

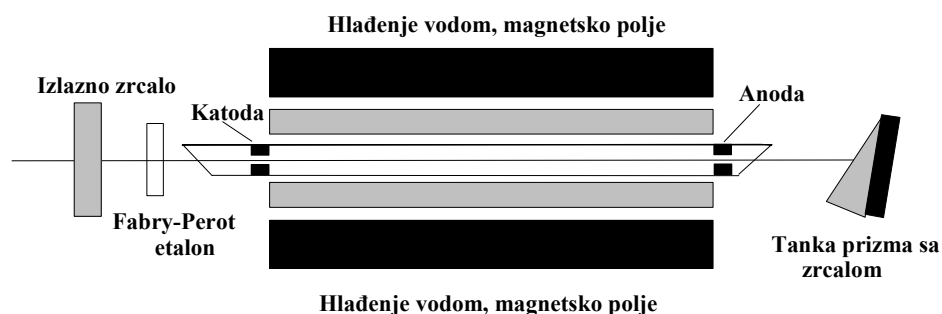
# Razvoj laserske spektroskopije na Institutu za fiziku Sveučilišta u Zagrebu

Goran Pichler

Institut za fiziku, Bijenička cesta 46, HR-10000 Zagreb

Laserom inducirana fluorescencija (LIF) je bila najeksploatiranija metoda dugi niz godina na Institutu za fiziku. Toj fazi prethodila je faza izrade dušikovih lasera i upotreba He-Ne lasera u razvoju holografije i holografske interferometrije. Zanimanje akademika Mladena Paića i njegove supruge dr. Valerije Paić je bilo zaista veliko. Oni su neprestano pratili razvoj ovog područja na našem Institutu, čestim posjetima laboratorijima gdje smo izrađivali prve lasere i razvijali nove metode laserske spektroskopije.

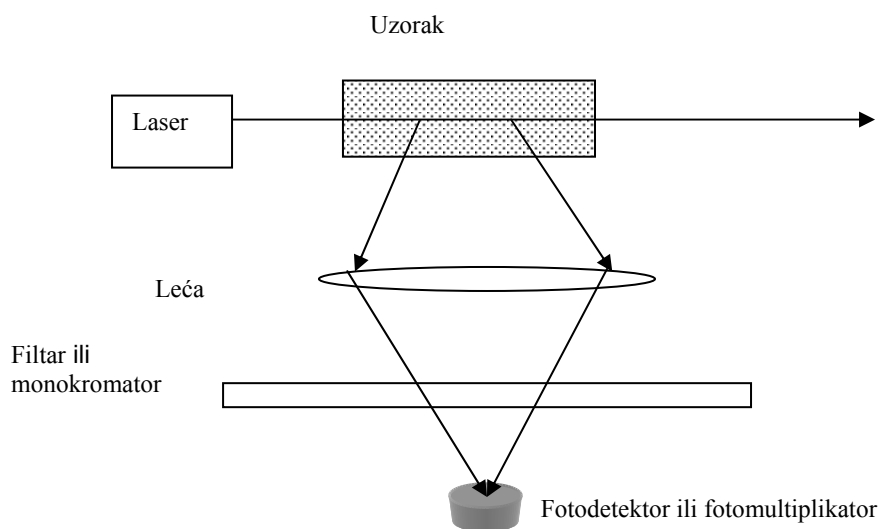
U prvoj fazi uspjeli smo nabaviti lasere s određenim valnim duljinama. To su bili He-Ne laseri, a kasnije su nabavljeni mnogo skuplji argonski ionski i kriptonki ionski laser i to iz istočnonjemačke tvornice Carl Zeiss, Jena. Oba lasera su radila u režimu stabilne kontinuirane emisije uz mogućnost diskretne promjene valne duljine. Tako je argonski ionski laser mogao ostvariti oko 7 do 9 laserskih linija u području od 454 do 514.5 nm, odgovarajućom vrtnjom sustava tanke prizme prilijepljene na stražnje lasersko zrcalo, što je prikazano shematski na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz argonskog ionskog lasera s mogućnošću promjene valne duljine.

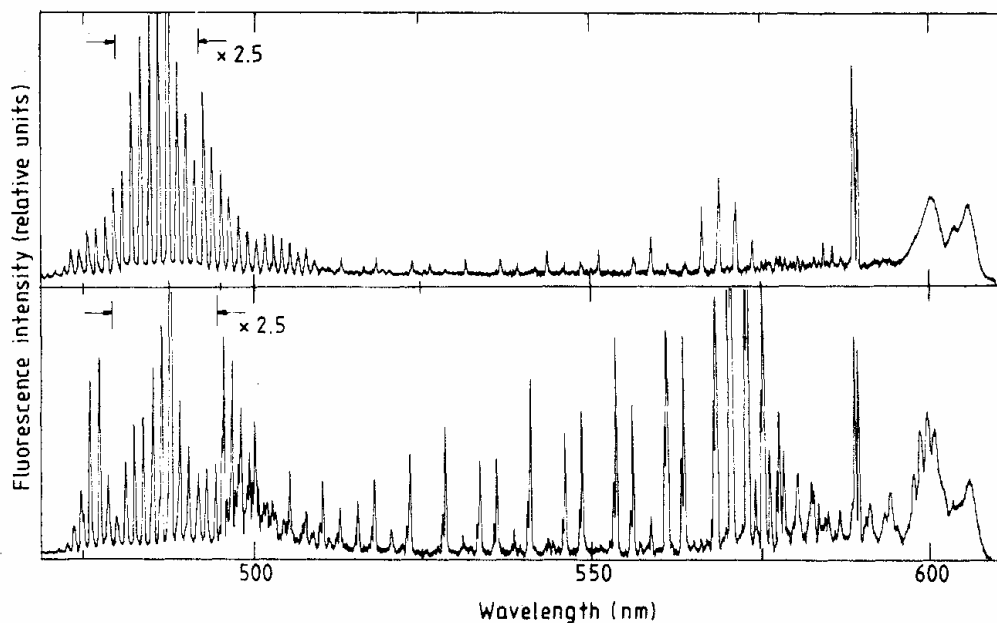
Na žalost kriptonki ionski laser mogao je ostvariti istim principom samo dvije jake crvene laserske linije na 647 i 674 nm. I to je bilo dovoljno da se naš laboratorij pojavi u svijetu znanosti sa zanimljivim radovima iz područja laserske spektroskopije. To su bile rane osamdesete godine prošlog stoljeća.

Princip laserom inducirane laserske spektroskopije prikazan je na Slici 2., gdje laser može biti bilo koje vrste s diskretnom ili kontinuirano promjenjivom valnom duljinom. U slučaju fiksne valne duljine fluorescencija iz uzorka se spektralno razlagala pomoću spektrografa ili monokromatora. U slučaju kontinuirane promjene valne duljine lasera, spektrograf najčešće nije potreban. Signal na detektoru je tada proporcionalan apsorpcijskom koeficijentu na pobudnoj valnoj duljini.



Slika 2. Prikaz eksperimenta gdje se laserom inducira fluorescencija.

Različite laserske linije pobuđivale su guste alkalijske pare stvarane u posebnim toplovodnim pećima u kojima su agresivne metalne pare bile odvojene od prozora za promatranje. Jedan od čudesnih rezultata prikazan je na Slici 2. gdje se oko raspršenog svjetla pobudne laserske linije dobro vide anti-Stokes i Stokes spektralne linije. Ove posljednje protežu se vrlo daleko prema većim valnim duljinama, gdje se pojavljuje dobro poznata difuzna vrpca rubidijeve dvoatomske molekule na oko 600 nm, koja ni dan danas još nije dovoljno dobro proučena. Korištenjem različitih longitudinalnih modova argonskog lasera opazili smo da ova difuzna vrpca dobiva dodatnu oscilatornu strukturu. Sretna okolnost je bila što su se tada pojavili prvi računi za potencijalne krivulje s asimptotama višim od prvog pobuđenog stanja. Uspjeli smo prepoznati važnost potencijala s dvostrukim minimumom čija laserska pobuda može proizvesti takozvani interferentni kontinuum sa svojom karakterističnom oscilatornom strukturom u kojoj se razabiru grube i fine oscilacije. Ovaj slučaj vjerno prikazuje Slika 3., a opisan je u referenci [1].



Slika 3. Laserom inducirana fluorescencija gustih para rubidija.

U izazivanju fluorescencije raznim bojama lasera trebalo je umješnosti kako bi se izbjegla detekcija raspršene laserske svjetlosti i uspjela mjeriti samo laserom inducirana fluorescencija.

U jednom eksperimentu kada smo pomiješali natrij i kadmij i sve dobro zagrijali u toplovodnoj peći, dobili smo posve nove strukturirane kontinuume. Posumnjali smo da se radi o novim molekularnim vrpčama NaCd molekule, ali nismo odmah znali kako one nastaju. Ipak nakon izvjesnog vremena postalo nam je jasno da se u gustim parama natrija i kadmija, selektivnim pobuđivanjem natrijevih dvoatomskih molekula i sudarima s kadmijevim atomima, događa fotokemijska reakcija i stvara se NaCd molekula u pobuđenom stanju. Iz tog stanja NaCd prelazi u osnovno stanje karakterističnim zračenjem. No kako je osnovno stanje NaCd molekule prilično plitko, gotovo svi spektralni prijelazi su ostvareni prema slobodnim stanjima. To rezultira kontinuiranom molekularnom vrpcom [2]. Od tada smo miješali alkalijske atome sa cinkom, kadmijem i živom i pronašli još mnoge nove molekule s karakterističnim strukturiranim molekularnim vrpčama. Nove molekule su nazvane intermetalični ekscimeri [3], jer im je osnovno stanje uglavnom odbojnog karaktera s vrlo plitkom potencijalnom jamom.

Kada kažemo da se pri izazivanju fluorescencije može upotrijebiti bilo koji laser onda zaista mislimo na sve postojeće vrste lasera, pa tako i one koji imaju izrazito kratke pulsove, kao što su femtosekundni laseri ili optički parametarski oscilatori i pripadna pojačala. To za

nas relativno novo područje već daje prve rezultate, ali dosta toga još nije objavljeno u znanstvenoj literaturi.

Pored laserom inducirane fluorescencije i detekcije fotomultiplikatorima, u novije vrijeme razvili smo detekciju s CCD linearnim vrstama detektora. No još je zanimljivija takozvana optogalvanska laserska spektroskopija u kojoj je detektirani signal izravno proporcionalan promjeni struje u tinjavom izboju pod utjecajem isprekidanog laserskog svjetla, kojem se valna duljina neprekinuto mijenja [4]. Umjesto termionske detekcije može se u posebnim strukturama elektroda iskoristiti efekti termionske emisije, pa je uz korištenje lasera rođena laserska spektroskopija s termionskom diodom [5].

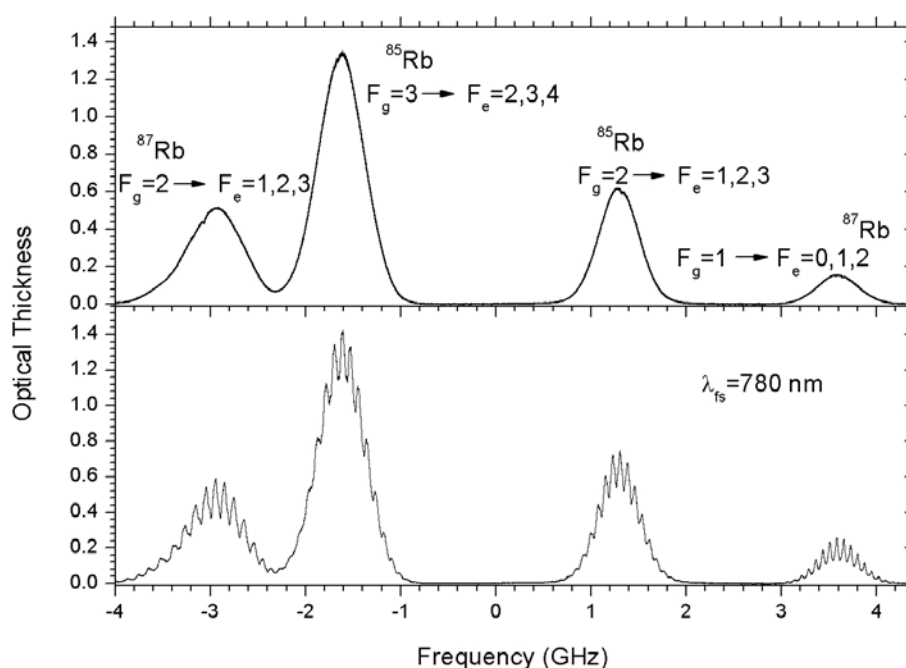
Laserom inducirana fluorescencija ne bi bila tako uspješna metoda, kada se ne bi poznavalo spektralno ponašanje apsorpcijskog koeficijenta u što širem intervalu spektra. U našim laboratorijima izvršena su brojna vrlo precizna mjerenja potpomognuta teorijskim simulacijama, koja će još više doprinijeti raznim primjenama, a posebno u razvoju pulsnih visokotlačnih izvora svjetlosti [6,7]

Jedna također jako zanimljiva metoda laserske spektroskopije je CRDS (cavity ringdown spectroscopy), gdje se mjeri vrijeme života fotona određene valne duljine (koja se postepeno mijenja) unutar optičkog rezonatora. Ovdje je bitan pulsni laser, rezonator sa zrcalima kojima koeficijent refleksije prelazi 99,8 %, brzi detektor i jednako tako brzi osciloskop, koji iz eksponencijalnog opadanja intenziteta signala određuje vrijeme poluživota fotona u rezonatoru, što je usko povezano s apsorpcijskim koeficijentom atoma koji se nalaze u optičkom rezonatoru. Ova metoda ne samo da je izuzetno važna u fundamentalnim istraživanjima nego je još i važnija u različitim primjenama, jer se pomoću nje mogu mjeriti nevjerojatno male koncentracije atoma u uzorku [8].

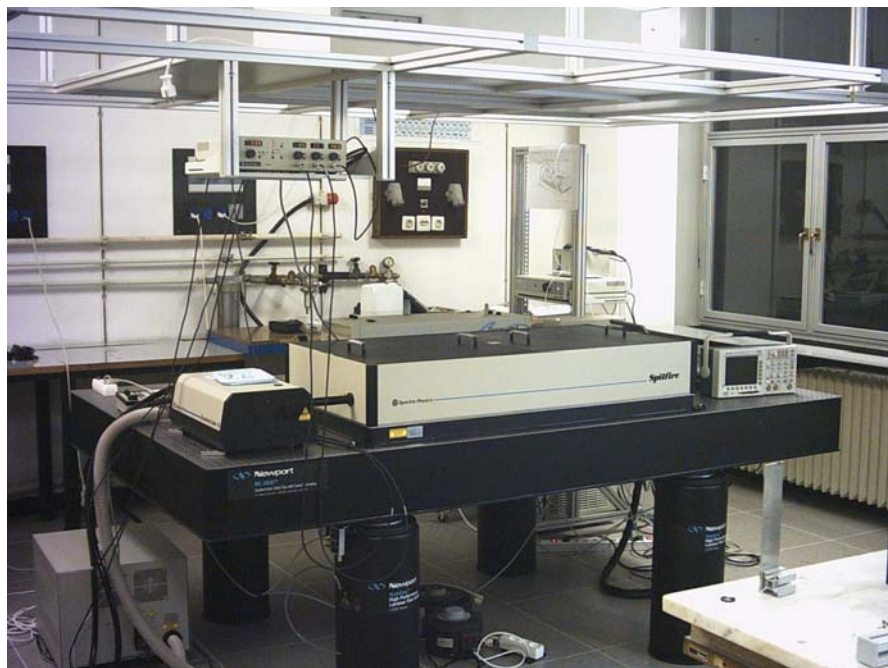
Načini detekcije će se zasigurno još unaprjeđivati kao i sami laseri, koji su srećom sve jeftiniji jer već ostarjele plinske lasere uspješno zamjenjuju sve bolji i snažniji poluvodički laseri.

Nabava femtosekundnog laserskog sistema zasigurno je obilježila aktivnosti u posljednjih par godina. Osim femtosekundnog oscilatora koji daje ultrakratke pulsove od oko 100 femto sekundi i repeticije 80 MHz, a valne duljine se mogu mijenjati od oko 700 do 950 nm, nabavljeno je i femtosekundno pojačalo. Ono daje također 100 fs pulsove, ali je repeticija svega 1000 Hz, no zato je snaga u jednom pulsu do 10 GW. Kada se to fokusira na malu površinu mogu se postići intenzitet i do  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, što će nam omogućiti proučavanje mnoštva nelinearnih optičkih fenomena.

Kruna svih događanja u svjetskoj godini fizike vezana je uz objavljivanje jednog našeg znanstvenog rada u najrenomiranijem časopisu iz fizike, Physical review Letters, gdje smo uspjeli izvesti i opisati jednostavni eksperiment s femtosekundnim laserskim oscilatorom u parama rubidija na sobnoj temperaturi. Djelovanje femtosekundnih laserskih pulsova na središnjoj valnoj od 780 nm na rubidijeve atome s ponavljanjem od 80 MHz ima nevjerovatan utjecaj na raspodjelu brzina atoma u ansamblu. Smatramo da smo izveli direktno preslikavanje frekventnog češlja na bodljastu strukturu oblika hiperfinskih spektralnih linija, što znači da smo uspjeli Maxwell-Boltzmannovu raspodjelu po brzinama posve preraspodijeliti i time omogućili jedan novi pravac istraživanja okrenut prema hlađenju atoma i molekula, i napose kvantnom računanju [9]. Mi nastavljamo s našim istraživanjima i proširujemo područje laserske spektroskopije prema kvantnoj optici, kvantnom računanju, optičkim telekomunikacijama i optičkoj kriptografiji. Odvijanje znanstvenog rada ne poznaje granice i mi smo sada suočeni s novim izazovima u koje se vrlo rado upuštamo.



Slika 4. Gaussov oblik hiperfinskih komponenti rubidijevih izotopa 85 i 87 (gornja slika), i izmijenjeni oblik tih spektralnih linija zbog utjecaja femtosekundnog laserskog oscilatora.



Slika 5. Pogled na optički stol s femtosekundnim laserskim oscilatorom u pozadini i laserskim pojačalom s prednje strane stola (Institut za fiziku, Zagreb).

Koristim priliku da se zahvalim svim suradnicima od kojih su neki spomenuti u referencama ovog prikaza. Bilo je i još uvijek je veliko zadovoljstvo raditi u dinamičnoj i kreativnoj atmosferi Instituta za fiziku u Zagrebu.

U zaključku ove kratke prezentacije velika nam je čast i dužnost najsrdačnije se zahvaliti akademiku Mladenu Paiću, kao osnivaču Instituta za fiziku Sveučilišta u Zagrebu, jer bez njega ne bi bilo moguće ostvariti toliko novih mogućnosti u atomskoj, molekularnoj i optičkoj fizici.

## Literatura

1. G. Pichler, S. Milosevic, D. Veza and D. Vukicevic, Interference and diffuse continua in the  $\text{Rb}_2$  spectrum, *J.Phys.B:At.Mol.Phys.* **16**, 4633 (1983).
2. D.Fijan, D. Veza and G. Pichler, Photochemical production of electronically excited NaCd excimer, *Chem.Phys.Lett.* **154**, 126 (1989).
3. S. Milosevic, X. Li, D. Azinovic, G. Pichler, M. C. van Hemert, A. Stehouwer and R. Düren, Study of the LiZn Excimer: Blue-Green Bands, *J.Chem.Phys.* **96**, 7364 (1992).

- 
4. D. Pavičić and D. Veža, Optovoltaic spectroscopy of a miniature neon discharge, *FIZIKA A* **8**, 195 (1999),
  5. J. Franzke, K. Niemax and D. Veža, An improved thermionic diode detector for analytical laser spectroscopy, *Spectrochimica Acta*, **47**, 593 (1992).
  6. C. Vadla, R. Beuc, V. Horvatic, M. Movre, A. Quentmeier, and K. Niemax, Comparison of theoretical and experimental red and near infrared absorption spectra in overheated potassium vapour, *Eur.Phys.J. D* **37**, 37 (2006).
  7. S. Vdović, R. Beuc, D. Aumiler, T. Ban, and G. Pichler, Absorption spectrum of Na-K-He mixture: experiment and theory, *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys*, **38**, 3107 (2005).
  8. I. Labazan, N. Krstulović and S. Milošević, Observation of C<sub>2</sub> radicals formed by laser ablation of graphite targets using cavity ring-down spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume **36**, 2465 (2003).
  9. D. Aumiler, T. Ban, H. Skenderović, and G. Pichler, Velocity Selective Optical Pumping of Rb Hyperfine Lines Induced by a Train of Femtosecond Pulses, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 233001 (2005).