

Vedecká rada Fakulty matematiky, fyziky a informatiky
Univerzita Komenského v Bratislave

Mgr. Peter Čermák
Autoreferát dizertačnej práce

Vysoko-citlivá optická spektroskopia
plynov a plazmy

Na získanie vedecko-akademickej hodnosti *philosophiae doctor*
V odbore doktorandského štúdia: 4.1.6 Fyzika plazmy
Bratislava, 2010

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme spoločného doktorandského štúdia na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky UK a pracovisku SPECTRO University Joseph Fourier v Grenobli

Predkladateľ: Mgr. Peter Čermák
FMFI UK, Mlynská dolina
841 04 Bratislava
cermak@fmph.uniba.sk

Školitelia: prof. RNDr. Pavel Veis, CSc.
FMFI UK, Mlynská dolina
841 04 Bratislava
veis@fmph.uniba.sk

Dr. Daniele Romanini
Laboratoire de spectrométrie physique
140 Avenue de la Physique - BP 87
38402 Saint Martin d'Hères - FRANCE
dromanin@spectro.ujf-grenoble.fr

1. Úvod

Projekt dizertačnej práce je koncipovaný ako spoločné doktorandské štúdium medzi Univerzitou Komenského v Bratislave (pracovisko Katedry experimentálnej fyziky) a univerzitou Joseph Fourier v Grenobli (pracovisko Laboratoire Spectrometrie Physique) v Grenobli. Je zameraný na aplikáciu a vývoj nových optických metód na štúdium a diagnostiku plynov a plazmy.

Optická spektroskopia predstavuje veľmi dôležitú techniku pri štúdiu rôznych fyzikálnych procesov. Schopnosť bezkontaktného zberu dát spolu s veľkou variabilitou schém detekcie umožňuje široké uplatnenie v rôznych typoch experimentov. Veľkým prínosom v tejto oblasti je v súčasnosti rýchlo napredujúci výskum a vývoj polovodičových technológií a funkčných mikroštruktúr. Dobrým príkladom sú nové typy CCD detektorov ako intenzifikované CCD (iCCD) alebo elektrón-násobiace CCD (emCCD) alebo nové formy polovodičových štruktúr na báze antimónu ako multi-quantum wells lasery. Vďaka tomu sa rozširujú možnosti spektroskopických techník dosahovaním kratších časov potrebných na záznam so stále väčšou citlivosťou a v širšej spektrálnej oblasti.

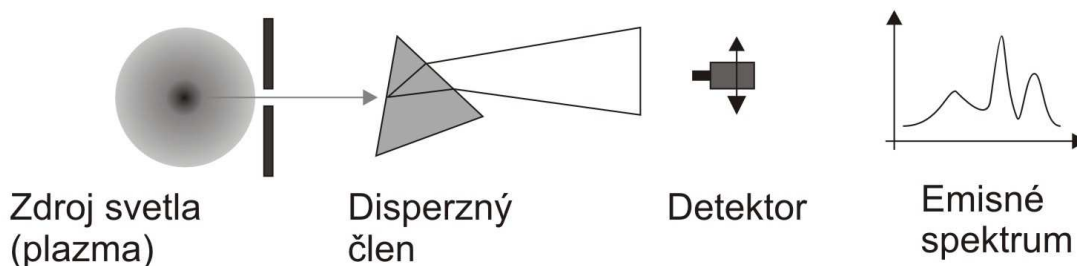
V LSP Grenoble bola práca zameraná hlavne na vývoj nových spektroskopických nástrojov – preladiateľného z povrchu vertikálne emitujúceho lasera s externým rezonátorom (VECSEL) na báze technológie Sb štruktúr do oblasti $2.3\mu\text{m}$ a jeho aplikácii v pre absorpčnú spektroskopiu v rezonátore s využitím optickej spätnej väzby. Ďalej sme sa zaoberali konštrukciou spektrometra využívajúceho inkohorenté žiarenie LED diódy na detekciu stopových množstiev NO_2 a NO_3 .

V Bratislave sme sa zaoberali štúdiom dielektrického bariérového výboja pomocou širokospektrálnej a časovo rozlíšenej spektroskopie s využitím spektrometra typu echelle. Taktiež sme sa zaoberali konštrukciou detektora singletného kyslíka v zhášanej časti výboja.

2. Teoretické základy

2.1. Širokospektrálna časovo-rozlíšená emisná spektroskopia

Analýza emisných spektier je veľmi dôležitou súčasťou veľkého množstva metód skúmania rozličných javov. Zachytávanie žiarenia je bezkontaktná činnosť umožňujúca pozorovanie nielen bežných reakcií, ale aj dejov nedostupných pre iné techniky (plazma vo hviezdach,...) alebo veľmi citlivých na priame monitorovanie pomocou rôznych typov sond (homogénne výboje,...).



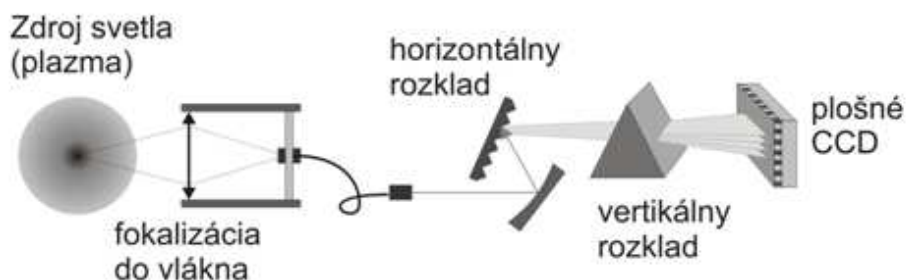
Obr. 1 Základná schéma aparatury na emisnú spektroskopiu.

Základná schéma aparatury na emisnú spektroskopiu je znázornená na obrázku (1). Pozostáva z dvoch základných prvkov, disperzného člena a detektora. Svetlo nesúce informáciu o experimente je priestorovo rozložené podľa vlnovej dĺžky pomocou disperzie v hranole alebo difrakciou na mriežke. Následne je svetlo špecifickej vlnovej dĺžky zachytené detektorom (fotodióda, fotonásobič,...). Pomocou zmeny polohy detektora potom môžeme získať emisné spektrum zdroja.

Pre záznam širokospektrálnych spektier je potrebné monochromatický detektor nahradiť súbežným záznamom všetkých vlnových dĺžok, napríklad pomocou CCD čipu. Taktiež pri jednorvkovej disperzii dochádza ku nedostatočnému rozkladu žiarenia alebo interferencii medzi jednotlivými rádmi rozkladu, čo obmedzuje spektrálnu šírku a citlivosť záznamu. Ako

riešenie možno použiť napríklad špeciálne upravené mriežky (rozklad od 200 do 900 nm), avšak aj tu sme obmedzení šírkou CCD čipu ohľadom dostatočného počtu bodov na šírku spektra.

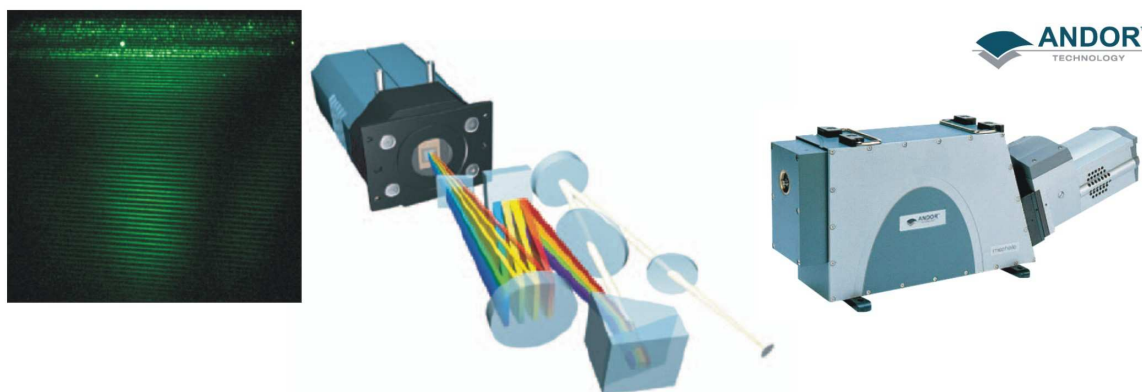
Efektívne využitie plošného CCD čipu môžeme získať zaradením dvoch disperzných členov za sebou (Obr. 2), táto konfigurácia sa nazýva „echelle“. Vzájomná kolmá orientácia prvého a druhého disperzného člena zabezpečuje separáciu rôznych rádov rozkladu z prvého člena vo vertikálnom smere. Tie sa potom zobrazia na CCD čipe v riadkoch pod sebou. Príkladom prevedenia takéhoto spektrometra je spektrograf Mechelle s intenzifikovaným detektorom iStar od firmy Andor (Obr. 3). Spektrometer umožňuje naraz zaznamenať spektrum od 200 do 950 nm s uzávierkou od 7 ns.



Obr. 2 Záznam spektra pomocou spektrometra typu „echelle“.

Obr. 3 Sprava: spektrometer Andor Mechelle s ICCD iStar; systém rozkladu svetla vo vnútri spektrometra; obrázok zaznamenaného spektra na čipe, riadky predstavujú jednotlivé rády rozkladu od 200 do 950nm.

Ďalšou dôležitou súčasťou analýzy emisného spektra je rozlíšenie svetla skutočne pochádzajúceho z experimentu od toho zaznamenaného spektrometrom. Hlavné zdroje skreslenia predstavujú pozadie experimentu (pozostávajúce zo samotného svetelného pozadia v reaktore a „dark current“ pozadia detektora - CCD čipu), závislosť citlivosti spektrometra od vlnovej dĺžky a taktiež skreslenie emisných čiar po prechode spektrometrom. Aby sme mohli odstrániť tieto faktory, je nevyhnutné vykonať kalibračné merania spektrometra.



Obr. 3 Sprava: spektrometer Andor Mechelle s ICCD iStar; systém rozkladu svetla vo vnútri spektrometra; obrázok zaznamenaného spektra na čipe, riadky predstavujú jednotlivé rády rozkladu od 200 do 950nm.

Na získanie reálnej (vyžiarenej) intenzity E je potrebné vykonať dve merania, záznam pozadia I_{poz} a známeho zdroja (lampy) I_{ref_mer} pri rovnakej konfigurácii experimentu bez zdroja študovaného žiarenia. Referenčný zdroj žiarenia (napr. wolfrámová lampa) je charakterizovaný známou intenzitou I_{ref_sim} (žiarenie čierneho telesa). V prvom kroku vypočítame normalizovanú citlivosť spektrometra $C(\lambda)$ ako:

$$C(\lambda) = norm. \left(\frac{I_{ref_sim}}{I_{ref_mer} - I_{poz}} \right) \quad (1).$$

V druhom kroku potom prenásobíme nameranú intenzitu odčítanú o pozadie získanou funkciou $C(\lambda)$:

$$E = (I_{spec} - I_{poz}) \cdot C(\lambda) \quad (2).$$

Vzhľadom na to, že pozadie alebo prechodová funkcia väčšinou závisia od vonkajších parametrov (teploty, vlhkosti, svetelných podmienok, konštrukcie spektrometra), je nevyhnutné vykonávať merania $C(\lambda)$ pred každým experimentom.

Druhým problémom je rozšírenie emisných čiar v spektrometri. Namerané spektrum $E(\lambda)$ je potom konvolúciou skutočného spektra $S(\lambda)$ a prístrojovej funkcie $F(\lambda)$:

$$E(\lambda) = \int_0^{\infty} S(\lambda') F(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (3).$$

Prístrojová funkcia môže mať formu napríklad Gaussovej funkcie definovanej šírkou v polovici maxima (FWHM, napríklad pre Mechelle=0.04nm pre $\lambda=200\text{nm}$). Našťastie, transformácia (3) zachováva intenzitu (plochu) čiary a mení iba jej tvar. To znamená, že v aplikáciách využívajúcich iba intenzitu čiar (určenie populácie excitovaných stavov) môžeme priamo použiť namerané spektrum $E(\lambda)$. Avšak ak chceme napríklad simulovať namerané spektrum $E(\lambda)$ z teoretických dát, je potrebné uvažovať aj transformáciu (3).

Posledným dôležitým faktorom pri analýze emisných spektier je kalibrácia vlnových dĺžok zaznamenaného spektra. V tomto prípade využijeme zdroje so známymi polohami emisných čiar. Najlepšie vyhovujú atomárne čiary, ktoré sú málo rozšírené. Samotná kalibrácia je pre väčšinu spektrometrov automatický proces riadený programom dodaným na ovládanie spektrometra (je potrebné označiť v spektre známe čiary a zadať ich polohy).

2.2. Základné techniky absorpčnej spektroskopie

Princíp optickej absorpčnej spektroskopie spočíva v detekcii poklesu intenzity žiarenia pri prechode skúmanou látkou. V prípade malej absorpcie¹ môžeme použiť lineárny model so zanedbaním posunu fázy svetla v dôsledku jeho absorpcie:

$$\frac{I(x + \Delta x) - I(x)}{\Delta x} = -\alpha I(x) \quad (4).$$

Pre limitu $\Delta x \rightarrow 0$, po integrácii na dráhe dĺžky L , dostaneme vzťah medzi počiatočnou I_0 a konečnou I intenzitou, Beer-Lambertov zákon

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (5).$$

¹ Platí pre „malé“ intenzity interagujúceho žiarenia, kedy nedochádza k saturácii prechodu (koncentrácia vzbudených stavov je oveľa menšia ako koncentrácia základného stavu).

Pri skúmaní vlastností látok nás zaujíma hodnota absorpčného koeficientu α , popisujúceho schopnosť látky absorbovať fotón danej frekvencie. V experimente, kde môžeme odmerať I a I_0 , vieme zo vzorca (5), pri známej dráhe L , vypočítať absorpčný koeficient α (6).

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (6).$$

Neistota $\Delta\alpha$, s akou vieme určiť z experimentu α , závisí na neistote meraných veličín vchádzajúcich do vzťahu (6), ΔL , ΔI a ΔI_0 . V lineárnom priblížení ju môžeme vyjadriť ako:

$$\Delta\alpha = \left|\frac{\partial\alpha}{\partial L}\right|\Delta L + \left|\frac{\partial\alpha}{\partial I}\right|\Delta I + \left|\frac{\partial\alpha}{\partial I_0}\right|\Delta I_0 \quad (7).$$

Pretože pracujeme v priblížení malej absorpcie ($I \sim I_0$), rovnicu (7) môžeme upraviť do tvaru

$$\Delta\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta I_0}{I_0} \right) \quad (8).$$

Zo vzťahu (8) vyplýva, že na zvýšenie citlivosti merania (schopnosť pozorovať veľmi malé α) je potrebné:

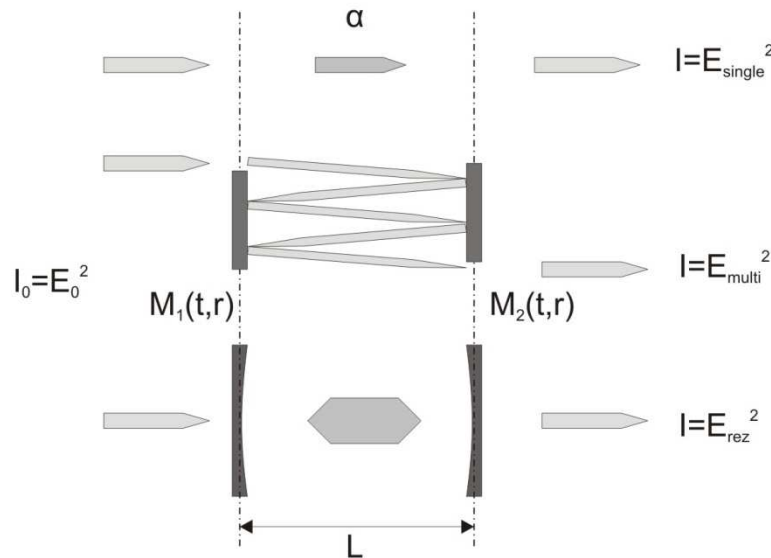
- a) zvýšiť presnosť merania veličín
- b) zväčšiť dĺžku interakčnej dráhy L .

V prvom prípade môžeme želaný efekt dosiahnuť zlepšením detekcie svetla skvalitnením detektorov, použitím intenzívnejšieho zdroja alebo napríklad predĺžením času doby detekcie. Najefektívnejšie sa však prejaví predĺženie L , ktorá vystupuje v menovateli a môže tak potlačiť vplyv všetkých neistôt v (8). Existuje viacero možností ako želaný efekt dosiahnuť, okrem priameho predĺženia dráhy (*single-pass*) to môže byť napríklad viacnásobný odraz (*multi-pass*) alebo „zachytenie“ svetla v rezonančnej dutine (*cavity-enhanced*). Pozrieme sa teraz trochu bližšie na popis a porovnanie jednotlivých techník (Obr. 4).

Pre prvé dva prípady, *single-pass* a *multi-pass* platia vzťahy (4) až (8) v nezmenenej podobe, takže pre amplitúdu poľa po prechode absorpčným médiom platí:

$$I_{\text{single}} = I_0 \exp(-\alpha L), \quad I_{\text{multi}} = r^{2k} I_0 \exp(-\alpha 2kL) \quad (9),$$

kde k je počet odrazov od zrkadiel odrazivosti r v prípade *multi-pass* schémy. Základný princíp *Cavity-enhanced* spočíva v „zadržaní“ svetla vo vysokokvalitnom rezonátore. To má za následok závislosť prechodovej funkcie od charakteru vstupujúceho žiarenia E_0 v dôsledku možnej interferencie medzi rôzne „retardovanými“ fotónmi v rezonátore.

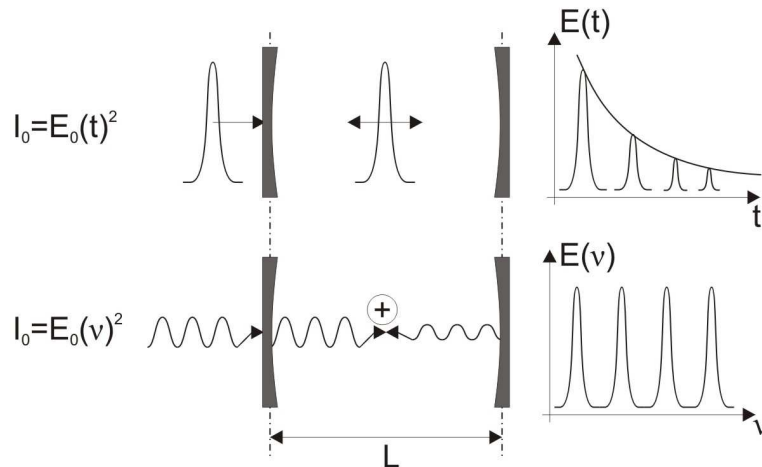


Obr. 4 Základné metódy absorpčnej spektroskopie. Zhora: *single-pass*, *multi-pass*, *cavity enhanced*.

Napríklad, ak do rezonátora vojde pulz žiarenia s dĺžkou trvania kratšou ako čas potrebný na prejdeie rezonátora ($\Delta t = L/(c \cdot n)$, n -index lomu prostredia), k interferencii medzi vlnami v rezonátore nedôjde a prechodová funkcia bude mať tvar exponenciálneho poklesu – *ring downu* [11] (Obr. 5 hore):

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{L/c}{1 - r^2 + \alpha L} \quad (10)$$

Pri spojitom žiarení sa budú v rezonátore stretávať vlny po rôznom počte odrazov a bude dochádzať k ich vzájomnej interferencii (Obr. 5 dole). Rezonátor teda funguje ako frekvenčný priepust pre vlny pozitívne interferujúce v dutine a ako zádrž pre tie s negatívnou



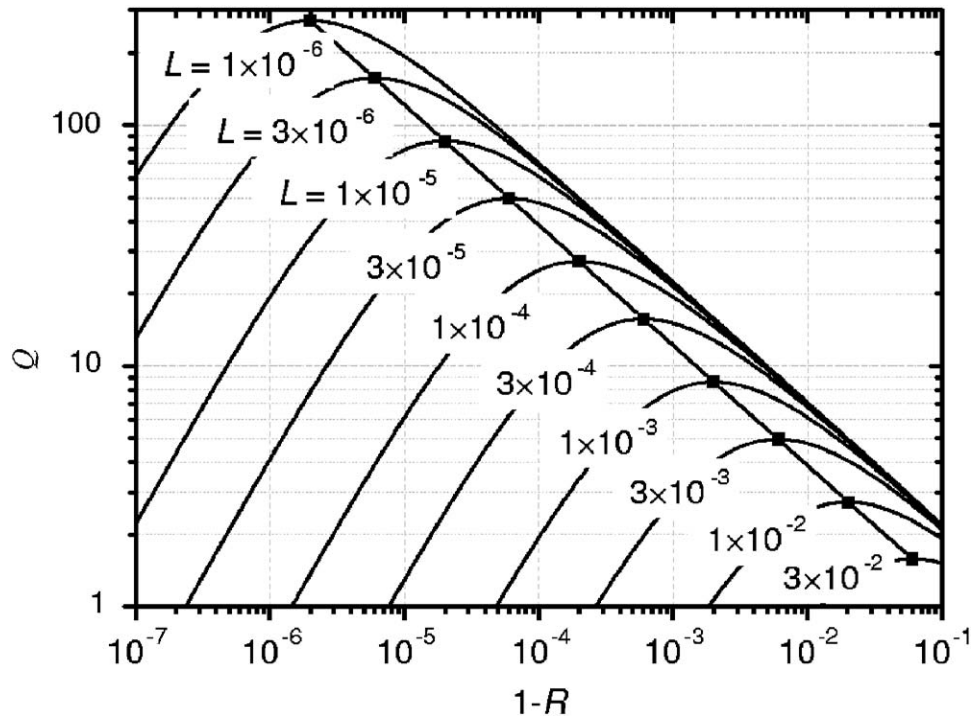
Obr. 5 Časová(hore) a frekvenčná(dole) prechodová funkcia rezonátora pre pulzný(hore) a spojitý zdroj žiarenia.

interferenciou. Prechodová funkcia pre monochromatický zdroj bude mať teda tvar (pre $R=r^2$ a odrazivosť zrkadiel T) [1]:

$$\frac{T^2 e^{-\alpha L}}{(1 - R e^{-\alpha L})^2 + 4 R e^{-\alpha L} \sin^2(kL)}, \quad k = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (11).$$

Ako vidíme, prechodová funkcia závisí nielen od kvality rezonátora a jeho dĺžky L , ale aj od vlnovej dĺžky svetla λ . Maximá funkcie (11) sa nazývajú aj módy rezonátora. Sú od seba vzdialené $\Delta\nu = c/(2nL)$ Hz (c – rýchlosť svetla).

Ako sme ukázali prechodová funkcia rezonátora závisí od charakteru vchádzajúceho svetla, z toho dôvodu pre rôzne zdroje žiarenia bude porovnanie medzi *single-pass* a *cavity-enhanced* rozdielne. Ako príklad uvádzame prácu [2], kde porovnali neistotu určenia α pre nekoherentný širokospektrálny zdroj (LED diódu) v *cavity-enhanced* (používaný názov metódy je



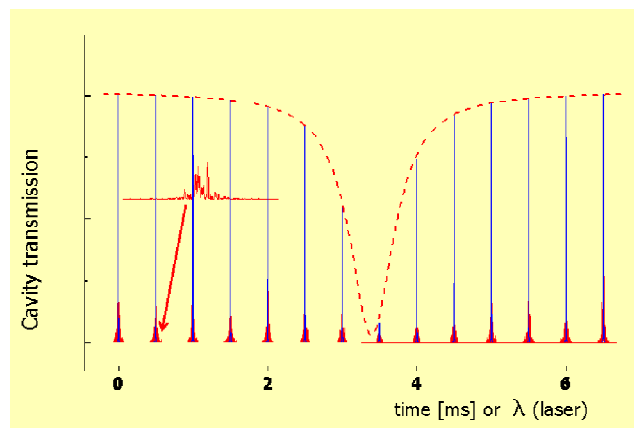
Obr. 6 Faktor zlepšenia presnosti určenia α pre metódu IBB-CEAS v porovnaní so *single-pass* podľa [2].

IBB-CEAS) a *single-pass* experimente. Obrázok 6 predstavuje výsledok tohto porovnania v závislosti od parametrov experimentu (na obrázku je R je odrazivosť zrkadiel, L je koeficient poklesu intenzity zahrňujúci absorpciu a straty v rezonátore). Funkcia Q je definovaná ako $\alpha_{\text{single-pass}}/\alpha_{\text{IBB-CEAS}}$ a v priblížení $R \rightarrow 1$ a $L \rightarrow 0$ má tvar

$$Q \approx \frac{1}{\sqrt{2(1-R)}} \quad (12).$$

2.3. Absorpčná spektroskopia v rezonátore s využitím optickej spätnej väzby (OF-CEAS)

V predchádzajúcej stati sme ukázali výhodnosť použitia rezonátora za účelom zlepšenia citlivosti a presnosti merania koeficientu absorpcie α . Existuje množstvo metód využívajúcich efekt rezonátora pre absorpčnú spektroskopiю. Prvý návrh použitia rezonátora pre predĺženie optickej dráhy v absorpčnej spektroskopii pochádza z roku 1962 [3]. Vo všeobecnosti pri použití vysokokvalitných rezonátorov ($R \sim 99.9\%$) tieto metódy narážajú na rovnaké problémy spôsobujúce nepresnosti merania. Sú to stabilita rezonátora a zdroja žiarenia (hlavne v prípade monochromatického zdroja ako je napríklad laser). Na obrázku 7 môžeme vidieť príklad signálu prechádzajúceho kvalitným rezonátorom počas ladenia vlnovej dĺžky lasera (spektrálna šírka lasera je rádovo 10-krát širšia ako mód rezonátora, prípad štandardných DFB laserov).

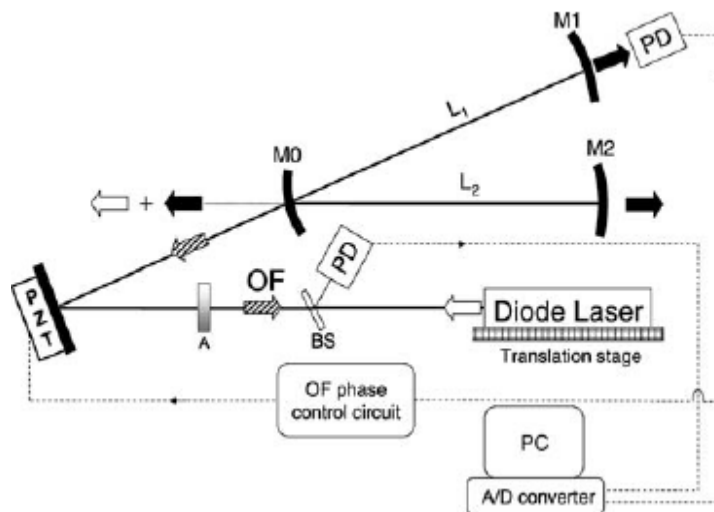


Obr. 7 Porovnanie ideálnej a reálnej prechodovej funkcie vysokokvalitného rezonátora v prípade ladenia DFB lasera.

Modrá farba predstavuje ideálny prípad (bez „šumu“ zdroja a rezonátora) a červená je reálny nameraný signál. Z tohto pozorovania vyplýva, že predvedený postup nie je celkom vhodný na spektroskopiю².

² V lepšej situácii by sme sa ocitli, ak by spektrálna šírka nášho lasera bola menšia ako šírka módu rezonátora, čo je prípad napríklad ECDL laserov. Potom by sme po preladení lasera cez mód mohli pozorovať *ring down*. Táto metóda sa nazýva „Fast CRDS“, popísaná napríklad v [5].

Metóda OF-CEAS ponúka špecifické riešenie tohto problému založené na umožnení vzájomnej interakcie medzi zdrojom žiarenia a rezonátorom – optickej spätnej väzby. OF-CEAS bola vyvinutá a patentovaná v laboratóriu LSP Grenoble [4]³. Na obrázku 8 je principiálna schéma zapojenia OF-CEAS. Svetlo vychádza z laserovej diódy a je nasmerované do rezonátora v tvare „V“. Z obrázku vidieť, že odraz od zadnej strany zrkadla M0 smeruje mimo dráhu prichádzajúceho lúča (biela šípka), čo je nevyhnutné aby sa do lasera



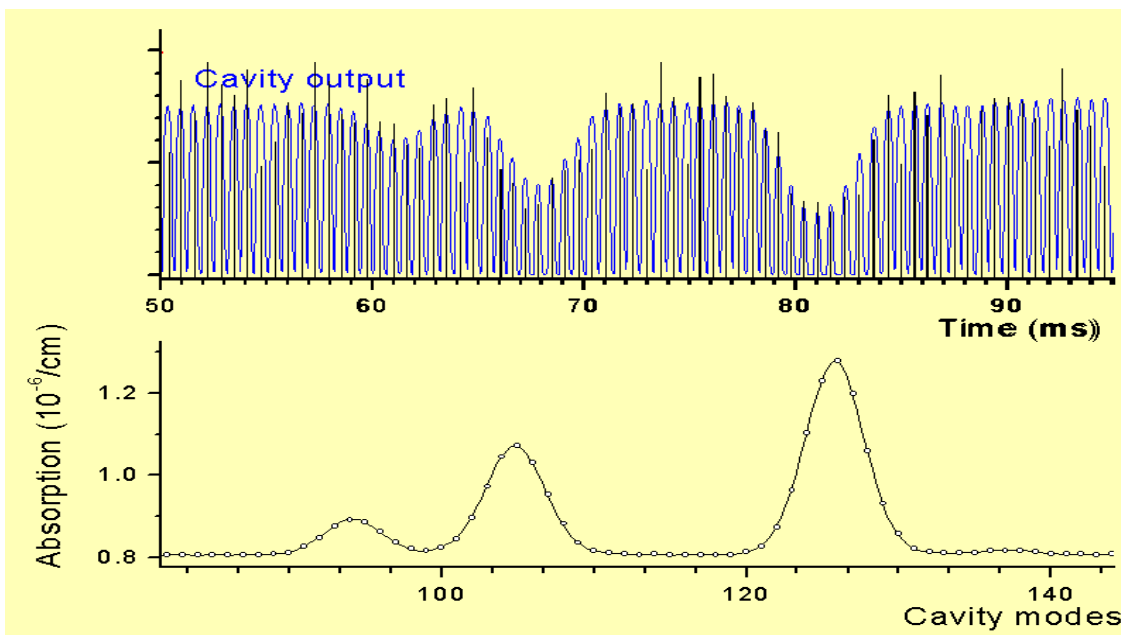
Obr. 8 OF-CEAS s rezonátorom v tvare V: svetlo z lasera (biela šípka) je nasmerované do rezonátora, pričom priamy odraz (čierna šípka) smeruje mimo laser. Variabilný atenuátor (A) slúži na redukciu spätnej väzby a zrkadlo na piezokryštáli na doladenie fázy spätnej väzby. Rozbočovač lúča (BS) slúži na monitorovanie intenzity lasera počas ladenia [4].

vracalo len svetlo, ktoré prešlo rezonátorom (prúžkovaná šípka). Aby sme totiž dosiahli vhodné naviazanie lasera na rezonátor, musíme jednak eliminovať všetky parazitné odrazy (môžu pochádzať od všetkých optických prvkov v dráhe lúča) a taktiež zabezpečiť správnu hodnotu optickej spätnej väzby (napr. pomocou atenuátora A). Signál po prechode rezonátorom je zachytený fotodiódou PD a normalizovaný referenčným signálom získaným z rozdeľovača lúča BS. Ďalším dôležitým faktorom je vzdialenosť M0 od rezonátora vo vnútri lasera. Tieto dve odrazové plochy totiž vytvárajú ďalší rezonátor. Aby sme dosiahli rovnakú optickú spätnú väzbu

³ V článku nájdeme porovnanie s ostatnými metódami typu *cavity-enhanced* ako aj detailný popis techniky a jej konštrukčných detailov neuvedených v tejto práci

pre všetky módy rezonátora M0M1M2 musí byť vzdialenosť medzi M0 a laserom rovnaká ako dĺžka rezonátora M0M1M2 $L_1 + L_2$. To je zabezpečené dvomi posuvmi: mechanickým pre približné nastavenie vzdialenosti a automatickým mikrometrickým posuvom pomocou zrkadla na piezokryštáli. Ten je riadený elektronicky sledovaním symetrie módov rezonátora M0M1M2 [4].

Ladenie laseru ako aj záznam všetkých potrebných signálov je riadené pomocou AD/DA prevodníka pripojeného na PC. Aby táto technika dávala absolútne hodnoty α , riadiaci program v každom druhom preladovaní lasera náhodne vypne laser v jednom z maxím (módov). Nasledné „vyprázdnenie“ rezonátora – *ring down* umožňuje vypočítať presnú hodnotu koeficientu absorpcie α a tým aj okalibrovať celé spektrum. Príklad nameraného spektra metódou OF-CEAS je na obrázku 9. Systém je schopný preladiť laser cez 200 módov rezonátora dlhého približne 1m (jedno rameno 50cm, spektrálna zóna ladenia rádovo 2cm^{-1}) desať krát za sekundu. Dosažená citlivosť sa pohybuje rádovo okolo $5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^{-1}$ za sekundu.

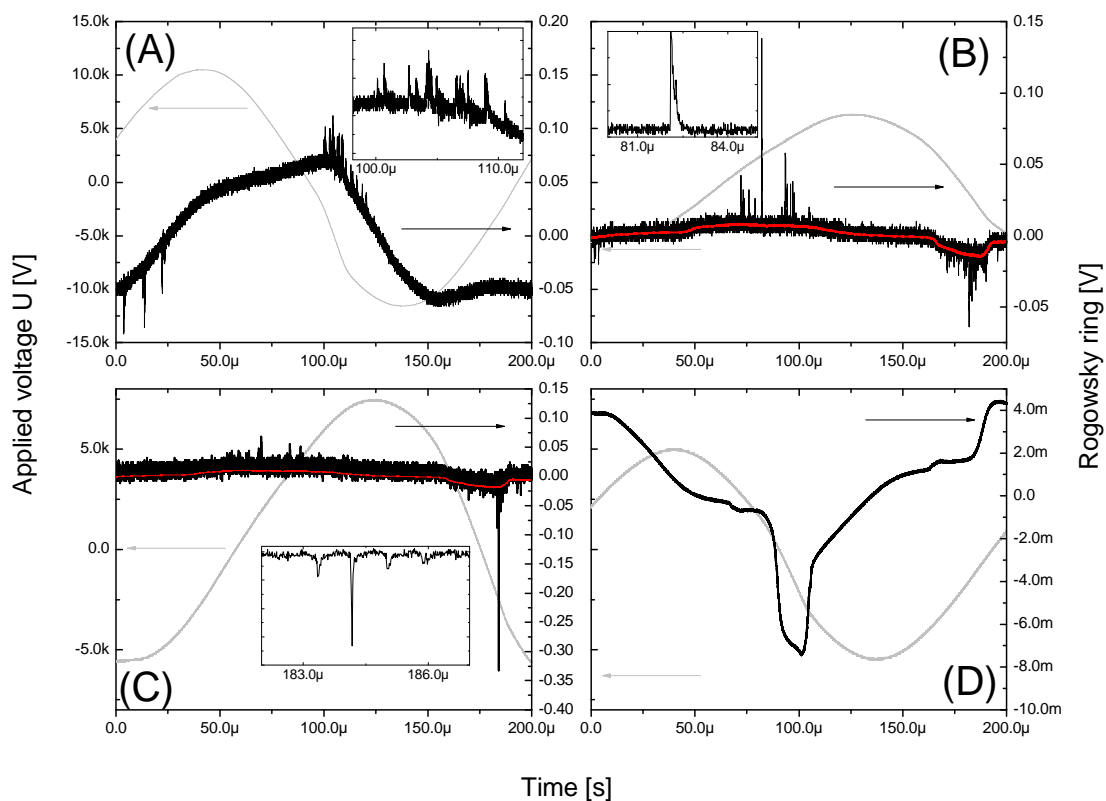


Obr. 9 Spektrum zaznamenané metódou OF-CEAS s rezonátorom v tvare V.

3. Dosiiahnuté výsledky

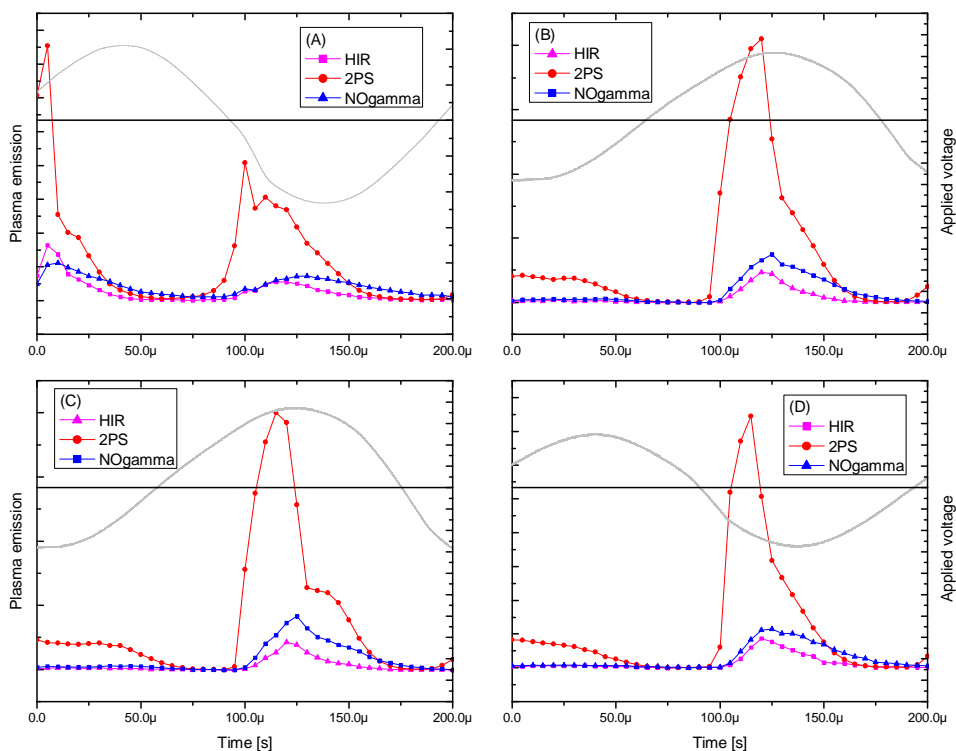
3.1. Štúdium molekulárnych systémov pozorovaných v spektre dielektrického bariérového výboja v okolí atmosférického tlaku

Prvou časťou práce bolo adaptovanie DBD reaktora na spektroskopické pozorovanie pomocou spektrometra typu echelle a vytvorenie algoritmov na kalibráciu a vyhodnocovanie nameraných spektier. Následne sme pozorovali žiarivé systémy molekuly dusíka a kyslíka, v závislosti od parametrov výboja. V experimente sme porovnávali charakter výboja pre dve rôzne hrúbky dielektrických bariér. Obrázok 10 zobrazuje prúd prechádzajúci výbojom v závislosti od napájacieho napätia.



Obr. 10 Priebeh napätia a prúdu (meraného pomocou Rogowského krúžku) pre rôzne parametre výboja. A-2mm hrubé dielektrikum, výkon 0.71W ; B,C a D – 1mm hrubé dielektrikum, výkon 0.63W, 0.86W a 0.29W.

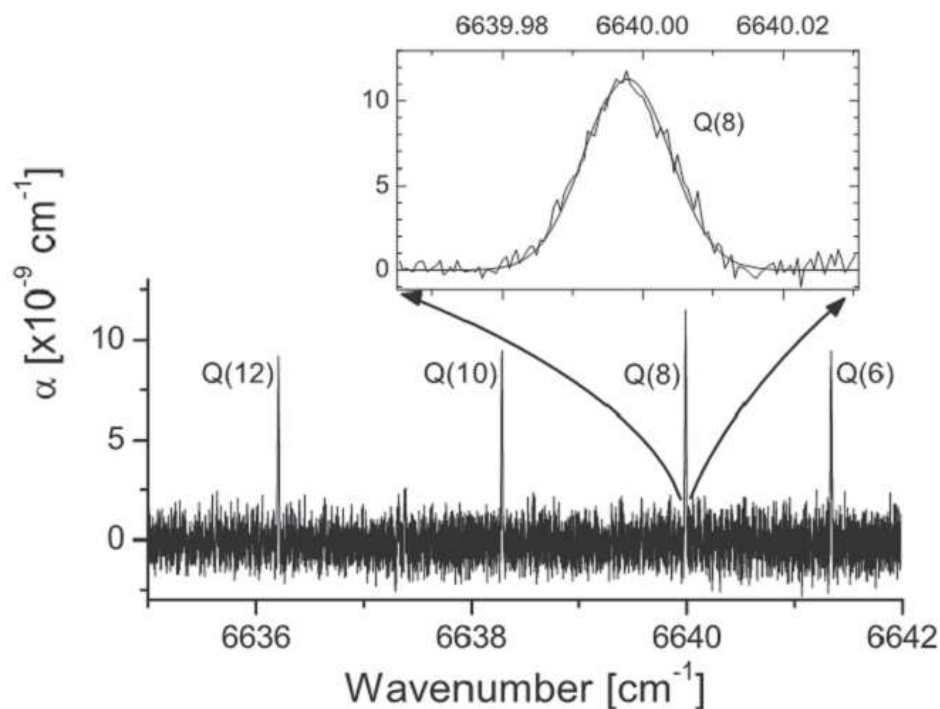
V prípade hrubšieho dielektrika (2mm) výboj pozostával s množstva mikrovýbojov (A). Pri tenších dielektrikách bolo toto správanie pozorované len pre vysoké hodnoty napájacieho napätia (B,C). Pre nižšie hodnoty napätia sme pozorovali spojitý charakter výboja. Obrázok 11 ukazuje závislosť emisie 2.pozitívneho (2PS), NO gama a Herman infrared (HIR) systému od napätia. Spektrá boli akumulované s krokom 5 μ s v spektrálnej oblasti od 220nm po 900nm. Priebehy sú normalizované na maximum 2PS. Najintenzívnejšiu emisiu HIR v pomere ku 2PS sme pozorovali v prípade A čo zodpovedalo najväčšej produkcii metastabilného stavu N₂(A).



Obr. 11 Priebeh emisivity 2.pozitívneho (2PS), NO gama a Herman infrared (HIR) systému od napätia.

3.2. Detekcia singletného kyslíka metódou CRDS

V tejto časti sme sa zaoberali produkou a meraním absorpčného spektra singletného stavu kyslíka $O_2(a^1\Delta^g)$. Za účelom jeho detekcie sme zostrojili CRDS systém pracujúci v oblasti okolo 1500nm, kde sa nachádza absorpčný prechod $O_2(b^1\Sigma_g^+(v=1) - a^1\Delta^g(v=0))$. Detekcia prebiehala pri nízkom tlaku (do 4torr) v zhášanej časti mikrovlnného výboja.

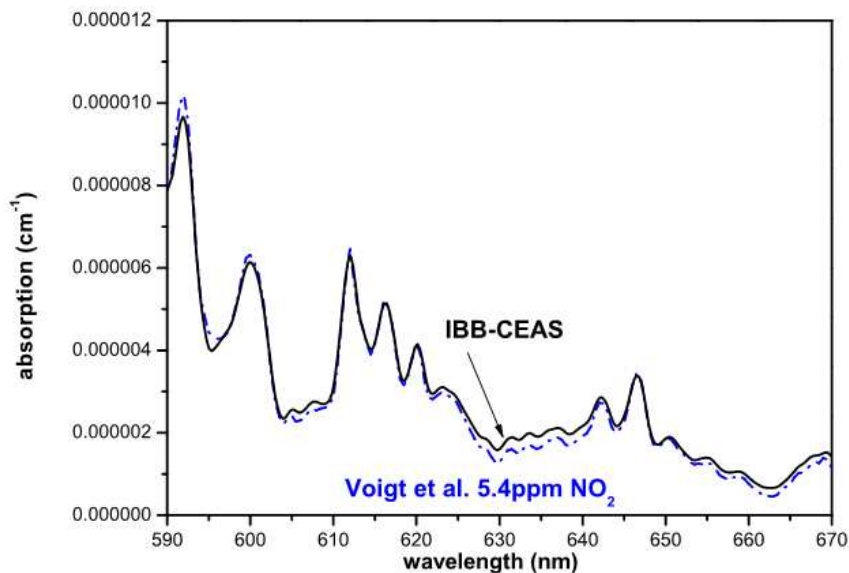


Obr. 12 Časť Q vetvy prechodu $O_2(b^1\Sigma_g^+(v=1) - a^1\Delta^g(v=0))$.

Podarilo sa nám identifikovať 21 doteraz nepublikovaných absorpčných čiar tohto prechodu a dosiahnuť účinnosť tvorby singletného kyslíka približne 7% (Obr. 12). V druhej časti sme sa zamerali na možnosť použitia CRDS pri detekcii tvorby singletného kyslíka v DBD výboji. Vzhľadom na pravdepodobne veľmi nízku účinnosť tvorby metastabilu v tomto výboji v kombinácii s vysokými stratami pri transporte do CRDS detektora sme našimi meraniami nevedeli potvrdiť produkciu tohto stavu v DBD.

3.3. Konštrukcia spektrometra na báze IBB-CEAS s využitím LED diódy

Naším cieľom bolo zostrojenie jednoduchého (čo najmenší počet optických prvkov) detektora na báze IBB-CEAS s využitím červenej LED diódy ako zdroja žiarenia na detekciu stopových množstiev NO_2 a NO_3 .



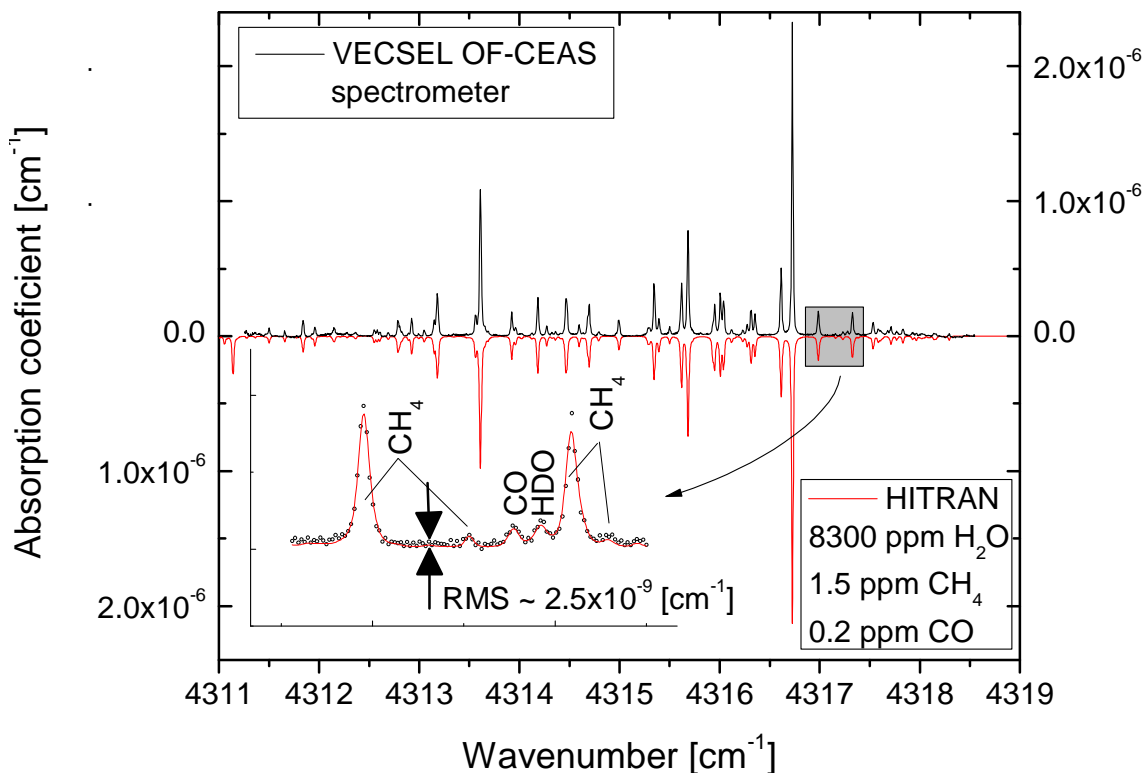
Obr. 12 Absorpčné spektrum NO_2 namerané pomocou IBB-CEAS a nasimulovaná absorpcia pre 5.4ppm NO_2 .

Obrázok 13 ukazuje porovnanie absorpčného spektra NO_2 zaznamenaného nami zostrojeným spektrometrom a modelom zodpovedajúcemu koncentrácii NO_2 5.4 ppm. Dosiadnutá citlivosť na úrovni $5 \cdot 10^{-9} \text{cm}^{-1}$ čo je porovnateľné s technikami využívajúcimi koherentné zdroje (ako napríklad CRDS) avšak pri ďaleko nižších experimentálnych nárokoch.

3.4. Konštrukcia laseru typu VECSEL a jeho aplikácia na optickú spektroskopiu

Hlavnou motiváciou pre konštrukciu VECSELu bola možnosť eliminovať nedostatky DFB laserových diód zostrojených na rovnakej štruktúre. Konkrétne išlo o ich obmedzenú schopnosť

preladovania frekvencie (jednotky nm) a nie celkom ideálnu formu emitovaného lúča (eliptický tvar) a taktiež spektrálnej šírku (niekoľko MHz).



Obr. 13 Atmosférické absorpčné spektrum zaznamenané pomocou OF-CEAS na báze VECSELu (čierne) a pre porovnanie simulácia podľa databázy HITRAN.

Obrázok 13 ukazuje spektrum absorpcie vzduchu získaného metódou OF-CEAS využitím laseru VECSEL. Skonstruovaný laser bol schopný pracovať v oblasti 4290 až 4350 cm^{-1} , s profilom lúča blízko Gaussovskému a spektrálnou šírkou menšou ako 20 kHz . Limit detekcie $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ bol obmedzený hlavne kvalitou rezonátora.

4. Záver

Na záver môžem konštatovať že sme úspešne naplnili ciele dizertačnej práce. Etablovanie rýchlej širokospektrálnej emisnej spektroskopie a CRDS na pracovisku KEF UK v Bratislave na ktorom som sa

významnou mierou podieľal sa neobmedzuje len na experimenty opísané v tejto práci ale je využívané aj iných oblastiach ako napríklad laserom indukovaná spektroskopia. Taktiež techniky vyvinuté v laboratóriu SPECTRO v Grenobli majú bohatý potenciál využitia, či už v podobe lacných prenosných detektorov (IBB-CEAS) alebo spektroskopických analýz v IR oblasti (VECSEL). Jednotlivé výsledky boli opublikované a ich kvalite zodpovedá aj počet vedeckých ohlasov.

5. Literatúra

- [1] K. Lehmann, D. Romanini, J. Chem. Phys. **105** (1996), 10263–10277
- [2] E. Fiedler, A. Hesse, U. Heitmann, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS **78** (2007), 073104
- [3] A. Kastler, Appl. Opt. **1** (1962), 17
- [4] J. Morville, S. Kassi, M. Chenevier, D. Romanini, Appl. Phys. B **80** (2005), 1027–1038
- [5] I. Debecker, A. Mohamed, D. Romanini, Optics Express **13** (2005), 2906-2915
- [6] P. Macko, P. Bano, G. Hlavenka, et al., ACTA PHYS SLOVACA **54** (2004), 263-271
- [7] L. Neale, S. Miller and J. Tennyson, Astrophys. J. **464** (1996), 516-520
- [8] C. M. Lindsay and B. J. McCall, Journal of Molecular Spectroscopy **210** (2001), 60–83
- [9] Y. Ding, P. Macko, D. Romanini, V.I. Perevalov, S.A. Tashkun, J.-L. Teffo, S.-M. Hu, and A. Campargue, Journal of Molecular Spectroscopy **226** (2004) ,146–160
- [10] A. Garnache, A. Liu, L. Cerutti, A. Campargue, Chemical Physics Letters **416** (2005), 22–27
- [11] W. Demtröder. Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation, Ed.: 3. Springer-Verlag, (2002)

6. Práce autora

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC01 Campargue, Alain - Wang, Le - Čermák, Peter 25% - Hu, Shui-Ming : ICLAS-VeCSEL and FTS spectroscopies of C₂H₂ between 9000 and 9500 cm⁻¹

Lit. 23 ázn., 3 obr., 3 tab.

In: Chemical Physics Letters. - Vol. 403, No. 4-6 (2005), s. 287-292

Ohlasy (1):

[o1] 2007 Herman, M.: The acetylene ground state saga. In: Molecular Physics, Vol. 105, No. 17-18, 2007, s. 2217-2241 - SCI ; SCOPUS

ADC02 Triki, M. - Čermák, Peter 25% - Méjean, G. - Romanini, Daniele : Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a red LED source for NO_x trace analysis

Lit. 15 zázň., 4 obr.

In: Applied Physics B-Lasers and Optics. - Vol. 91, No. 1 (2008), s. 195-201

Ohlasy (15):

[o1] 2008 Gherman, T. - Venables, D. S. - Vaughan, S. - Orphal, J. - Ruth, A. A.: Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: Application to HONO and NO₂. In: Environmental Science and Technology, Vol.42, No. 3, 2008, s. 890-895 - SCOPUS

[o1] 2008 Langridge, J. M. - Laurila, T. - Watt, R. S. - Jones, R. L. - Kaminski, C. F. - Hult, J.: Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source. In: Optics Express, Vol. 16, No.14, 2008, s. 10178-10188 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2008 Langridge, J. M. - Ball, S. - Shillings, A. J. L. - Jones, R. L.: A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection. In: Review of Scientific Instruments, Vol. 79, No. 12,2008, Art. No. 123110 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2008 Li, X. Y. - Xia, Y. X. - Huang, J. M. - Zhan, L.: Diagnosis of multiple gases separated from transformer oil using cavity-enhanced Raman Spectroscopy. In: Chinese Physics Letters, Vol. 25, No. 9, 2008, s. 3326-3329 - SCI

[o1] 2008 Li, X. Y. - Xia, Y. X. - Huang, J. M. - Zhan, L.: A Raman system for multi-gas-species analysis in power transformer. In: Applied Physics B, Vol. 93, No. 2-3, 2008, s. 665-669 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2008 Li, X. Y. - Xia, Y. X. - Zhan, L. - Huang, J. M.: Near-confocal cavity-enhanced Raman spectroscopy for multitrace-gas detection. In: Optics Letters, Vol. 33, No. 18, 2008, s. 2143-2145 - SCOPUS

[o1] 2008 Orphal, J. - Ruth, A. A.: High-resolution Fourier-transform cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-infrared using an incoherent broad-band light source. In: Optics Express, Vol. 16, No. 23, 2008, s. 19232-19243 - SCI ;SCOPUS

[o1] 2008 Washenfelder, R. A. - Langford, A. O. - Fuchs, H. - Brown, S. S.: Measurement of glyoxal using an incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer. In: Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, Vol. 8, No. 4, 2008, s. 16517-16553 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2009 Denzer, W. - Hamilton, M. L. - Hancock, G. - Islam, M. - Langley, C. E. - Peverall, R. - Ritchie, G. A. D.: Near-infrared broad-band cavity enhanced absorption spectroscopy using a superluminescent light emitting diode. In: Analyst, Vol. 134, No. 11, 2009, s. 2220-2223 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2009 Fiddler, M. N. - Begashaw, I. - Mickens, M. A. - Collingwood, M. S. - Assefa, Z. - Billign, S.: Laser spectroscopy for atmospheric and environmental sensing. In: Sensors, Vol. 9, No. 12, 2009, s. 10447-10512 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2009 Varma, R. M. - Venables, D. S. - Ruth, A. A. - Heitmann, U. - Schlosser, E. - Dixneuf, S.: Long optical cavities for open-path monitoring of atmospheric trace gases and aerosol extinction. In: Applied Optics, Vol. 48, No. 4, 2009, s. B159-B171 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2009 Watt, R. S. - Laurila, T. - Kaminski, C. F. - Hult, J.: Cavity enhanced spectroscopy of high-temperature H₂O in the near-infrared using a supercontinuum light source. In: Applied Spectroscopy, Vol. 63, No. 12, 2009, s. 1389-1395 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2009 Wu, T. - Zhao, W. - Chen, W. - Zhang, W. - Gao, X.: Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO₂ with a blue light emitting diode. In: Applied Physics B, Vol. 94, No. 1, 2009, s. 85-94 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2010 Kassi, S. - Didriche, K. - Lauzin, C. - de Ghellinck d'Elseghem Vaernewijckb, X. - Rizopoulos, A. - Herman, M.: Demonstration of cavity enhanced FTIR spectroscopy using a femtosecond laser absorption source. In: Spectrochimica Acta -Part A, Vol. 75, No. 1, 2010, s. 142-145 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2010 Van Der Sneppen, L. - Hancock, G. - Kaminski, C. - Laurila, T. - MacKenzie, S. R. - Neil, S. R. T. - Peverall, R. - Ritchie, G. A. D. - Schnippering, M. - Unwin, P. R.: Following interfacial kinetics in real time using broadband evanescent wave cavity-enhanced absorption spectroscopy: a comparison of light-emitting diodes and supercontinuum sources. In: Analyst, Vol. 135, No. 1, 2010, s. 133-139 - SCI ; SCOPUS

ADC03 Földes, Tomáš 20% - Čermák, Peter 20% - Macko, Martin 20% - Veis, Pavel 20% - Macko, Peter 20%: Cavity ring-down spectroscopy of singlet oxygen generated in microwave plasma

Lit. 30 záz., 3 obr., 1 tab.

In: Chemical Physics Letters. - Vol. 467, No. 4-6 (2009), s. 233-236

AED Vedecké práce v domácich recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách

AED01 Földes, Tomáš 17% - Foltin, Viktor 16,6% - Čermák, Peter 16,6% - Veis, Pavel 16,6% - Lukáč, Peter 16,6% - Macko, Peter 16,6%: Cavity Ring-Down Spectrometer-new highly sensitive detection technique at Comenius University in Bratislava

Lit. 21 záz., 10 obr.

In: Acta Physica Universitatis Comenianaee-New Series, Vol. 46-47 (2005-2006) . - Bratislava : Comenius University Press, [2007]. - S. 53-64. - ISBN 978-80-223-2328-4

AED02 Foltin, Viktor 17% - Jašík, Juraj 16,6% - Varga, Juraj 16,6% - Čermák, Peter 16,6% - Macko, Peter 16,6% - Veis, Pavel 16,6%: Study of N2 plasma generated by RF discharge. Nitrogen-first negative and second positive system investigation

Lit. 22 záz., 4 obr.

In: Acta Physica Universitatis Comenianaee-New Series, Vol. 46-47 (2005-2006) . - Bratislava : Comenius University Press, [2007]. - S. 65-72. - ISBN 978-80-223-2328-4

AFA Publikované pozvané príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

AFA01 Földes, Tomáš 20% - Végső, Karol 20% - Čermák, Peter 20% - Veis, Pavel 20% - Macko, Peter 20%: Cavity ring-down spectroscopy using telecom diode lasers

Recenzované

Lit. 50 záz., 2 obr.

In: 16th Polish-Slovak-Czech Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics. - Bellingham : SPIE, 2008. - Art. No. 714107 [10 s.]. - ISBN 978-0-8194738-3-7. - (Proceedings of SPIE ; Vol. 7141)

[Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics 2008 : Polish-Slovak-Czech Optical Conference. 16th, Polanica Zdrój, 8.-12.9.2008]

POZNÁMKA: Vyšlo aj ako abstrakt - 16th Czech-Polish-Slovak Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics. - Wroclav : Wroclaw University of Technology, 2008. - S. 110. -

AFC Publikované příspěvky na zahraničních vědeckých konferencích

AFC01 Čermák, Peter 20% - Varga, Juraj 20% - Macko, Peter 20% - Martišovitš, Viktor 20% - Veis, Pavel 20%: Study of nitrogen molecular systems observed in NIR spectra in DBD at near and over atmospheric pressure

Lit. 18 zázň., 7 obr.

In: 28th International Conference on Phenomena in Ionized Gases. - Prague : Institute of Plasma Physics AS CR, 2007. - S. 2025-2028. - ISBN 978-80-87026-01-4

[ICPIG 2007 : International Conference on Phenomena in Ionized Gases. 28th, Prague, 15.-20.7.2007]

AFC02 Čermák, Peter 20 % - Varga, Juraj 20 % - Macko, Peter 20 % - Martišovitš, Viktor 20 % - Veis, Pavel 20 %: Study of nitrogen dielectric barrier discharge at near and over atmospheric pressure by optical emission spectroscopy

Recenzované

Lit. 21 zázň.

In: 16th Annual Conference of Doctoral Students WDS '07, Part 2 : Physics of Plasmas and Ionized Media . - Praha : Matfyzpress, 2007. - S. 101-105. - ISBN 978-80-7378-024-1

[WDS 2007 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 16th, Praha, 5.-8.6.2007]

AFC03 Földes, Tomáš 25 % - Čermák, Peter 25 % - Veis, Pavel 25 % - Macko, Peter 25 %: Cavity ring-down spectroscopy of singlet oxygen generated in microwave plasma

Recenzované

Lit. 9 zázň.

In: 16th Annual Conference of Doctoral Students WDS '07, Part 2 : Physics of Plasmas and Ionized Media . - Praha : Matfyzpress, 2007. - S. 134-138. - ISBN 978-80-7378-024-1

[WDS 2007 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 16th, Praha, 5.-8.6.2007]

AFC04 Čermák, Peter 20% - Rakovský, J. - Annusová, A. - Martišoviš, Viktor 20% - Veis, Pavel 20%: Time resolved broadband spectroscopy of nitrogen dielectric barrier discharge around atmospheric pressure

Lit. 16 zázň., 5 obr.

In: HAKONE XI: Contributed Papers, Vol. 1. - Toulouse : Université Paul Sabatier, 2008. - S. 163-167

[HAKONE 2008 : International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry. 11th, Oléron Island, 7.-12.9.2008]

AFC05 Grolmusová, Z. 11% - Mináriková, L. - Rakovský, Jozef 11% - Čermák, Peter 11% - Veis, Pavel 11% - Kopáni, Martin - Jakubovský, J. - Babál, P. - Čaplovičová, M. : Elementar LIBS analysis of biological samples

Lit. 6 zázň., 6 obr.

In: WDS 2009: Proceedings of Contributed Papers: Part III Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRES, 2009. - S. 189-192. - ISBN 978-80-7378-103-3

[WDS 2009 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 18th, Prague, 3.-5.6.2009]

URL:

http://www.mff.cuni.cz/veda/konference/wds/contents/pdf09/WDS09_332_f4_Grolmusova.pdf

AFC06 Rakovský, Jozef 16% - Janík, Ján - Čermák, Peter 16% - Horňáčková, M. - Rossi, L. 16% - Veis, Pavel 16%: LIBS analysis of deposited diamond

Lit. 7 zázň., 6 obr.

In: WDS 2009: Proceedings of Contributed Papers: Part II Physics of Plasmas and Ionized Media. - Prague : MATFYZPRES, 2009. - S. 111-114. - ISBN 978-80-7378-102-6

[WDS 2009 : Week of Doctoral Students : Annual Conference of Doctoral Students. 18th, Prague, 3.-5.6.2009]

URL: http://www.mff.cuni.cz/veda/konference/wds/contents/pdf09/WDS09_218_f2_Rakovsky.pdf

AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

AFH01 Jašík, Juraj 16% - Földes, Tomáš 16% - Čermák, Peter 16% - Plavčan, Jozef 16% - Macko, Peter 16% - Veis, Pavel 16%: High sensitivity spectroscopy using cavity ring-down spectroscopy and laser induced breakdown spectroscopy for trace detection

In: 19th Slovak-Czech Spectroscopic Conference: Book of Abstracts. - Bratislava : Comenius University, 2008. - S. 72. - ISBN 978-80-220-2557-8

[Slovak-Czech Spectroscopic Conference. 19th, Častá-Papiernička, 12.-16.10.2008]

AFL Postery z domácich konferencií

AFL01 Földes, Tomáš - Čermák, Peter - Macko, Martin - Foltin, Viktor - Veis, Pavel - Macko, Peter : Cavity ring-down spectroscopy of singlet oxygen generated in microwave plasma

Lit. 3 záz., 2 obr.

In: SAPP : 16th Symposium on Applications of Plasma Processes. - Bratislava : FMFI UK, 2007. - S. 161-162. - ISBN 978-80-89186-13-6

[SAPP 2007 : Symposium on Applications of Plasma Processes. 16th, Podbanské, 20.-21.1.2007]

[Research of Plasma Physics and Applications in Visegrad Countries 2007 : Workshop. Podbanské, 22.-25.1.2007]

EDJ Prehľadové práce, odborné preklady v časopisoch a zborníkoch

EDJ01 Veis, Pavel - Macko, Peter - Foltin, Viktor - Jašík, Juraj - Varga, Juraj - Kötelesová, Z. - Krištof, J. - Guláš, Michal - Földes, Tomáš - Kyliánová, A. - Čermák, Peter : Optická spektroskopia plynov a plazmy

In: Československý časopis pro fyziku. - Sv. 55, č. 6 (2005), s. 509-510

Štatistika kategórií (Záznamov spolu: 15):

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch (3)

AED Vedecké práce v domácich recenzovaných vedeckých zborníkoch, monografiách (2)

AFA Publikované pozvané príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách (1)

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách (6)

AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií (1)

AFL Postery z domácich konferencií (1)

EDJ Prehľadové práce, odborné preklady v časopisoch a zborníkoch (1)

Štatistika ohlasov (16):

[o1] Citácie v zahraničných publikáciách registrované v citačných indexoch (16)

