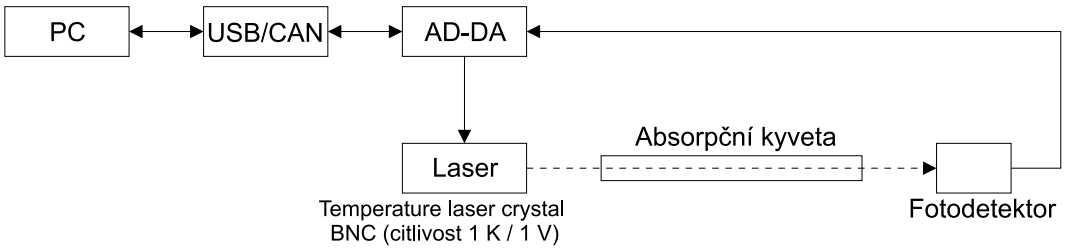
Obr. 50: *Schéma experimentální aparatury pro měření frekvenčních posuvů. E1, E2 - řídící elektroniky, OSC - krystalový oscilátor, SJ1, SJ2 - stabilizační jednotky, FG - generátor modulačního kmitočtu, FD - děliče kmitočtu, FAR - regulátor amplitudy a fáze, LS1, LS2 - laserové systémy, AOM - akustooptický modulátor, P - polarizující dělič, PD - fotodetektor, SA - spektrální analyzátor, FC - frekvenční čítač, PC - řídicí počítač.*

7.3 Řízení experimentu, ovládací software

K řízení měřicího stabilizovaného laserového systému s laserem Prometheus, k ovládání experimentu a vyhodnocení naměřených dat jsem napsal a využil několik programů.

7.3.1 Ladění kmitočtu laseru změnou teploty krystalu

K možnosti přeladění frekvence laserového záření v širším rozsahu vlnových délek jsem naprogramoval skript *ladeni_teplota.vi* pro LabView. Řídicí signál generovaný programem je přes sběrnici CAN veden do D/A karty a dále na vstup teplotního ladění laserovacího krystalu (Temperature Laser Crystal BNC), schéma zapojení viz obr. 51. Změnou úrovně tohoto řídícího signálu se mění teplota krystalu a tím i vlnová délka generovaného záření (citlivost vstupu je 1 K/V, rozsah frekvenčního přeladění přibližně 60 GHz). Detekce úrovně absorpce záření v kyvetě v závislosti na kmitočtu laseru je prováděna zpětnou digitalizací signálu z fotodetektoru.



Obr. 51: *Schéma zapojení pro přelaďování měřicího laseru změnou teploty krystalu.*

7.3.2 Ladění laseru změnou napětí na piezoelementu

K přelaďování kmitočtu výstupního záření měřicího laseru pomocí změny napětí na piezoelementu jsem využil program *jodak.vi* pro LabView, napsaný a využívaný dříve na ÚPT ke stabilizaci He-Ne-I_2 normálů. Kromě možnosti vlastního ladění frekvence záření program obsahuje i ovládací prvky k dálkovému zapnutí/vypnutí stabilizace laseru.

7.3.3 Sběr experimentálních dat

K záznamu experimentálních dat získaných z frekvenčního čítače slouží program *citac.vi*. Program zajišťuje kompletní obsluhu a nastavení čítače přes sběrnici GPIB z LabView,

s periodou 1 s čítá kmitočet záznějového signálu, naměřená data zobrazuje na monitoru a ukládá do souboru k pozdějšímu zpracování pomocí programu na výpočet Allanových standardních odchylek.

7.3.4 Výpočet Allanových odchylek a frekvenčních posuvů

K výpočtu Allanových standardních odchylek a absolutních frekvenčních posuvů měřicího laseru slouží program v Matlabu *allan.m*, volající funkci *avar.m*. Funkce *avar.m*, získaná z internetu [1], počítá ze zadaných dat několik verzí Allanových odchylek, v mém případě využívám Allanovy standardní odchylky. Program *allan.m* počítá převrácené hodnoty dat získaných z frekvenčního čítače (převádí kmitočet na čas), volá funkci *avar.m* (jejím vstupem jsou experimentální data v časové oblasti, výstupem graf Allanových odchylek) a následně z aritmetického průměru naměřených hodnot počítá frekvenční posuv (akustooptický modulátor zvyšuje kmitočet měřicího laseru o 80 MHz, tuto hodnotu je třeba od naměřených dat odečíst).

7.4 Naměřená data

Ke stabilizaci a měření absolutních frekvenčních posuvů jsem využíval hyperjemnou komponentu a_{10} absorpční čáry R(56) 32-0 jodu $^{127}I_2$, která je dle [6, 57, 58] doporučována pro metrologické aplikace. Frekvenční atlas absorpčních čar jodu okolo vlnových délek 532 nm viz např. [4, 35, 77, 80]. Předepsané hodnoty veličin a podmínky měření, [6]:

- $f = 563\ 260\ 223\ 513\,\mathrm{kHz}$, $\lambda = 532\ 245\ 036.104\,\mathrm{fm}$, s relativní standardní nejistotou 8,9.10^{-12} při použití Nd:YAG laseru se zdvojnásobením frekvence, stabilizovaného pomocí jodové kyvety umístěné mimo laser,
- teplota studeného palce: $-15 \pm 1\,^{\circ}\mathrm{C}$
- modulační zdvih, špička-špička: $1 \pm 0,2\,\mathrm{MHz}$ při 3f detekci
- intenzita záření: $17 \pm 11\,\mathrm{mW.cm^{-2}}$

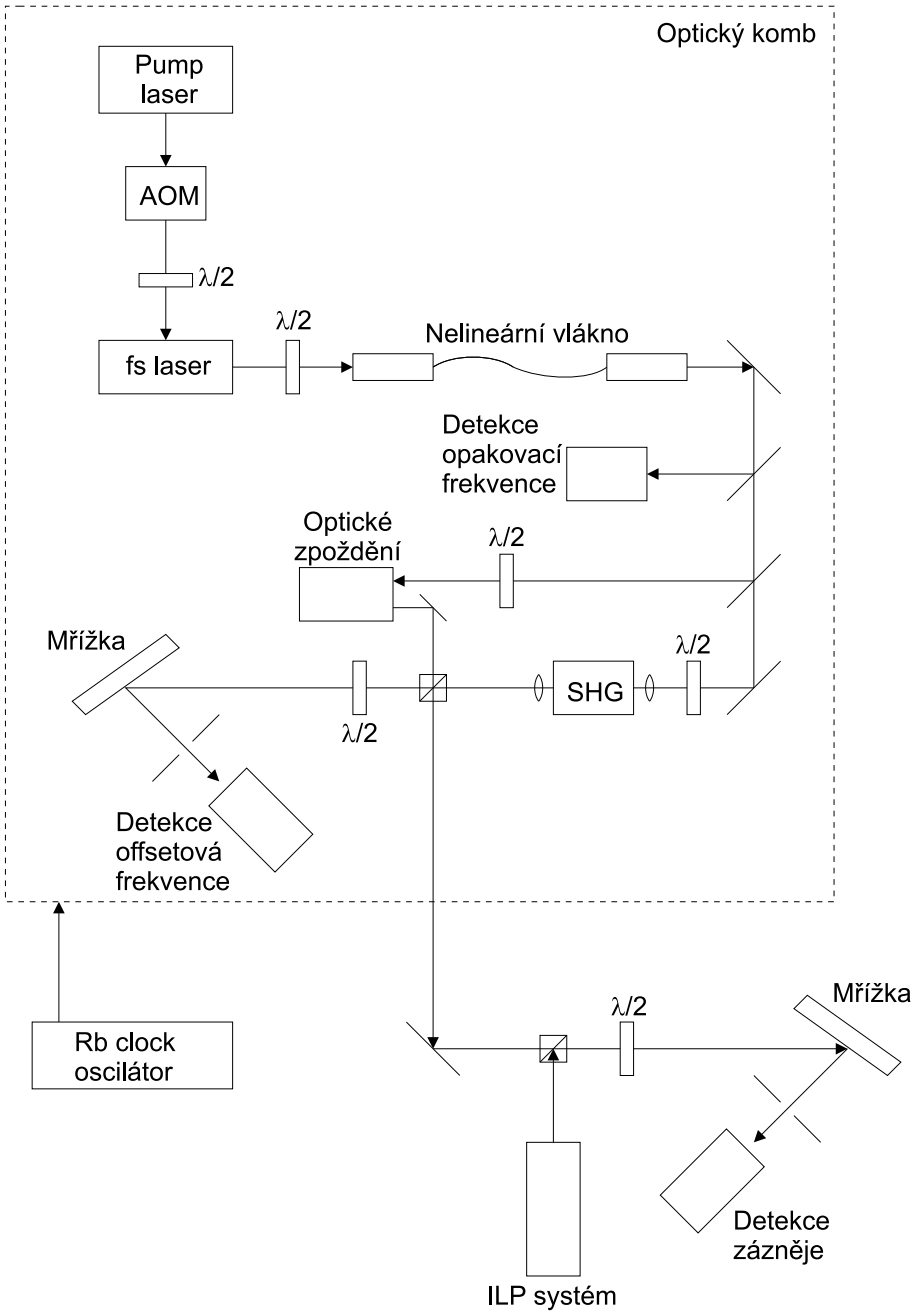
7.4.1 Kalibrace referenčního laserového systému

Pro možnost měření absolutního frekvenčního posuvu laseru stabilizovaného pomocí měřených kyvet bylo nutno zjistit absolutní frekvenční posuv referenčního laserového systému. Tento absolutní frekvenční posuv byl změřen frekvenčním srovnáváním se syntezátorem optických frekvencí v Českém metrologickém institutu v Praze (dále jen ČMI). Opakovací frekvence tohoto frekvenčního syntezátoru byla odvozena od signálu rubidiových hodin synchronizovaných s GPS. Blokové schéma experimentu viz obr. 52.

Během převozu referenčního systému do laboratoří ČMI došlo vlivem manipulace k jeho částečnému rozjustování. Problémem byl značný úbytek výstupního výkonu záření laseru, laser jsem proto dojustoval zpět na maximum výstupního optického výkonu nastavením vnitřního systému zrcadel.

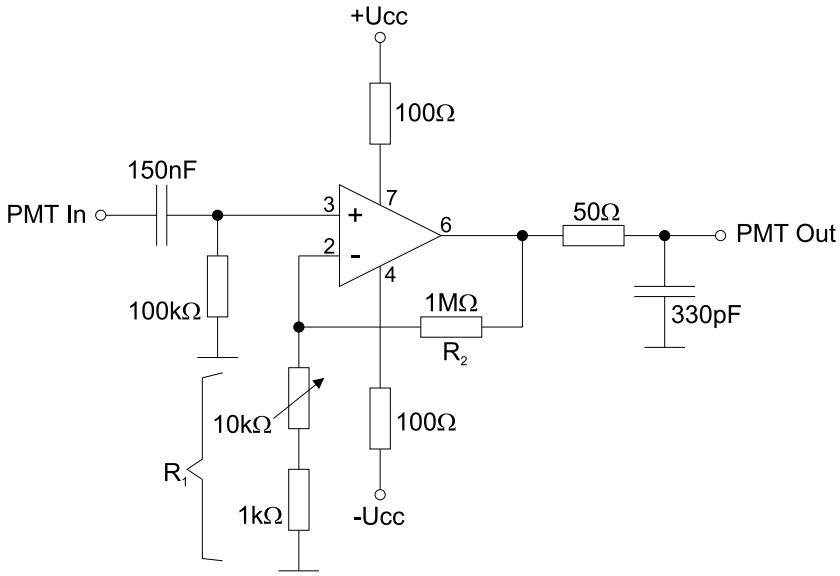
Dále jsem dojustoval část systému s jodovou absorpční kyvetou na optimální průchod a překrytí postupného a zpětného laserového svazku, ke správné funkci a větší robustnosti systému stabilizace přispěla i analýza zapojení a úprava zisku operačního zesilovače ve fotonásobiči detekujícím záření z absorpční kyvety (schéma zapojení viz obr. 53). Pro napěťové zesílení neinvertujícího zapojení OZ platí:

$$A_u = \frac{U_{out}}{U_{in}} = \frac{R_1 + R_2}{R_1} \tag{31}$$



Obr. 52: *Blokové schéma experimentu kalibrace referenčního laserového systému.*

Mezi invertujícím vstupem OZ a zemí byl původně vřazen rezistor s hodnotou odporu 10 kΩ, ten jsem nahradil sériovou kombinací rezistoru 1 kΩ a odporového trimru s hodnotou odporu 10 kΩ. Tato změna má za následek možnost nastavení napěťového zesílení OZ v rozsahu $A_u = 92 \sim 1001$ (původní pevná hodnota $A_u = 101$).



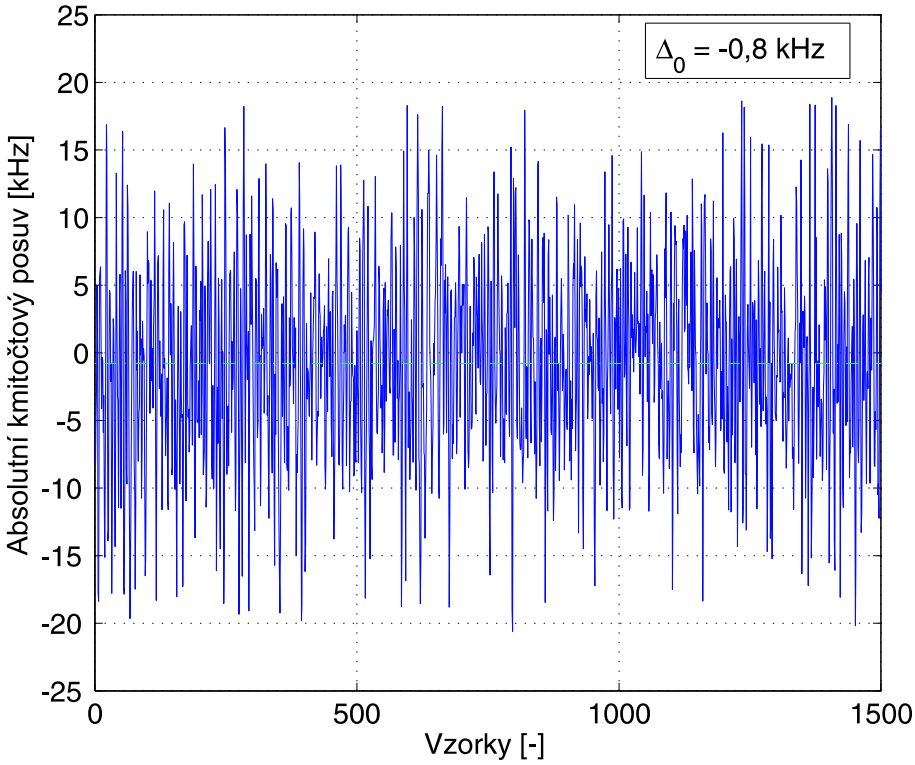
Obr. 53: *Schéma zapojení a úprava zisku zesilovače ve fotonásobiči.*

Při prvním pokusu o změření absolutního frekvenčního posuvu vyšly najevo nedostatky v systému stabilizace referenčního laseru ILP. Analýzou příslušných elektrických schémat bylo zjištěno nevhodně zvolené zapojení části lock-in zesilovače, které způsobovalo fluktuace zisku a vznik náhodných offsetů napětí příslušných operačních zesilovačů. To mělo za následek chybnou funkci stabilizačního řetězce s měnícím se absolutním frekvenčním posuvem záření laseru. K vyřešení tohoto problému přispělo použití obdobného lock-in zesilovače vyvinutého na ÚPT a použitého v elektronice měřicího laseru. Po této úpravě již stabilizační elektronika referenčního systému pracovala bezchybně.

Záznam časového průběhu záznějového signálu referenčního systému se stabilizovaným hřebenem optických frekvencí je na obr. 54, naměřený absolutní frekvenční posuv referenčního systému činil $\Delta_R = -0,8\,\mathrm{kHz}$, podmínky měření viz tab. 3. Výstupní úroveň napětí fotonásobiče za operačním zesilovačem byla pro hyperjemnou komponentu a_{10} absorpční čáry R(56) 32-0 rovna 0,3 V_{p-p}.

Tabulka 3: Podmínky při kalibraci referenčního laseru.

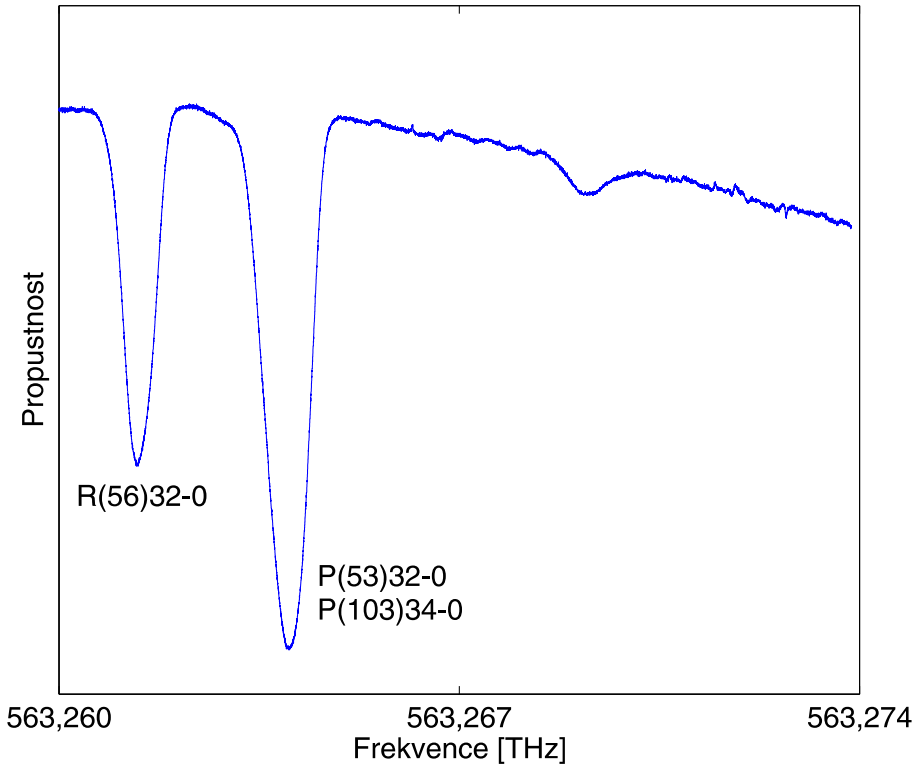
Teplota palce kyvety	-12,6 °C
Úroveň napětí modulačního signálu	0,9 V_{p-p}
Výkon referenčního laseru	26 mW



Obr. 54: *Záznam naměřených hodnot kmitočtu záznějového signálu.*

7.4.2 Absorpční čáry jodu v oblasti vlnových délek 532 nm

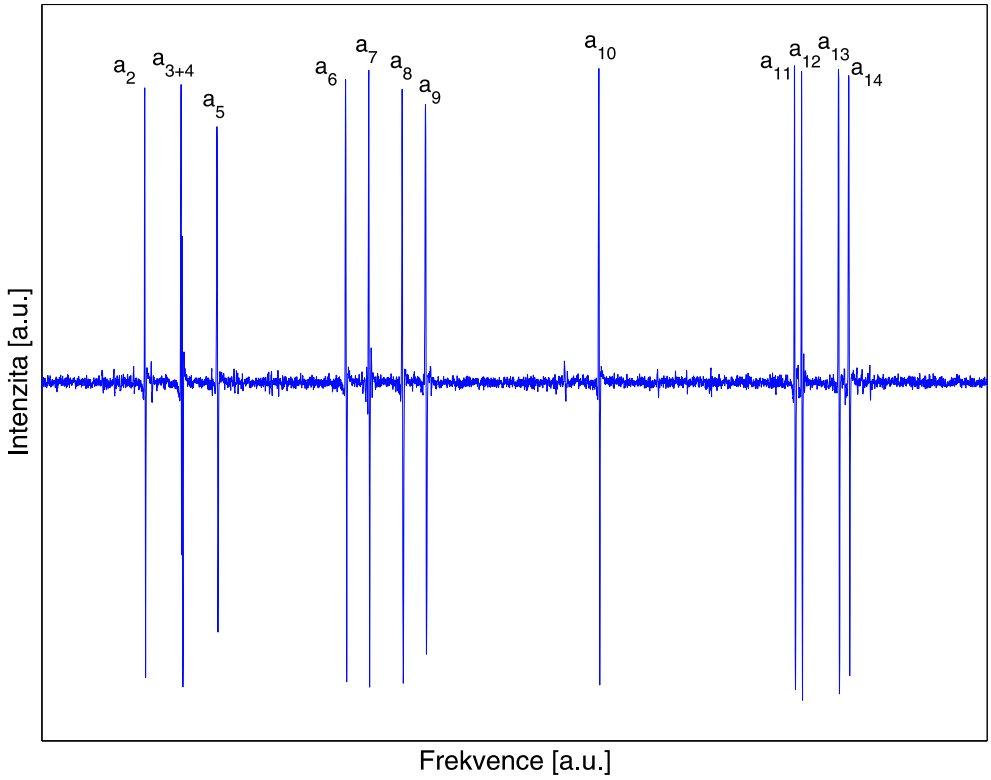
Na měřicí laser může být přiveden signál napětí, jímž lze měnit teplotu krystalu laseru a tím i ladit kmitočet výstupního záření laseru v relativně širokém rozsahů frekvencí, viz kap. 7.3.1. Této regulace jsem využil pro změření tvaru spektra absorpčních čar jodu v oblasti vlnových délek okolo 532,24 nm v kmitočtovém rozsahu přibližně 14 GHz, viz obr. 55. Spektrum bylo získáno lineární absorpcí.



Obr. 55: *Spektrum absorpčních čar jodu v oblasti vlnových délek 532,24 nm.*

7.4.3 Spektrum hyperjemných komponent jodu

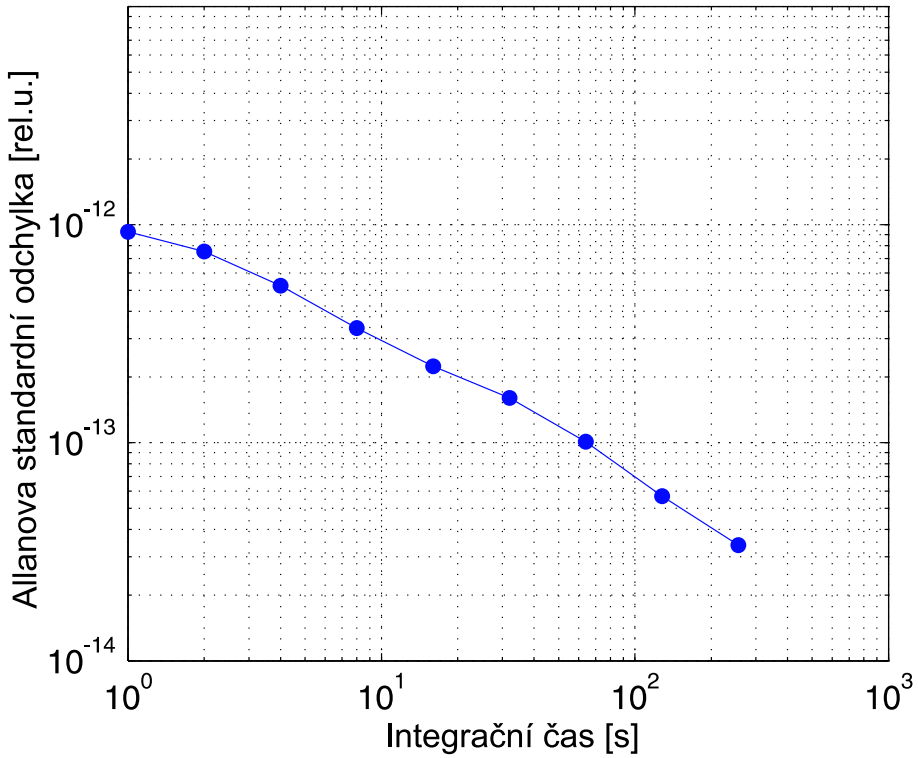
Spektrum hyperjemných komponent jodu absorpční čáry R(56) 32-0 jsem změřil plynulým přeladěním daného kmitočtového rozsahu změnou napětí na jednom z piezoelementů. Na záznamu 3. derivace získaného spektra (viz obr. 56) je patrné, že hyperjemná komponenta a_{10} dané absorpční čáry, doporučovaná institutem BIPM pro metrologické účely, má relativně velkou amplitudu, je snadno identifikovatelná a v jejím blízkém okolí neleží žádné další komponenty, které by mohly negativně ovlivňovat detekci.



Obr. 56: *Hyperjemné spektrum absorpční čáry R(56) 32-0 (3. derivace).*

7.4.4 Ověření kvality stabilizačního řetězce měřicího laseru

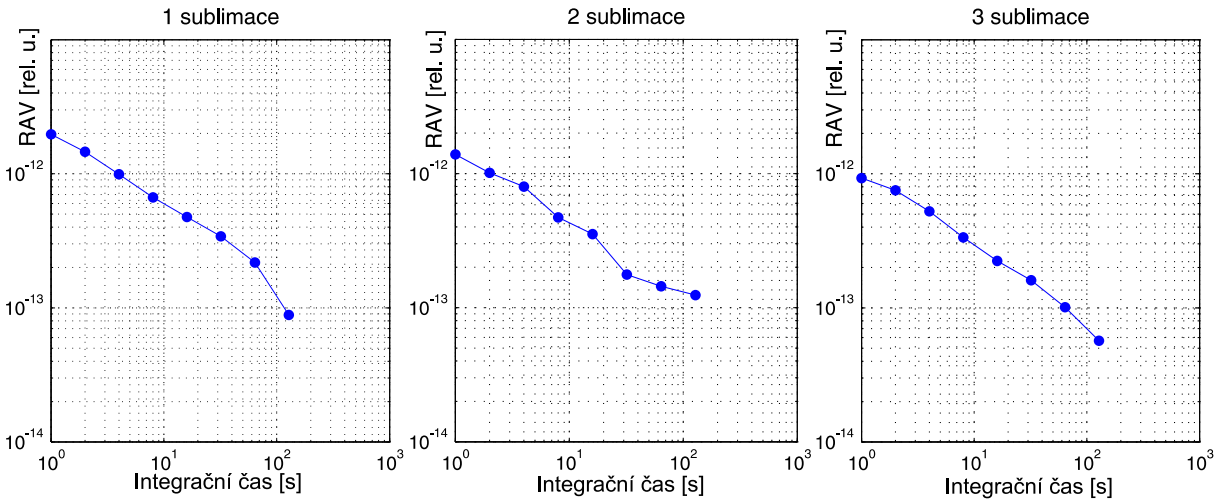
Funkčnost a kvalitu systému stabilizace měřicího laseru jsem ověřil měřením Allanových standardních odchylek záznějového signálu měřicího a referenčního laseru. V měřicím systému jsem ke stabilizaci použil 500 mm dlouhou jodovou kyvetu ISI/R. Záznam Allanových standardních odchylek je na obr. 57, změřený absolutní frekvenční posuv této kyvety je $\Delta_0 = -0,8\,\mathrm{kHz}$. Ze záznamu je patrné, že stabilizační systém pracuje správně a měřený frekvenční posuv není zatížen nežádoucími drifty, protože hodnoty Allanových odchylek směrem k delším integračním časům klesají a tvoří přímku. Na kvalitu stabilizace poukazují i nízké hodnoty změřených odchylek, pro integrační čas 100 s je hodnota Allanovy standardní odchylky rovna $7{,}03.10^{-14}$.



Obr. 57: *Allanovy standardní odchylky kyvety ISI/R.*

7.4.5 Allanovy standardní odchylky a frekvenční posuvy pro různý počet čištění jodu

V dalším měření jsem se zabýval měřením frekvenčních posuvů stabilizovaného laseru s přeplňovatelnou, 500 mm dlouhou kyvetou o třech různých počtech čištění jodu (tzn. třech různých koncentracích nečistot). Záznam Allanových odchylek kyvety ISI/R je na obr. 58, naměřené absolutní frekvenční posuvy a hodnoty Allanových standardních odchylek pro integrační čas 100 s jsou v tab. 4.



Obr. 58: *Allanovy variace pro různý počet čištění jodu.*

Tabulka 4: Naměřené absolutní frekvenční posuvy pro různý počet čištění jodu.

Počet čištění jodu	Absolutní frekvenční posuv	Allan std. odchylka [100 s]
1	-7,0 kHz	1.35^{-13}
2	-0,7 kHz	1.29^{-13}
3	+0,9 kHz	6.98^{-14}

Z naměřených dat vyplývá, že počet čištění jodu má zásadní vliv na obsah nečistot v absorpčním médiu. Při jednom čištění byl naměřený frekvenční posuv $\Delta_1 = -7,0$ kHz, již při dvou je však čistota výrazně lepší - frekvenční posuv $\Delta_2 = -0,7$ kHz. Mezi dvěma a třemi čištěními již není tak značný rozdíl, při třech čištěních jodu byl zjištěn absolutní frekvenční posuv $\Delta_3 = +0,9$ kHz.

7.5 Shrnutí výsledků, limity metody

Podařilo se mi sestavit a otestovat experimentální měřicí aparaturu pro měření frekvenčních posuvů jodem stabilizovaných Nd:YAG laserů se zdvojnásobením frekvence (vlnová délka $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$). Absolutní frekvenční posuv vybraného referenčního laseru (komerční systém ILP) jsem změřil frekvenčním srovnáváním se syntezátorem optických kmitočtů stabilizovaným pomocí signálu GPS v laboratořích ČMI v Praze. Po odstranění chyby ve stabilizační elektronice náhradou části lock-in zesilovače a úpravě zisku stabilizačního řetězce jsem změřil frekvenční posuv $\Delta_0 = -0,8\,\mathrm{kHz}$. Tento referenční systém jsem následně použil k frekvenčnímu srovnávání s měřicím systémem stabilizovaným pomocí zkoumaných jodových absorpčních kyvet. Stabilizační systém měřicího laseru založený na saturované subdopplerovské spektroskopii v molekulárním jodu s detekcí na 3. harmonické je vlastní konstrukce, využívá čtyřprůchodového uspořádání pro zesílení užitečného signálu a je mechanicky uzpůsoben pro snadnou manipulaci s použitou absorpční kyvetou.

Trojnásobného zúžení šířky čáry záznějového signálu jsem dosáhl synchronizací modulačních signálů obou laserových systémů. Počítačově řízený experiment jsem doplnil o software zpracovávající naměřená data algoritmem s výpočtem Allanových standardních odchylek pro hodnocení frekvenční stability použitých laserových systémů. Na závěr jsem změřil absolutní frekvenční posuvy měřicího systému a Allanovy odchylky záznějového signálu pro tři různé koncentrace nečistot v absorpčním médiu.

Zjistil jsem, že jedno čištění jodu při plnění kyvety není dostatečné, naměřený absolutní frekvenční posuv měřicího laseru byl $\Delta_1 = -7,0\,\mathrm{kHz}$. Po dvou čištěních jsem dosáhl frekvenčního posuvu výrazně nižšího, $\Delta_2 = -0,7\,\mathrm{kHz}$, což již svědčí o nízké koncentraci nečistot v absorpčním médiu. Mezi dvěma a třemi čištěními nebyl značný rozdíl v naměřeném posuvu kmitočtu, $\Delta_3 = +0,9\,\mathrm{kHz}$, přesto doporučuji při výrobě používat postup plnění se třemi čištěními jodu přes molekulová síta. Je tak zaručeno dostatečné odfiltrování nečistot z jodu. Naměřené Allanovy standardní odchylky blížící se úrovni $10^{-14}/100\,\mathrm{s}$ a absolutní frekvenční posuvy s úrovní pod $1\,\mathrm{kHz}$ svědčí o vynikající čistotě absorpčního média a lasery stabilizované pomocí těchto kyvet zpřísňují kritéria pro jodem stabilizované Nd:YAG laserové normály délky dle doporučení CIPM (relativní stabilita lepší než $8{,}9.10^{-12}$, maximální absolutní frekvenční posuv $\pm 5\,\mathrm{kHz}$). Výsledky srovnání naměřených dat s metodou indukované fluorescence jsou v kap. 8.

Hlavní limity a omezení této metody měření obsahu nečistot v jodu souvisí především

s mechanickým uspořádáním použitých kyvet. Úroveň absorpce záření na hyperjemných komponentách jodu v oblasti vlnových délek 532 nm je relativně nízká, s krátkými kyvetami nelze v běžném dvouprůchodovém uspořádání dosáhnout dostatečné úrovně užitečného signálu nutného ke stabilizaci. Případným řešením tohoto problému by mohlo být použití externího rezonátoru. Další významnou nevýhodou metody frekvenčního srovnávání stabilizovaných laserů je značná složitost celé sestavy, vysoké nároky na udržování obou systémů ve stabilizovaném režimu a nutnost přísného dodržování podmínek měření majících vliv na absolutní posuv použitých laserů (hustoty optického výkonu, napěťové úrovně modulačních signálů, tlaků jodových par aj.). Domnívám se, že zpřesnění výsledků metody by bylo možno dosáhnout použitím stabilizovaného frekvenčního syntezátoru na místě referenčního laseru (odpadají drifty způsobené poklesem optického výkonu z důvodu degradace optických prvků referenčního laseru).

8 Srovnání výsledků obou metod, doporučení

Výsledky a srovnání obou metod ověřování čistoty jodu v absorpčních jodových kyvetách pro frekvenční stabilizaci laserů shrnuje tab. 5. Jsou zde uvedeny Sternovy-Volmerovy koeficienty, absolutní frekvenční posuvy a hodnoty Allanových standardních odchylek pro integrační čas 100 s. K porovnání obou metod jsem použil měření s přeplňovatelnou kyvetou ISI/R a třemi různými koncentracemi nečistot v jodu.

Tabulka 5: Shrnutí a srovnání výsledků obou metod měření čistoty jodu.

Počet čištění	S-V koeficient [Pa]	Abs. frek. posuv [kHz]	Allan. std. odchylka
1	1,136 ± 0,014	-7,0	$1{,}35.10^{-13}/100\,\mathrm{s}$
2	0,777 ± 0,007	-0,7	$1{,}29.10^{-13}/100\,\mathrm{s}$
3	0,697 ± 0,006	+0,9	$6{,}98.10^{-14}/100\,\mathrm{s}$

Z dané tabulky vyplývá, že výsledky spolu dobře korelují, nižším hodnotám Sternových-Volmerových koeficientů odpovídají menší absolutní frekvenční posuvy záření měřicího laseru stabilizovaného pomocí použité kyvety a také nižší hodnoty Allanových standardních odchylek pro stejné integrační časy.

Metoda indukované fluorescence má minimální náročnost na mechanickou stabilitu a relativně jednoduchou experimentální sestavu, při zahrnutí pomocné referenční kyvety je možno použít budicí laser s multimodovým provozem. Jistým omezením může být odražené a rozptýlené světlo, jehož úroveň značně narůstá zvláště při použití velmi krátkých kyvet nebo kyvet s antireflexními vrstvami odlišných vlnových délek než je vlnová délka budicího laseru. Rozptyl je možno změřit procesem vymrazování kapalným dusíkem LN_2 a následně odečíst od naměřených dat. Po zahrnutí všech kompenzací nežádoucích vlivů (multimodový režim, kolísání výkonu laseru, rozptýlené světlo) se mi podařilo výrazně zlepšit reprodukovatelnost metody (téměř třikrát menší standardní směrodatná odchylka proti nejlepšímu měření bez kompenzací).

Výsledky metody frekvenčního srovnávání mají stejnou tendenci jako metoda indukované fluorescence - většímu počtu čištění jodu odpovídají menší absolutní frekvenční posuvy a nižší hodnoty Allanových standardních odchylek. Změna polarity absolutního frekvenčního posuvu u posledního měření (3 čištění) je pravděpodobně způsobena mírným rozjustováním a stárnutím referenčního laserového systému. Po uskutečnění všech tří měření byla zjištěna mírná degradace laserovacího krystalu, která se projevila poklesem výstupního výkonu referenčního laseru. Absolutní hodnota posledního měření pod úrovní

1 kHz však stále vypovídá o výborné čistotě jodu v kyvetě. Značnou nevýhodou této metody je velká komplikovanost experimentální sestavy, náročnost na dodržení mnoha pracovních podmínek při měření a rovněž omezení použitelnosti metody pouze pro dlouhé absorpční kyvety. Průchodem záření krátkou kyvetou nelze dosáhnout dostatečné amplitudy užitečného signálu nutného pro stabilizaci, tento problém by bylo možno odstranit umístěním kyvety do externího rezonátoru, což by ovšem dále zvýšilo složitost celé aparatury.

Velikost Sternova-Volmerova koeficientu i absolutního frekvenčního posuvu u kyvety s jedním čištěním jodu ukazuje na nedostatečné odstranění nečistot a příměsí. Mezi jedním a dvěma čištěními jodu je patrné značné zlepšení čistoty, Sternův-Volmerův koeficient i absolutní frekvenční posuv významně klesá. Pro spolehlivé odstranění maxima nečistot z absorpčního média lze doporučit tři čištění jodu, kdy se proti dvěma čištěním výsledky zlepšily již minimálně a lze tedy říci, že je tento počet čištění dostatečný.

9 Závěr

Během řešení této disertační práce jsem sestavil dvě měřicí aparatury pro zjišťování čistoty jodu v absorpčních jodových kyvetách, aparaturu založenou na indukované fluorescenci a sestavu pro frekvenční srovnávání dvou stabilizovaných Nd:YAG laserů.

U sestavy na měření fluorescence jsem provedl sérii experimentů na souboru čtyř jodových kyvet, které poukázaly na problémy s multimodovým režimem budicího laseru a vlivem rozptýleného a odraženého světla. Tyto nedostatky se mi podařilo odstranit zahrnutím kompenzace s referenční kyvetou a procesu vymrazování kapalným dusíkem. Po přidání aktivní stabilizace výkonu budicího laseru pomocí elektrooptického modulátoru jsem dosáhl trojnásobného zlepšení reprodukovatelnosti metody proti výsledkům naměřených bez kompenzací.

Pro aparaturu na měření frekvenčních posuvů jsem nejprve sestavil část s laserem stabilizovaným pomocí externí kyvety technikou saturované subdopplerovské spektroskopie s detekcí na třetí harmonické, správnou funkci stabilizační smyčky jsem ověřil změřením a výpočtem Allanových standardních odchylek. Následně jsem upravil použitou elektroniku na možnost synchronizace modulačních kmitočtů s referenčním laserem, čímž došlo k trojnásobnému zúžení šířky spektrální čáry záznějového signálu. Absolutní frekvenční posuv referenčního systému byl změřen frekvenčním srovnáváním s optickým syntezátorem stabilizovaným na časový normál v laboratořích Českého metrologického institutu. K oběma měřicím sestavám jsem naprogramoval řídicí a vyhodnocovací software.

Pro porovnání výsledků obou metod jsem provedl sérii měření Sternových-Volmerových koeficientů a absolutních frekvenčních posuvů měřicího laseru se speciální přeplňovatelnou kyvetou pro tři různé koncentrace nečistot v absorpčním médiu. Výsledky těchto měření spolu velmi dobře korelují.

Jako spolehlivý počet čištění jodu při plnění kyvety lze na základě naměřených dat doporučit tři čištění jodu přes molekulová síta, kdy se proti dvěma opakováním čistota zlepší jen minimálně. Pro pozdější ověřování čistoty jodových absorpčních kyvet na ÚPT lze doporučit metodu indukované fluorescence, která má proti sestavě na frekvenční srovnávání menší nároky na mechanickou stabilitu, je jednodušší a je s ní možno měřit kyvety různých mechanických provedení.

Dosažené výsledky metody měření frekvenčních posuvů s Allanovými standardními odchylkami blížícími se hodnotám $10^{-14}/100\,\mathrm{s}$ a absolutními frekvenčními posuvy pod úrovní 1 kHz představují možné zpřesnění předepsaných podmínek k realizaci jodem stabilizo-

vaných Nd:YAG laserových etalonů délky daných doporučením mezinárodní metrologické komise CIPM (nyní relativní stabilita lepší než $8{,}9.10^{-12}$, maximální absolutní frekvenční posuv $\pm 5\,\mathrm{kHz}$), což by mělo zásadní význam pro metrologii délky, a poukazují též na vliv čistoty jodu v absorpčních kyvetách na absolutní přesnost kmitočtu těchto laserových normálů. Výsledky práce ukazují, že metoda indukované fluorescence je schopná kyvety i s takto nízkými absolutními frekvenčními posuvy rozlišit a je tedy vhodná pro ověřování čistoty jodu v absorpčních kyvetách vyráběných na ÚPT.

Hmotový spektrometr zakoupený v samém závěru řešení disertační práce bude v budoucnu použit k měření zbytkových nečistot ve vakuové aparatuře sloužící k plnění kyvet, sestavený stabilizovaný systém měřicího laseru plánuji využít pro experimenty se syntezátorem optických kmitočtů.

Seznam použitých zdrojů

[1] Alamath: Allan Variance Matlab Code. [online], ver. 6. 8. 2007, cit. 7. 12. 2007. URL `http://www.alamath.com/`

[2] Allan, D. W.: Statistics of atomic frequency standards. *Proc. of IEEE*, ročník 54, 1966: s. 221–230.

[3] Andrt, R.: Analytical line shapes for Lorentzian signals broadened modulation. *J.Appl.Phys.*, ročník 36, 1965: s. 2524–2533.

[4] Arie, A.; Byer, R. L.: Laser heterodyne spectroscopy of $^{127}I_2$ hyperfine structure near 532 nm. *J.Opt.Soc.Am. B*, ročník 10, 1993: s. 1990–1997.

[5] Billings, A.: *Optics, Optoelectronics and Photonics*. Brookwale: Prentice Hall, první vydání, 1993.

[6] BIPM: MEP 2003. 2003: str. 14, [online], ver. 10. 10. 2003, cit. 11. 1. 2008. URL `http://www.bipm.org/utils/common/pdf/mep/M-e-P_I2_532.pdf`

[7] Bordé, C. J.; Camy, G.; Decomps, B.; aj.: High precision saturation spectroscopy of $^{127}I_2$ with argon lasers at 5145 Å and 5017 Å: I - Main resonances. *J.Phys.France*, ročník 42, 1981: s. 1393–1411.

[8] Brandt, U.: Ein iodstabilisiertes He-Ne-Laser-Wellenlängennormal grüner Strahlung. Technical report, PTB-Bericht, Braunschweigh, 1991.

[9] Broyer, M.: *Effect Hanle et résosnances en lumiére modulée de la molécule I2*. Phd thesis, 1973.

[10] Broyer, M.; Lehmann, J. C.; Vigué, J.: *J.Phys.(Paris)*, ročník 36, 1975: s. 235–241.

[11] Burr-Brown: *Integrated-circuits-data-book-vol33*. Burr-Brown Corporation, Tucson.

[12] Capelle, G. A.; Broida, H. P.: *J.Chem.Phys.*, ročník 58, 1973: s. 4212–4222.

[13] Chartier, J. M.; Robertsson, L.; Sommer, M.; aj.: International comparison of iodine-stabilized helium-neon lasers at lambda=633 nm involving 7 laboratories. *Metrologia*, ročník 28, 1991: s. 19–25.

[14] CIPM: Rapport du directeur sur l'activite et la gestion du Bureau International Des Poids et Mesures. Proc.verb., CIPM, 1982.

[15] Connor, F. R.: *Noise*. Edward Arnold, London, 1982.

[16] Davies, E. R.: *Electronics, Noise and Signal Recovery*. Academic Press, London, 1993.

[17] Demtröder, W.: *Laser spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, druhé vydání, 1996, ISBN 3-540-57171-X.

[18] Drever, R. W. P.; Hall, J. L.; Kowalski, F. V.; aj.: Laser phase and frequency stabilization using an optical-resonator. *Applied Physics B*, ročník 31, 1983: s. 97–105.

[19] Fanderlik, I.: *Křemenné sklo a jeho využití v praxi*. SNTL, 1985.

[20] Fischer, P.: Lambert-Beer Law. 2007, [online], ver. 5. 12. 2007, cit. 5. 12. 2007. URL `http://www.optek.com/Lambert_Beer_Law.asp`

[21] Flory, G.; Broyer, M.; Vigué, J.; aj.: Perturbation de l'iode moléculaire en phase vapeur par la présence de gaz étrangers-Conséquences pour la stabilisation du laser He-Ne. *Rev. de Phys. Appl.*, ročník 12, 1977: s. 901–904.

[22] Fredin-Picard, S.: On the hyperfine structure of iodine. Technical report, BIPM, 1989.

[23] Fredin-Picard, S.: A Study of Contamination in $^{127}I_2$ Cells Using Laser-Induced Fluorescence. *Metrologia*, ročník 26, 1989: s. 235–244.

[24] Fredin-Picard, S.: Sur la molécule diatomique. Technical report, BIPM, 1990.

[25] Garaj, J.; Bustin, D.; Hladký, Z.: *Analytická chémia*. Alfa, 1987.

[26] Gill, P.; Thompson, R. C.: The preparation and analysis of iodine cells. *Metrologia*, ročník 23, 1986: s. 161–166.

[27] Gillespie, L. J.; Fraser, L. A. D.: The normal vapor pressure of crystalline iodine. *J.Am.Chem.Soc.*, ročník 58, 1936: s. 2260–2263.

[28] Herzberg, G.: *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*. D. van Nostrand Company, 1950.

[29] Hitz, B.; Ewing, J. J.; Hecht, J.: *Introduction to laser technology.* New York: IEEE Press, třetí vydání, 2001, ISBN 0-7803-5373-0.

[30] Holzwarth, R.; et al.: Absolute frequency measurement of iodine lines with a femtosecond optical synthesizer. *Appl. Phys. B*, ročník 73, 2001: s. 269–271.

[31] Hong, F.-L.; Ishikawa, J.; Onae, A.; aj.: Rotation dependence of the excited-state electric quadrupole hyperfine interaction by high-resolution laser spectroscopy of $^{127}I_2$. *J.Opt.Soc.Am. B*, ročník 18, 2001: s. 1416–1422.

[32] Hong, F.-L.; Ishikawa, J.; Onae, A.; aj.: Vibration dependence of the tensor spin-spin and scalar spin-spin hyperfine interactions by precision measurements of hyperfine structures of $^{127}I_2$ near 532 nm. *J.Opt.Soc.Am. B*, ročník 19, 2002: s. 946–953.

[33] Howe, D. A.; Allan, D. W.; Barnes, J. A.: Properties of oscillator signals and measurement methods. [online], ver. 3. 12. 2008, cit. 3. 12. 2008.
URL `http://tf.nist.gov/phase/Properties/main.htm`

[34] Howick, E.; Brown, N.; Chartier, J. M.: International comparison of iodine cells for laser length standards. *Metrologia*, ročník 33, 1996: s. 173–175.

[35] Jungner, P. A.; Swartz, S. D.; Eickhoff, M.; aj.: Absolute frequency of the molecular iodine transitions R(56)32-0 near 532 nm. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, ročník 44, 1995: s. 151–154.

[36] Kuhn, H. G.: *Atomic spectra.* London: Longmans, Green and Co Ltd, 1962.

[37] Kunze, S.; Wolf, S.; Rempe, G.: Measurement of fast frequency fluctuations: allan variance of a grating-stabilized diode laser. *Optics Communications*, ročník 128, 1996: s. 269–274.

[38] Lazar, J.: *Detection techniques in saturated absorption spectroscopy and their employment in laser frequency stabilization.* Phd thesis, FEI VUT Brno, Brno, 1996.

[39] Lazar, J.; Číp, O.: Electronics for He-Ne-I2 stabilized laser with digital control. *Rev.Sci.Instrum.*, ročník 67, 1997: s. 3660–3665.

[40] Lazar, J.; Číp, O.; Jedlička, P.: Tunable extended-cavity diode laser stabilized on iodine at $\lambda = 633$ nm. *Applied Optics*, ročník 39, 2000: s. 3085–3088.

[41] Majer, J.: *Analytická chémia.* Osveta, 1989.

[42] Marx, B. R.; Rowley, W. R. C.: NPL Report MOM51. 1981.

[43] Navrátil, V.; Fodreková, A.; Gata, R.; aj.: International comparisons of He-Ne lasers stabilized with I-127(2) at lambda approximate to 633 nm (July 1993 to September 1995) - Part III: Second comparison of Eastern European lasers at lambda approximate to 633 nm. *Metrologia*, ročník 35, 1998: s. 799–806.

[44] Nečas, M.: *Aplikovaná matematika I.* Praha: SNTL, první vydání, 1977.

[45] Nečas, M.: *Aplikovaná matematika II.* Praha: SNTL, první vydání, 1977.

[46] Negriyko, A. M.; Boyko, O. V.; Kachalova, N. M.; aj.: Design and testing of iodine cells for metrological laser application. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, ročník 6, 2003: s. 370–377.

[47] Nevsky, A. Y.; et al.: Frequency comparison and absolute frequency measurement of I_2-stabilized lasers at 532 nm. *Optics Communications*, ročník 192, 2001: s. 263–272.

[48] Nyholm, K.; Merimaa, M.; Ahola, T.; aj.: Frequency stabilization of diode-pumped Nd:YAG laser at 532 nm to iodine by using third-harmonic technique. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, ročník 52, 2003: s. 284–287.

[49] Ornstein, M. H.; Derr, V. E.: Dye-laser scanning spectroscopy and fluorescence-quenching cross sections for the $B^3\prod_0^+, u$ state of iodine. *Journal of the Optical Society of America*, ročník 66, 1976: str. 233.

[50] Číp, O.: *Frequency stabilization of laser diodes and high-precision laser interferometry.* Phd thesis, FEI VUT Brno, Brno, 2001.

[51] Peisner, J. A.; Wallenstein, R.: *J.Chem.Phys.*, ročník 61, 1974: s. 4317–4320.

[52] Petrů, F.; Lazar, J.; Číp, O.; aj.: Frequency comparison of He-Ne/iodine lasers at lambda=633 nm between the NILPRP and the ISI, and traceability through the BIPM. *Metrologia*, ročník 34, 1997: s. 515–518.

[53] Petrů, F.; Popela, B.; Veselá, Z.: Intercomparison of I_2-stabilized He-Ne lasers (lambda=633 nm) of the Institute of Scientific Instruments, CSSR, and the Physikalisch-Technische-Bundesanstalt, FRG. *Metrologia*, ročník 27, 1990: s. 19–23.

[54] Petrů, F.; Popela, B.; Veselá, Z.: Iodine-stabilized He-Ne lasers at lambda=633 nm of a compact construction. *Metrologia*, ročník 29, 1992: s. 301–307.

[55] Petrů, F.; Popela, B.; Veselá, Z.: Design and performance of compact iodine stabilized He-Ne lasers at lambda=633 nm with a short optical-resonator. *Meas.Sci.Technol.*, ročník 4, 1993: s. 506–512.

[56] Picard, S.; et al.: Comparison of $^{127}I_2$-stabilized frequency-doubled Nd:YAG lasers at the Bureau International des Poids et Mesures. *Applied Optics*, ročník 42, 2003: s. 1019–1028.

[57] Quinn, T. J.: Practical realization of the definition of the metre (1997). *Metrologia*, ročník 36, 1999: s. 211–244.

[58] Quinn, T. J.: Practical realization of the definition of the metre, including recommended radiations of other optical frequency standards (2001). *Metrologia*, ročník 40, 2003: s. 103–133.

[59] Riley, W. J.: Stable - frequency stability analysis program. [online], ver. 25. 10. 2008, cit. 15. 11. 2008.
URL `http://www.wriley.com/`

[60] Rizos, C.: Frequency and time stability. 1999, [online], ver. 19. 1. 2000, cit. 6. 3. 2007.
URL `http://www.gmat.unsw.edu.au/snap/gps/gps_survey/chap1/132.htm`

[61] Rovera, G. D.; Ducos, F.; Zondy, J.-J.; aj.: Absolute frequency measurement of an I_2 stabilized Nd:YAG optical frequency standard. *Meas.Sci.Technol.*, ročník 13, 2002: s. 918–922.

[62] Rowley, W. R. C.; Marx, B. R.: Verification of iodine cells for stabilized lasers using Hanle-efect. *Metrologia*, ročník 17, 1981: s. 65–66.

[63] Sakurai, K.; Capelle, G.; Broida, H. P.: *J.Chem.Phys.*, ročník 54, 1971: s. 1220–1223.

[64] Saleh, B. E. A.; Teich, M. C.: *Fundamentals of photonics*. New York: John Wiley and sons, Inc., 1991, ISBN 0-471-83965-5.

[65] Shimoda, K.: *Introduction to laser physics*. New York: Springer-Verlag, druhé vydání, 1991, ISBN 0-387-16713-7.

[66] Slovnaft-VÚRUP: Nalsit. [online], ver. 15. 10. 2007, cit. 3. 12. 2008.
URL `http://www.vurup.sk/products/molecularsieves/nalsit/slovak.html`

[67] Spieweck, F.: Influence of small impurities in absorption cells of I_2 stabilized lasers upon their frequency. *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, ročník IM-34, č. 2, 1985: s. 246–248.

[68] Stern, O.; Volmer, M.: Über die abklingungszeit der fluoreszenz. *Phys.Z.*, ročník 20, 1919: s. 183–188.

[69] Supplee, J. M.; Whittaker, E. A.; Lenth, W.: Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy. *Applied Optics*, ročník 33, č. 27, 1994: s. 6294–6302.

[70] Svanberg, S.: *Atomic and Molecular Spectroscopy.* Berlin: Springer-Verlag, 1992.

[71] Vanovič, J.: *Atómová fyzika.* Bratislava: ALFA, 1980.

[72] Vágner, P.: Metody měření fázového šumu a stability zdrojů signálu. *Elektrorevue*, ročník 25, 2006, [online], ver. 17. 5. 2007, cit. 5. 9. 2008.
URL `http://www.elektrorevue.cz/clanky/06025/index.html`

[73] Walker, S.; Straw, H.: *Spectroscopy.* London: Chapman and Hall, 1961.

[74] Wallard, A.: NPL Report Qu51. 1979.

[75] Wilmshurts, T. M.: *Signal Recovery from Noise in Electronic Instrumentation.* Adam Hilger, Bristol, 1990.

[76] Wood, R. W.; Speas, W. P.: Eine photometrische untersuchung der fluoreszenz des fjoddampfes. *Phys.Z.*, ročník 15, 1914: s. 317–321.

[77] Ye, J.; Robertsson, L.; Picard, S.; aj.: Absolute Frequency Atlas of Molecular I_2 Lines at 532 nm. *IEEE.Trans.Intrum.Meas.*, ročník 48, 1999: s. 544–549.

[78] Yoon, T. H.; Ye, J.; Hall, J. L.; aj.: Absolute frequency measurement of the iodine-stabilized He-Ne laser at 633 nm. *Applied Physics B*, ročník 72, 2001: s. 221–226.

[79] Zarka, A.; et al.: International comparison of eight semiconductor lasers stabilized on $^{127}I_2$ at $\lambda = 633$ nm. *Metrologia*, ročník 37, 2000: s. 329–339.

[80] Zhang, Y.; Ishikawa, J.; Hong, F.-L.: Accurate frequency atlas of molecular iodine near 532 nm measured by an optical frequency comb generator. *Opt.Commun.*, ročník 200, 2001: s. 209–215.

10 Seznam použitých zkratek a symbolů

Symbol	Význam
$3f_{mod}$	třetí harmonická modulačního kmitočtu
A	pravděpodobnost daného přechodu, komplexní amplituda opt. pole, absorbance
A_u	napěťové zesílení operačního zesilovače
a_{10}	hyperjemná komponenta absorpční čáry
c	molární koncentrace
c_0	rychlost světla ve vakuu
Δ_0	absolutní frekvenční posuv referenčního laseru
Δ_{1-3}	absolutní frekvenční posuv měřicího laseru pro 1-3 čištění jodu
Δ_{DB}	šířka dopplerovsky rozšířené čáry
$\Delta\nu$	šířka čáry
Δt	teplotní rozdíl
e	molární absorpční koeficient
e^-	elektron
ϵ	optické pole laserového zdroje
f	kmitočet
f_{mod}	modulační kmitočet
f_0^M	kmitočet oscilátoru měřicího laseru
f_{mod}^M	modulační kmitočet měřicího laseru
f_{3f}^M	kmitočet třetí harmonické modulačního signálu měřicího laseru
f_0^R	kmitočet oscilátoru referenčního laseru
f_{mod}^R	modulační kmitočet referenčního laseru
f_{3f}^R	kmitočet třetí harmonické modulačního signálu referenčního laseru
$g(\nu)$	funkce tvaru čáry
$G(\nu)$	Lorentzovský profil absorpční čáry
$h\nu$	foton
i	pořadí časového intervalu
I	atom jodu, intenzita
I_2	molekula jodu
$[I_2]$	koncentrace molekul jodu v základním stavu
I_2^+	ionizovaná molekula jodu
$[I_2^+]$	koncentrace molekul jodu v ionizovaném stavu

I_2^*	excitovaná molekula jodu
$[I_2^*]$	koncentrace molekul jodu v excitovaném stavu
I_F	intenzita fluorescence, fotoproud
I_0	vztažná hodnota fluorescence (pro určitý tlak jodových par)
$I_{me.comp}$	výsledná hodnota intenzity fluorescence se systémem kompenzací
$I_{PMT.me}$	intenzita fluorescence z fotonásobiče měřené kyvety
$I_{PMT.ref}$	intenzita fluorescence z fotonásobiče referenční kyvety
$I_{BG.me.0}$	intenzita fluorescence při vymrazení měřené kyvety
$I_{BG.ref.0}$	intenzita fluorescence při vymrazení referenční kyvety
I_{PD}	intenzita signálu na pomocném fotodetektoru
$I_{PD.0}$	intenzita signálu na pomocném fotodetektoru při vymrazení
ι_0	ozáření
k	Boltzmannova konstanta
K_0	1. normalizovaný parametr Sternovy-Volmerovy formule
l	vzdálenost, tloušťka absorpční vrstvy
L_0	2. normalizovaný parametr Sternovy-Volmerovy formule
λ	vlnová délka
LN_2	kapalný dusík
m	modulační index kmitočtové modulace
M	počet časových intervalů
M_I	hmotnost molekuly jodu
μ_X	redukovaná hmotnost molekuly jodu s molekulou příměsi
η	kvantová účinnost
ν	kmitočet
ν_0	rezonanční kmitočet přechodu
ν_t	kmitočet frekvenčně modulovaného laseru
p	tlak jodových par
p_I	tlak jodu
p_X	tlak příměsi
q	náboj elektronu
v	rychlost pohybu atomu
$v\|\|$	složka rychlosti rovnoběžná se směrem pozorování
Q	míra srážek excitovaných jodových molekul s molekulami cizích molekul
$_{(r)}$	zářivé přechody

$_{(nr)}$	nezářivé přechody
S	míra srážek excitovaných jodových molekul s molekulami v základním stavu
$S(t)$	signál na výstupu fotodetektoru
σ_A	účinný průřez absorpce
σ_I	vlastní srážky (jod-jod)
σ_X	srážky s cizími molekulami
σ_{STDDEV}	standardní kvadratická odchylka
$\sigma_{y(\tau)}$	Allanova standardní odchylka
t	čas
T	teplota
T_0	0. konstanta teplotního kontroleru
T_1	1. konstanta teplotního kontroleru
τ	doba života, časový interval
t_{sp}	doba spontánní emise
v_I	střední relativní rychlost jodových molekul
v_X	střední relativní rychlost cizích molekul
ω_{mod}	modulační úhlový kmitočet
φ	fázový posuv
$x(t)$	časový průběh sledované veličiny
X	atom nebo molekula cizího plynu
y	střední hodnota vypočítaná ze všech naměřených hodnot
y_i	průměrná hodnota za daný časový interval