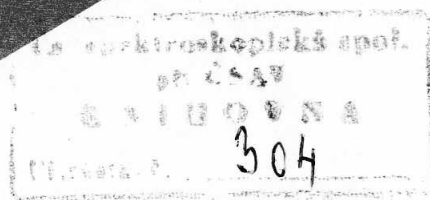


Československá spektroskopická společnost



Bulletin



57
1989



Československá společnost pro spektroskopii
Czechoslovak Society for Spectroscopy

Bulletin

57
1989

40

Bulletin
Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 57

květen 1989

ČTYŘICET LET
ČESKOSLOVENSKÉ
ORGANIZOVANÉ
SPEKTROSKOPIE
1949 - 1989

LABORATOŘ OPTICKÉ SPEKTROSKOPIE
S VYSOKÝM SPEKTRÁLNÍM A ČASOVÝM ROZLIŠENÍM

společné pracoviště

Fyzikálního ústavu University Karlovy

a katedry chemické fyziky matematicko-fyzikální fakulty UK

VYBAVENÍ - EXPERIMENTÁLNÍ MOŽNOSTI - DOSAŽENÉ VÝSLEDKY 1985-9

redakčně připravil : Dr. Jan Hála, CSc

O b s a h

Úvod (Jan Hála)	3
Laboratoř časově rozlišené a stacionární spektroskopie ve viditelné a ultrafialové oblasti (M.Šíp, J.Večeř, P.Heřman, O.Jelínek)	4
Modulární UV-VIS spektrometr s monochromátorem vysokého rozlišení (V.Baumruk, J.Bok, P.Praus, J.Štěpánek)	10
Pikosekundová laserová laboratoř (P.Malý, A.Svoboda, J.Pantoflíček, J.Večeř)	15
Nízkoteplotní laserová luminiscenční laboratoř vysokého rozlišení - hole burning (I.Pelant, J.Hála, M.Ambrož, J.Dian, M.Vácha, V.Kohlová)	21
Fourierovský infračervený spektrometr (M.Zvára, P.Hlídek, M.Urbanová)	29
Kryomagnetický systém (V.Pařízek, Š.Višňovský)	34
Aparatura pro vidovou spektroskopii dielektrických optických planárních vlnovodů (M.Matyáš Jr., J.Bok, T.Sikora)	37

Úvod

Prudký rozvoj laserové, detekční a výpočetní techniky podmínil podstatné změny v optické spektroskopii vysokého časového i energetického rozlišení. Tento proces se výrazně projevil i v Laboratoři optické spektroskopie s vysokým spektrálním a časovým rozlišením, společnému pracovišti Fyzikálního ústavu University Karlovy a katedry chemické fyziky MFF UK, kde v průběhu 8.pětiletky došlo k dalšímu rozšíření experimentálních možností. Soubor 7 presentovaných příspěvků vychází ze "Základní informace o Laboratoři optické spektroskopie s vysokým spektrálním a časovým rozlišením" vydané v Praze v roce 1985 a podává aktuální informaci o současném spektroskopickém vybavení, experimentálních možnostech i hlavních výsledcích dosažených od roku 1985.

Prvé dvě části jsou převážně věnovány optické spektroskopii vysokého časového, resp. spektrálního rozlišení (Ramanův rozptyl) nukleových kyselin a jejich složek. Využití ultrakrátkých světelných pulsů pro výzkum optických vlastností polovodičů je hlavním obsahem třetí části. Výsledky site selektivní a hole burning spektroskopie fotosyntetických systémů společně s průmyslově významnou aplikací nízkoteplotní infračervené luminiscence příměsí v krystalickém křemíku jsou popsány ve čtvrté části. Pátá část se týká především fourierovské infračervené spektroskopie polovodičů typu $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Šestá kapitola se zabývá studiem magnetooptických jevů polovodičových materiálů typu $Pb_{1-x}Sn_xTe$ a v závěrečné sedmé části je pojednáno o vidové spektroskopii dielektrických optických planárních vlnovodů.

Laboratoř časově rozlišené a stacionární spektroskopie
ve viditelné a ultrafialové oblasti

M.Šíp, J.Večeř, P.Heřman, O.Jelínek

Fyzikální ústav University Karlovy při MFF UK
oddělení biofyziky
Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

1. Úvod

V důsledku rozvoje laserové techniky v oblasti generace krátkých a ultrakrátkých světelných impulsů se ve fyzice pevných látek, v molekulární i buněčné biofyzice, v chemii a biologii stále hojněji využívají spektroskopické metody s časovým rozlišením pro sledování dynamiky rychlých pochodů na molekulární úrovni. Laboratoř slouží ke komplexnímu spektrálně-dynamickému výzkumu kondensované fáze ve viditelné a ultrafialové oblasti v oboru časů od 10s do 10ps.

Postupně byl vybudován modulární experimentální systém pro impulsní fluorescenční spektroskopii, který je koncipován jako přestavitelné seskupení jednotlivých modulů a umožňuje měřit jak dohasínání fluorescence a emisní anisotropie, tak i časově rozlišená fluorescenční spektra v časovém oboru (10^{-12} - 10^{-4})s. Jako generátor světelných impulsů slouží sestava Ar^+ laseru se synchronizací modů a synchronně čerpaného barvivového laseru. V detekční části aparatury lze podle charakteru experimentu alternativně použít buď systém časově korelovaného čítání jednotlivých fotonů nebo rozmitací kameru pro přímý záznam ultrarychlých dějů.

Stacionární měření polarizovaných fluorescenčních i fosforescenčních spekter pevných krystalických vzorků nebo zmrzlých organických skel od teplot kapalného helia při konstantní teplotě i v režimu lineárního ohřevu při termoluminiscenci je možné provádět na universální luminiscenční aparatuře.

Pro měření propustnosti nebo absorpance kapalných vzorků slouží dvoupaprskový spektrofotometr SPECORD M40 firmy Carl Zeiss Jena (NDR). Dále je v laboratoři optický mnohakanálový analyzátor OMA2 firmy EG&G (USA), který může být podle potřeby využíván při experimentech na různých aparaturách i v autonomním režimu.

2. Experimentální zařízení

Základem impulsního fluorescenčního spektrofotometru je laserový zdroj ultrakrátkých světelných impulsů [1]. Tvoří jej

standardní uspořádání čerpacího Ar^+ laseru s aktivní synchronizací modů na čáře 514 nm, generujícího světelné impulsy o délce 80 - 200 ps s opakovací frekvencí 82 MHz a barvivového laseru s prodlouženým rezonátorem. V něm dochází k tzv. synchronnímu čerpání, kdy periodická synchronní modulace zisku aktivního prostředí vyvolává generaci ultrakrátkých světelných impulsů o trvání 3 - 5 ps s plynulou přeladitelností ve spektrální oblasti generace laserového barviva (např. pro Rhodamin 6G 580 - 620 nm). Střední výkon závisí na vlnové délce a použitém barvivu; u Rh6G se v maximu dosahuje asi 70 mW, čemuž odpovídá energie jednoho impulsu řádu nJ. Opakovací frekvence 82 MHz se používá při měření s rozmitací kamerou v režimu synchroscan.

Při měření pomocí korelovaného čítání fotonů se do konfigurace laserového systému zařazuje akustooptický modulátor - cavity dumper, který umožňuje vybírat ze základního sledu impulsů 82 MHz dílčí frekvence až do jednotlivých impulsů. Nutnost omezení frekvence excitačních impulsů vyplývá jednak z omezených možností čítací elektroniky, jednak z toho, že časové okno při základní frekvenci (≈ 12 ns) je pro některá měření v nanosekundové oblasti příliš krátké.

Pro rozšíření rozsahu laditelnosti vlnových délek do ultrafialové oblasti je užíván zdvojovač frekvence na krystalu KDP s úhlovým laděním. Při použití barviva Rh6G je možné po zdvojení přeladovat vlnovou délku záření v rozsahu 290 - 310 nm.

Křemenná květa se vzorkem se umísťuje do termostatovaného držáku ve vzorkové komoře, v níž jsou tři dichroitické zásuvné polarizátory ovládané elektromagneticky pomocí počítače. Emitované světelné záření je soustředováno spojnou čočkou na vstupní štěrbinu monochromátoru Jobin-Yvon H20, jehož výstupní štěrbina může být zobrazena buď na fotokatodu rychlého fotonásobiče nebo na vstupní štěrbinu rozmitací kamery.

Časově korelované čítání jednotlivých fotonů je jednou z nejpoužívanějších metod pro fluorescenční měření v časovém oboru 10^{-10} - 10^{-4} s. Princip metody je založen na opakované excitaci vzorku krátkým světelným impulsem s následným zaznamenáním časového intervalu mezi okamžikem excitace a okamžikem detekce prvního emitovaného fotonu. V paměti mnohakanálového analyzátoru MCA se po vícenásobném opakování měřicího cyklu vytvoří histogram četnosti detegovaných fotonů v závislosti na době od okamžiku excitace. Ze statistiky vyplývá, že je-li splněna podmínka detekce maximálně jednoho fotonu na excitační záblesk, pak tento histogram přesně odráží časovou závislost dohasínání intenzity fluorescence ze vzorku.

Kombinace naší sestavy Ar^+ výkonového laseru (SP171-19 + mode locker, barvivový laser SP375 s prodlouženým rezonátorem + cavity dumper) s modulárním detekčním systémem časově korelovaného čítání jednotlivých fotonů umožňuje provádět měření s vysokou citlivostí a vysokým dynamickým rozsahem (až 10^8). Časové rozlišení závisí na použitém fotonásobiči a pohybuje se okolo 100 ps. Vysoká opakovací frekvence excitačních pulsů (až 4 MHz) umožňuje zkrátit dobu potřebnou k akumulaci dat obvykle na 5 - 10 minut. Měření probíhá automaticky a je řízeno mikro počítačem MITAC. Fotonásobiče typu RCA 8850 pokrývají spektrální oblast 185 - 920 nm.

Rozmitací kamera je detekčním systémem, umožňujícím měření světelných jevů s časovým rozlišením jednotek pikosekund. V principu jde o optoelektronický přístroj, kde elektronový svazek vycházející z fotokatody je vychylován z původního směru pomocí velmi rychle lineární změny vychylovacího napětí. Napětí, které se používá pro vychylování elektronového svazku, dosahuje hodnot 15 - 20 kV, rychlost, kterou se stopa paprsku pohybuje po stínítku, je kolem $2 \cdot 10^6$ m/s. Vychylování elektronového svazku je spouštěno vnějším elektronickým obvodem, který je spínáný fotodetektorem se subnanosekundovou odezvou (100 ps). Impulsem k sepnutí spouštěcího obvodu je referenční světelný impuls, který dopadá na zmíněný fotodetektor s vhodně voleným časovým předstihem vůči události zaznamenávané rozmitací kamerou. Primární informací, kterou nám poskytují záznam stopy elektronového svaz-

ku na fluorescenčním stínítku, je závislost intenzity vybraného světelného záření dopadajícího na fotokatodu na čase. Tak se znamenávají jednorázové ("single shot") děje. V případě, že je pro existenci vzorku k dispozici laser o vysoké opakovací frekvenci, lze s výhodou k registraci použít rozmitací kameru, na jejíž vychylovací destičky je přiváděno vysoké napětí sinusového průběhu o frekvenci rovné opakovací frekvenci laseru, jehož amplituda a fáze se volí tak, aby na stínítku byla zobrazena část děje rozmítaná kvazilineární částí sinusoidy. Tento typ rozmitací kamery se nazývá synchroscan.

Oproti korelovanému čítání fotonů má rozmitací kamera mnohem větší časové rozlišení dosahující jednotek pikosekund. Naproti tomu citlivost a dynamický rozsah jsou u rozmitací kamery nižší než u časově korelovaného čítání jednotlivých fotonů. Obě uvedené detekční metody se však dobře navzájem doplňují. Kamera v jednorázovém detekčním režimu je universální detekční systém pro jednorázové děje v časovém rozsahu až do jednotek ps, v režimu synchroscan se detegují opakované optické jevy s vyšší citlivostí a časovým rozlišením do desítek pikosekund.

Základní těleso je vybaveno trubicí s fotokatodou typu S20 UV, umožňující detekci světelných pulsů v oboru vlnových délek 180 - 800 nm s maximálním časovým rozlišením 2 ps.

Pro stacionární měření polarizované nízkoteplotní luminiscence slouží universální klasická luminiscenční aparatura. K excitaci luminiscence se používá vysokotlaká xenonová výbojka XBO 500 (500 W), jejíž světlo je fokusováno křemennou čočkou na vstupní šterbinu excitačního monochromátoru SPM 1 (Carl Zeiss Jena). Monochromatické záření po průchodu vhodným filtrem a další křemennou čočkou dopadá na vzorek v universálním skleněném kryostatu, který je opatřen okénky z taveného křemene. Je možné pracovat se vzorkem buď ve vakuu nebo v imerzi chladicího media - kapalného dusíku nebo helia při konstantní teplotě nebo při rovnoměrně rostoucí teplotě (termoluminiscence). Emitované záření je fokusováno křemennou čočkou na vstupní šterbinu analyzujícího mřížkového monochromátoru Monospek 600 firmy Rank-Hilger a na výstupu detegováno fotonásobiči v režimu měření stejnosměrného proudu nebo čítání fotonů pomocí fotometrického systému Spex

(USA). Výsledný analogový signál je zaznamenán X, Y, Y' zapisovačem Honeywell. Pro měření polarizované luminiscence je možno zařadit do optické dráhy dichroitické polarizátory, kterými lze rotovat pomocí speciální řídicí jednotky s krokovým motorem. Tato aparatura byla původně plně ovládána minipočítačem HP 9603A včetně vyhodnocování měření a korekcí spekter. Výhledově se uvažuje o jejím přímém zapojení na mikropočítač MITAC.

Propustnost nebo absorpance kapalných vzorků je měřena dvoupaprskovým spektrofotometrem SPECORD M40 firmy Carl Zeiss Jena (NDR), který je umístěn v sousedství laserového systému. Jeho spektrální rozsah je od 185 do 900 nm a přídatná zařízení umožňují měřit rovněž odrazivost a fluorescenci pevných vzorků.

Optický mnohakanálový analyzátor OMA2 firmy EG&G (USA) ve srovnání s dřívějšími metodami detekce světla poskytuje množství výhod při měření spektrálních, prostorových i časových charakteristik světla. Skládá se z citlivého vidikonového detektoru typu SIT ("Silicon Intensified Target"), kontrolní jednotky a řídicí konzoly s mikropočítačem. K ukládání dat a kreslení naměřených závislostí slouží vnější disková paměť a zapisovač.

Prostorové rozlišení zajišťuje plošná matice diod na křemíkovém terčíku detektoru SIT o aktivní ploše 12.5 x 12.2 mm s 500 měřicími kanály v obou rozměrech (500 x 512 obrazových elementů v osách X a Y). S fotokatodou typu S20 a předřazeným scintilátorem je možné měřit světlo od ultrafialové oblasti v intervalu vlnových délek 200 a 800 nm. Časového rozlišení je dosaženo elektrostatickým hradlováním detektoru pomocí vysokonapěťového pulsního generátoru (až 40 ns), popřípadě časováním čtení obrazu na

terčíku elektronovým paprskem ($10^{-1} - 10^4$)s. Rychlost čtení jednoho kanálu je v rozmezí od 20 μ s do 140 μ s nastavitelná po krocích 20 μ s. Optický mnohakanálový analyzátor je možno spojit s polychromátorem HR320S typu Czerny-Turner s holografickými difrakčními mřížkami nebo s rozmitací kamerou pro analýzu dvojdimenzionálního záznamu ze stínítka.

V laboratoři pracuje rovněž mikropočítačový řídicí a výpočetní systém tvořený IBM PC-AT kompatibilním mikropočítačem MITAC, který je určen k řízení experimentu, sběru dat a zpracování výsledků. Mikropočítač je přímo napojen na následující zařízení :

- 1) Časově korelované čítání jednotlivých fotonů - řízení experimentu, sběr dat
- 2) Rozmitací kameru - sběr dat
- 3) Optický mnohakanálový analyzátor - sběr dat

V budoucnosti se plánuje připojení universální luminiscenční aparatury a spektrofotometru SPECORD M40.

Programové vybavení umožňuje kromě řízení experimentu provádět i dekonvoluční globální analýzu časového dohasínání fluorescencí pro běžně používané modelové případy (multiexponenciální dohasínání, rezonanční přenos excitační energie, reakce v excitovaném stavu, metoda exponenciální sady) a globální analýzu časového dohasínání fluorescenční anisotropie (multikomponentní dohasínání s absolutním členem, obecný model pro určování parametrů uspořádání P_2 , P_4).

3. Použité spektroskopické metody

Metody klasické absorpční a emisní spektroskopie se v laboratoři používají pro zjišťování energetické struktury látek včetně sledování přenosu energie mezi molekulami donoru a akceptoru. Byla rovněž rozpracována metodika mnohakanálové spektroskopie pro rychlé stanovení koeficientu spektrální odrazivosti u materiálů, jejichž povrch doznává změn.

Velmi podstatnou úlohu má fluorescenční spektroskopie při studiu konformací a dynamiky biologických systémů. Přitom se užívá tří základních metodických přístupů :

První spočívá v závislosti emisních vlastností fluorochromu na jeho bezprostředním okolí. Změn emisních spekter, kvantových výtěžků a dob dohasínání luminiscence se užívá ke studiu polarizovanosti zajímavých míst v makromolekulách a k detekci konformačních změn, ke kterým může dojít v důsledku změn podmínek nebo při interakci systému s malými molekulami.

Druhý přístup je založen na studiu přenosu excitační energie mezi molekulami donoru a akceptoru. Luminiscence umožní získat informaci o vzdálenosti mezi těmito molekulami, jakož i o změnách, ke kterým dochází, je-li systém nějakým způsobem ovlivňován.

Třetí aplikací je využití polarizované luminescence pro určování velikosti, tvaru a ohebnosti makromolekul v roztoku, stanovení orientace a výzkum pohybů molekul v biologických membránách.

Impulsní měření dynamické depolarizace fluorescence podávájí daleko detailnější obraz rotačních pohybů proti obvyklým stacionárním měřením, které poskytují pouze zprůměrované hodnoty. Zkoumaný makromolekulární systém, označený vhodnou fluorescenční značkou, je excitován krátkým impulsem lineárně polarizovaného světla. V kolmém směru jsou pak detegovány výsledné intenzity fluorescence I_{\parallel} a I_{\perp} pomocí polarizátoru orientovaného rovnoběžně a kolmo ke směru polarizace excitujícího světla. $I_{\parallel}(t)$ a $I_{\perp}(t)$ jsou složité funkce času a závisí jak na době dohasínání fluorescence fluorochromu τ_f , tak na rotačním pohybu makromolekuly jako celku. Je však možno dokázat, že sumární luminescence I_s vyjádřená vztahem

$$I_s(t) = I_{\parallel}(t) + 2 I_{\perp}(t)$$

závisí pouze na dohasínacích charakteristikách fluorochromu a nikoliv na jeho rotačním pohybu.

Naproti tomu emisní anisotropie $a(t)$, definovaná jako

$$a(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2 I_{\perp}(t)}$$

závisí pouze na rotačním pohybu fluorochromu. Jestliže jde o fluorescenční molekulu, která je pevně připojena na makromolekulu tvaru koule, potom dohasínání emisní anisotropie má rovněž jednoduchou exponenciální závislost

$$a(t) = a(0)\exp(-t/\tau_p)$$

kde τ_p je rotační korelační čas pro tuhou kouli, který souvisí s rotační difúzní konstantou vztahem

$$\tau_p = \frac{1}{6D_p}$$

Emisní anisotropie $a(t)$ dohasíná podle jedné exponenciály výlučně v případě sférické částice, kdy depolarizační rotace navázaného fluorochromu jsou symetrické a izotropní. Není-li experimentální závislost $\log|a(t)|$ přímková, ale jeví zakřivení, pak to znamená, že emitující částice je buď vysoce asymetrická, nebo není tuhá, nýbrž ohebná. Z průběhu funkce $a(t)$ lze tedy usuzovat na velikost, tvar a flexibilitu molekulárního systému, k němuž je fluorochromní jednotka navázána.

4. Výsledky

Značná pozornost byla v laboratoři věnována energetické struktuře modelových látek pro nukleové kyseliny. Podařilo se získat nejen spektrální charakteristiky, ale i kinetiky vzniku

a rozpadu excitovaných stavů u složek nukleových kyselin včetně konvolučních kinetik excimerů [2].

Byla rozpracována metoda pro měření optické odrazivosti biologického materiálu v zemědělské výrobě na základě mnohokanálové spektroskopie [3], která byla dále aplikována i pro stanovení zbytkového obsahu vody v krmivech (sušená vojtěška) [4].

Celá řada fluorescenčních metod byla použita ve výzkumu fyzikálních vlastností biologických membrán i buněk. Pomocí karbocyaninového barviva se podařilo na základě měření polarizované pulsní fluorescence monitorovat změny v transmembránovém potenciálu [5], [6].

5. Literatura

- [1] M.Šíp, P.Heřman, J.Štěpánek, O.Jelínek : Systém pro impulsní fluorescenční spektroskopii s vysokým rozlišením. Čs.čas.fyz. A38(4), 1988, 380-390
- [2] O.Jelínek, M.Šíp, J.Večeř, P.Heřman : The Spectral and Time Characteristics of Luminescence in Model Substances for Nucleic Acids in Ultrafast Phenomena in Spectroscopy, Eds.: Z.Rudzikas, A.Piskarskas, R.Baltramiejunas, World Scientific International Publishers, Singapore-London-Hong Kong-New York, 1988
- [3] O.Jelínek, J.Večeř, I.Čištínová, S.Haš : Metodika pro měření optické odrazivosti biologického materiálu v zemědělské výrobě. Zemědělská technika, 34(LXI), 1988, č. 2, 81-88
- [4] O.Jelínek, J.Večeř, V.Čech, H.Mašková : The Effect of Moisture Content on the Optical Reflectance of Lucerne. Scientia agriculturae Bohemoslovaca 20 (XXXVII), 1, 1988, 65-70
- [5] M.Šíp, P.Heřman, V.Hrouda : A New Approach to Transmembrane Potential Monitoring: Ultrafast Fluorescence Decay Studies of Carbocyanine Dye diS-C₃-(5) Second International Conference on Laser Scattering Spectroscopy of Biological Objects, Pécs 1988, 36
- [6] M.Šíp, P.Heřman, J.Plásek, V.Hrouda : Mechanism of Fluorescence Response of Carbocyanine Dye diS-C₃-(5) on Transmembrane Potential Changes: Ultrafast Time-Resolved Fluorescence Studies 14th International Congress of Biochemistry, TU July 12, Prague 1988, 115

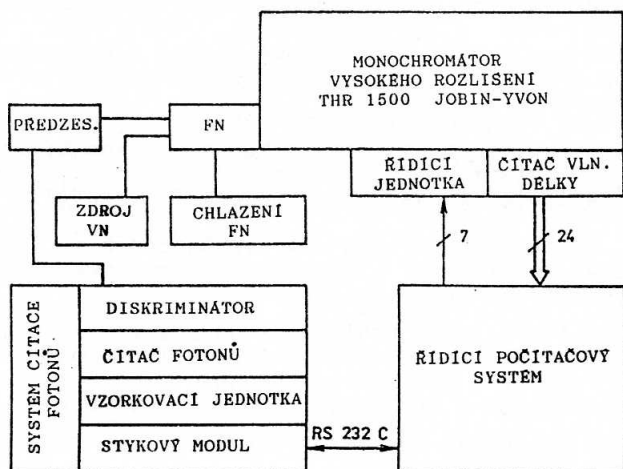
Modulární UV-VIS spektrometr s monochromátorem vysokého rozlišení

V. Baumruk, J. Bok, P. Praus a J. Štěpánek

Fyzikální ústav University Karlovy
Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

1. Úvod

Spektrální analyzátor a detekční systém jsou základními částmi každého spektrometru. V optické spektroskopii s vyšším rozlišením jsou to také nejnákladnější části zařízení. Proto se zdá být rozumným vytváření modulárních aparatur s přestavitelnou excitační a vzorkovou částí a stabilním spektrálním analyzátozem, detekčním systémem a řídicím počítačem, které v určitém spektrálním oboru umožňují realizovat řadu spektroskopických technik. Tento přístup jsme použili i v naší laboratoři, když jsme vytvářeli spektrometr s UV-VIS monochromátorem vysokého rozlišení.



Obr. 1 Schema uspořádání stabilních částí spektrometru

2. Experimentální zařízení

Jako disperzní element je ve spektrometru používán jednodívkový monochromátor THR 1500 (Jobin-Yvon). Je to monochromátor Czerny-Turnerovy konfigurace vybavený planární holografickou mřížkou (vyměnitelnou) s možností jednoduchého nebo dvojitého průchodu záření. Jeho ohnisková délka je 1500 mm, světelnost $f/12$, disperze 0.26 nm/mm při jednoduchém, resp.

0.13 nm/mm při dvojitým průchodu. Reálná rozlišovací schopnost dosahuje v režimu dvojitého průchodu hodnoty 300.000.

Monochromátor je vybaven řídicí jednotkou CIV 301. Pohyb mřížky je nezávisle na hnacích motorech registrován pomocí inkrementálního čidla, které generuje elektrické impulzy odpovídající ekvidistantním změnám vlnové délky po 0.001 nm. Impulzy jsou zpracovávány čítačem vlnové délky PCS 601 (Elasta), který zobrazuje nastavenou vlnovou délku v podobě šestimístního čísla.

Systém čítače fotonů zahrnuje fotonásobič a elektroniku pro zpracování signálu. Přes předzesilovače je výstupní signál z fotonásobiče veden do vlastního systému čítače fotonů, který je sestaven z několika modulů typu NIM: diskriminátoru s konstantní frakcí (model 453, Tennelec), sdružené jednotky čítač/časovač (model 9315, Ortec), vzorkovací jednotky (model 9320, Ortec) a stykového modulu s vyrovnávací pamětí (model 879, Ortec). Modul čítač/časovač obsahuje dva čítací kanály A a B, každý s kapacitou 10^7-1 impulzů a čítací rychlostí 100 MHz. Kanál B lze využívat jako přednastavitelný časovač. Oba kanály mohou být hradlovány externím signálem ze vzorkovací jednotky, který je synchronizován s referenčním signálem např. z přerušovače.

Excitační větev a vzorkový prostor jsou volně přestavovány podle potřeb experimentu. Jako excitačních zdrojů se využívá kontinuálních laserů (Ar^+ , barvivový) nebo výbojek (D_2 , Hg). Do vzorkového prostoru lze umístit i průtokový heliový kryostat pro optická měření VSK 4-300 (Leybold-Heraeus), který umožňuje dosažení libovolné teploty v intervalu od 4 do 300 K.

Řízení spektrometru je založeno na počítači slučitelném s IBM PS-AT. Modulární struktura počítače umožňuje přizpůsobit jeho konfiguraci potřebám řízení spektrometru. Základní technické parametry systému jsou: operační paměť 640K, mikroprocesor 80286 a numerický koprocesor 80287, operační systém MS DOS 3.21, grafika EGA, pevný disk 30 Mb, pružný disk 1.2 Mb.

Sestava počítače je pro řízení experimentu doplněna několika komunikačními moduly. Čtení hodnot ze systému čítače fotonů se uskutečňuje prostřednictvím modulu sériového rozhraní RS232C. Vlnová délka je z displeje vlnové délky odečítána prostřednictvím multiplexeru, ze kterého jsou data přenášena paralelním 24 bitovým vstupem, pomocí kterého je rovněž ovládána řídicí jednotka monochromátoru. Do počítače je dále zabudován mnohakanálový analyzátor s kapacitou 8000 kanálů, pracující v režimech analyzátoru výšky pulzů a multichannel scaling.

Programové vybavení pro řízení spektrometru je napsáno v jazyce ASYST (interaktivní jazyk pracující se zásobníky v inverzní polské notaci). Z elementárních slov (příkazů) zabezpečujících základní ovládání jednotlivých prvků spektrometru se konstruují vyšší slova pro složitější funkce a nakonec celý řídicí program. Předností jazyka ASYST je dokonalý grafický systém pro prezentaci výsledků během měření i při jejich zpracování. Pro měření s mnohakanálovým analyzátozem je vytvořen program v PASCALu, kombinující firemní software s podprogramy v assembleru a FORTRANu.

Pro řízení spektrometru byly vytvořeny dva základní algoritmy měření spekter [3, 4]. V případě kontinuálního algoritmu je měřený úsek spektra projížděn spojitě a signál je integrován v příslušném intervalu kolem daného bodu spektra. Doba kumulace signálu je v tomto případě určena časovým intervalem mezi dosažením dvou po sobě následujících bodů spektra. V případě

diskrétního algoritmu je monochromátor v každém bodě spektra zastaven a signál je kumulován, dokud není dosaženo hodnoty přednastavené v časovači. Měření podle tohoto algoritmu je časově náročnější a používá se při takových experimentech, kdy je třeba najednou měřit při jedné hodnotě vlnové délky více vzorků (například při měření diferenčních Ramanových spekter s využitím otočného držáku se čtyřmi vzorky).

Hranice intervalů a body měřeného spektra jsou určovány v průběhu experimentu podle zadaného programu. Díky tomu je možno snímat spektra po krocích ekvidistantních nejen ve škále vlnových délek, ale též v absolutní vlnočtové škále nebo v relativní škále Ramanových posuvů.

3. Použité spektroskopické metody

Ramanova spektroskopie

Pro měření spekter Ramanova rozptylu jsou k dispozici jako zdroje excitačního záření argonový laser ILA 120 (Carl Zeiss Jena), prstencový barvivový laser SP 380A (Spectra-Physics), popřípadě výkonný argonový laser SP 179-19 (Spectra-Physics) se zesílenou generací v blízké UV oblasti. Tato sestava umožňuje excitovat spektra Ramanova rozptylu v širokém oboru pokrývajícím zčásti diskrétně a zčásti spojitě spektrální oblast od blízké UV do blízké IČ.

Nejčastěji je používána standardní pravouhlá geometrie experimentu, kdy svazek excitujícího záření prochází vzorkem ve vertikálním směru rovnoběžně se vstupní štěrbinou monochromátoru. Pro přesná polarizační měření je optická soustava doplněna o polarizační prvky - polarizační rotátor (Fresnelův dvojhranol), filtrující polarizátor, analyzátor a scrambler.

Optické uspořádání spektrometru dovoluje rutinně měřit polarizovaná Ramanova spektra molekulárních krystalů již 20 cm^{-1} od excitační linie s vysokým spektrálním rozlišením ($\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$) v teplotním oboru od teploty kapalného hélia do pokojové teploty. Se stejným úspěchem však lze spektrometr použít i pro měření

Ramanových spekter roztoků se standardním rozlišením ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$).

Na spektrometru byly rovněž realizovány dvě varianty Ramanovy diferenční spektroskopie [7]. První je založena na systému rotující dělené kyvety. Dva vzorky jsou umístěny do speciální válcové dělené kyvety, která rotuje kolem vertikální osy s frekvencí desítek Hz. Kanály A a B čítače fotonů jsou hradlovány synchronně s průchodem excitujícího laserového svazku jednou resp. druhou částí kyvety. Hradlování je řízeno vzorkovací jednotkou, která je trigrována TTL signálem odvozeným z rotace kyvety. Měření spektra probíhá podle kontinuálního algoritmu.

Druhá metoda dovoluje měřit současně spektra až čtyř různých vzorků. Čtyři v Ramanově spektroskopii běžně užívané kyvety jsou umístěny v držáku, jehož otáčení je zabezpečeno krokovým motorem. Měření probíhá podle diskrétního algoritmu. V každém bodě spektra jsou jednotlivé vzorky postupně umísťovány do excitujícího svazku a je měřen odpovídající signál.

Absorpční a reflexní spektroskopie

V případě měření spekter propustnosti a odrazivosti je vzorek osvětlován klasickým zdrojem optického záření a prošlé (odražené) záření je zobrazováno na vstupní štěrbinu monochromátoru. Díky velmi dobré reprodukovatelnosti nastavení monochromátoru je možno měřit v jednopaprskovém uspořádání. Aby byla při těchto experimentech vyloučena chromatická vada, je používána zrcadlová optika. Konvergence svazku určená aperturou monochromátoru nepřesahuje 4° , což je výhodné především při měření spekter kolmé odrazivosti, kdy je žádoucí minimalizace úhlu dopadu na krystalovou plochu. Za těchto podmínek mohou být prováděna měření na vzorcích o rozměrech větších než $0.3 \times 0.8 \text{ mm}$.

4. Některé dosažené výsledky

Největší část experimentů byla věnována studiu nukleových kyselin a jejich složek metodami Ramanovy a nízkoteplotní UV reflexní a luminiscenční spektroskopie. Ze serií spekter Ramanova rozptylu byly určeny změny v nábojových hustotách a silových konstantách vnitromolekulárních vazeb v důsledku protonace molekul bazí NK: Byla určena povaha a geometrie komplexů adenin-thymin ve vodných roztocích a objasněn vliv kationtů Ni^+ na vibrační stavy nukleotidů [2, 6]. Byl stanoven vliv vertikální interakce bazí na průběh předrezonančního zesílení Ramanova rozptylu DNK a modelových polynukleotidů [6]. Z rozboru jemné struktury elektronově-vibračních přechodů ve spektrech nízkoteplotní UV reflexe krystalů bazí NK byly stanoveny změny parametrů molekulárních vibračních modů při přechodech do nejnižších vibračních stavů.

Řada experimentů probíhala v rámci využívání aparatury jinými pracovišti. Mezi nejzajímavější výsledky patří :

- Pomocí Ramanovy spektroskopie se podařilo identifikovat B-Z konformační přechod v přírodní DNK iniciovaný zvýšením salinity roztoku [5].

- Byl sledován vliv oxidačních stavů na vibrační mody aktivního centra peroxidázy [1].

- Na základě určení profilů rezonančního zesílení Ramanova rozptylu komplexů chinonu s chromem byla provedena analýza překrývajících se elektronových přechodů [8].

Literatura

- [1] Anzenbacher P., Hudeček J., Mojzeš P., Baumruk V., Štěpánek J. : *Studia Biophysica* 123, (1988), 53-58
- [2] Baumruk V., Štěpánek J., Bok J., Zachová J. : in *Laser Scattering Spectroscopy of Biological Objects* (Štěpánek J., Anzenbacher P., Sedláček B., Eds.) pp. 201-210, Elsevier, Amsterdam, (1987)
- [3] Bok J., Praus P., Baumruk V., Štěpánek J. : *Čs.čas.fyz.* A38, (1988), 278-286
- [4] Bok J., Praus P., Štěpánek J., Baumruk V. : *Computer.Phys. Commun.* 50, (1988), 225-228

- [5] Miškovský P., Baumruk V., Bok J., Mojzeš P., Štěpánek J. : in Laser Scattering Spectroscopy of Biological Objects (Štěpánek J., Anzenbacher P., Sedláček B., Eds.), pp. 441-450, Elsevier, Amsterdam, (1987)
- [6] Mojzeš P., Štěpánek J., Tůma R., Zimmermannová E. in 2nd International Conference on Laser Scattering Spectroscopy of Biological Objects (Pécs, 27th August - 3rd September 1988), p. 13
- [7] Štěpánek J., Prášil O.: Chem.listy, v tisku (1989)
- [8] Vlčková B., Štěpánek J., Baumruk V. : in Proceedings of 18th European Congress on Molecular Spectroscopy (Amsterdam, 31th August - 4th September 1987), p. 311

Pikosekundová laserová laboratoř

P.Malý, A.Svoboda, J.Pantoflíček, J.Večeř *

Katedra chemické fyziky MFF UK
odd.kvantové optiky a optoelektroniky* Fyzikální ústav UK
Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

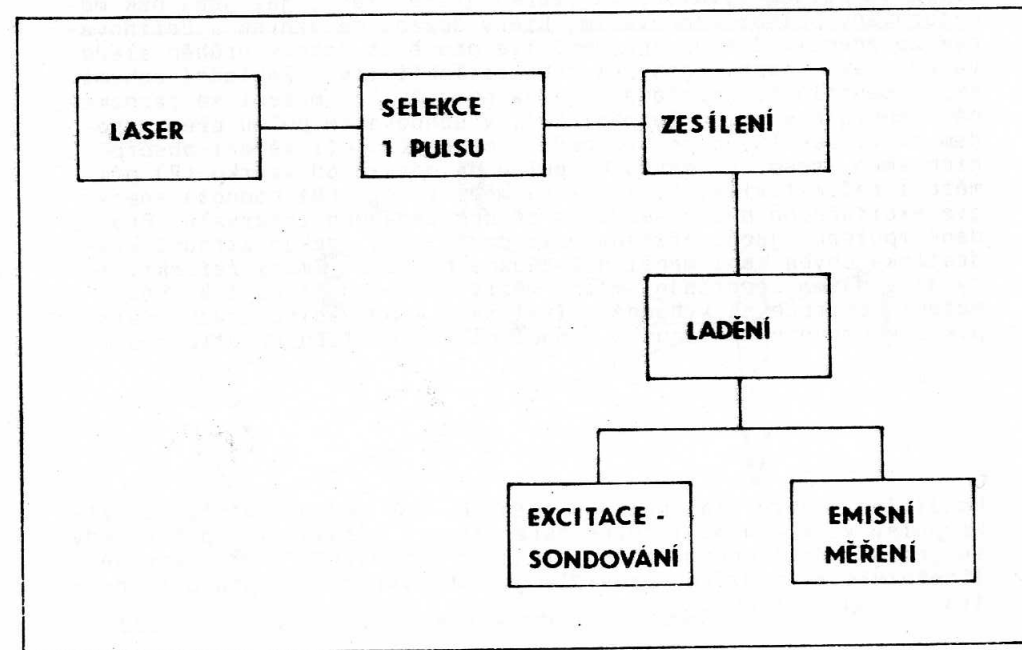
1. Úvod

Optická spektroskopie s pikosekundovým nebo femtosekundovým časovým rozlišením je stále častěji používána ve studiu rychlých procesů ve fyzice pevných látek, biofyzice, chemii a řadě dalších oborů.

Pro časově rozlišenou spektroskopii používáme pikosekundový laserový systém Nd:YAG, vybudovaný v laboratoři oddělení kvantové optiky a optoelektroniky [1]. Spolu s vícekanálovým detekčním zařízením, které jsme též postavili, tvoří pikosekundový laserový spektrometr, jenž dovoluje studovat rychlé procesy metodami excitace a sondování, resp. hradlováním s časovým rozlišením cca 10 ps ve spektrálním oboru 0.25 - 3.0 μm . Po jeho doplnění o streak kameru lze přímo měřit doznívání luminiscence ve spektrálním intervalu 180 - 800 nm.

2. Experimentální zařízení

Základem pikosekundového laserového spektrometru je laditelný pikosekundový laserový zdroj pulsů. Další část tvoří experimentální uspořádání pro příslušnou metodu časově rozlišené spektroskopie a vhodný detekční systém. Blokové schéma spektrometru je na obr. 1.



Laserový zdroj pikosekundových pulsů sestává z laseru Nd:YAG, zařízení pro výběr jediného pulsu, laserových zesilovačů a části, kde je vlnová délka vhodným způsobem transformována na požadovanou hodnotu. Laser Nd:YAG pracuje v režimu pasivní synchronizace modů. S opakovací frekvencí 1 Hz generuje vlaky přibližně dvaceti pulsů, jejichž časová délka (v polovině maxima) je 35 ps, vzdálenost 6.7 ns, vlnová délka záření je 1064 nm. Pockelsův element (krystal DKDP) umístěný za laserovým rezonátorem vyřezává z vlaku pulsů jediný pikosekundový puls s energií řádově 1 mJ. Synchronizace vysokonapětového impulsu příkládaného na Pockelsův element je zajištěna pomocí laserem spínaného jiskřiště. Puls je pak zesilován ve dvojestupňovém zesilovači na energii až 80 mJ, jehož časová délka se nemění.

K ladění výstupního záření užíváme nelineárních optických interakcí, jak uvádí tab. 1.

Základní detekční systém je vícekanálový a sestává z detektorů (křemíkových či germaniových fotodiod nebo fotonásobičů), špičkového detektoru a A/D převodníku. Systém je řízen mikroprocesorovým systémem LMS 880 a počítačem Commodore PC 40-40. Činnost detekčního systému je synchronizována s laserovými pulsy spínacím detektorem. Relativní přesnost podílu dvou kanálů je lepší než 1%, citlivost detekce závisí na užitém detektoru: pro křemíkovou PIN fotodiodu je lepší než 0.1 nJ.

V modifikaci metody excitace a sondování používáme optický mnohakanálový analyzátor OMA 2 s polychromátorem HR-320. K přímému měření tvaru pikosekundových pulsů a v luminiscenčních měřeních užíváme streak kameru IMACON 500.

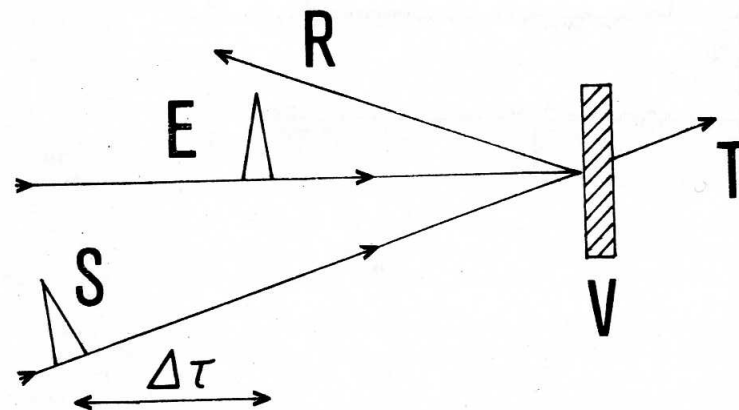
3. Užití spektroskopické metody

V řadě metod spektroskopie a vysokým časovým rozlišením tvoří velkou skupinu metody excitace a sondování, kdy jsou excitačním pulsem vyvolány ve vzorku jisté změny, jež jsou pak monitorovány pulsem sondovacím, který dopadá na vzorek s definovaným zpožděním. Změnou zpoždění lze proměřit časový průběh sledovaného jevu (např. absorpce nebo reflektivity). Základní schéma experimentálního uspořádání je na obr. 2. Při měření se zaznamenává energie v pulsu čerpání (E), v sondovacím pulsu před dopadem na vzorek (S) a po průchodu vzorkem (T) při měření absorpčních změn, resp. sondovacího pulsu po odrazu od vzorku (R) při měření reflektivity. Vybírají se měření, pro něž hodnota energie excitačního pulsu spadá do předem zadaného intervalu. Pro dané zpoždění jsou načítána data do té doby, dokud střední kvadratická chyba není menší než zadaná hodnota. Změny reflektivity je v našem uspořádání možné měřit s přesností na 1%. Při měření absorpce je výhodné užívat jako sondovacího svazku pulsu pikosekundového kontinua a pomocí polychromátoru a optického

Používáme výrazu vlak pulsů v případě, kdy jednotlivé ultrakrátké pulsy ve vlaku mají různé parametry; a výrazu sled pulsů, kdy se jedná o posloupnost pulsů stejných parametrů. V cizojazyčné literatuře se využívá zpravidla jednoho výrazu pro oba případy: train, cug, der Zug.

Tabulka 1. Přehled ladění vlnové délky pikosekundových pulsů

jev	prostředí	vlnová délka [nm]	energie [mJ]	délka pulsu [ps]	poznámka
základní frekvence		1064	80	45	
generace harmonických frekvencí					
-2.harmonická	KDP	532	25	30	
-3.harmonická	KDP	355	10	30	
-4.harmonická	KDP	266	1	20	
parametrická generace					
-čerpání 2.harmonickou	KDP	880-1350	1	5-25	úhlové ladění
--následné zdvojení	KDP	440-670	0.1	"	
-čerpání 3.harmonickou	KDP	850-615			
		455-610	0.1	"	úhlové ladění
-čerpání 4.harmonickou	KDP	480-590	0.01	20	úhlové ladění
-čerpání 2.harmonickou	LiNbO ₃	620-800			
		1500-3000	1	30	teplotní ladění
stimulovaný Ramanův rozptyl					
-2.harmonické	kapaliny	560-750	10	30	Stokesovy komponenty
--následné sčítání	KDP	270-350	0.1	30	součet Stokesových komponent s 2.har.
-3.harmonické	kapaliny	400-450	1	30	
pikosekundové kontinuum	D ₂ O	420-1100	2	30	energie v celém spektr. intervalu



Obr. 2 Metoda excitace a sondování - základní uspořádání

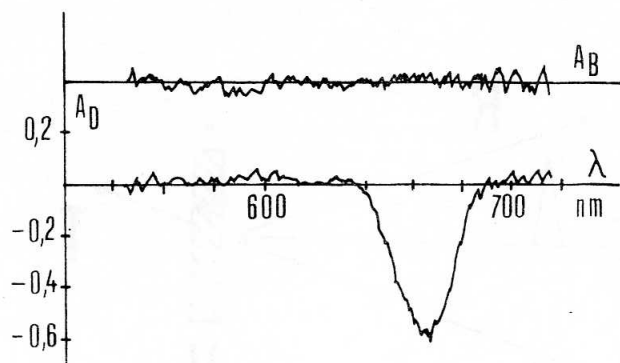
mnohakanálového analyzátoru zaznamenávat absorpční změny v širokém spektrálním intervalu. V našem uspořádání můžeme zaznamenávat spektrum 250 nm široké v oblasti 250-800 nm a měřit tak časový průběh změn optické hustoty vzorku. Ze záznamu spekter několika pulsů (zpravidla 6) měříme diferenční absorpční spektrum při daném zpoždění (optická hustota po excitaci minus optická hustota před excitací) s přesností 0.05 j. opt. hustoty.

Časový průběh světla emitovaného látkou (dohasínání luminiscence) lze měřit pomocí hradlování: např. optická Kerrova závěrka propouští signál jen tehdy, prochází-li jí současně další hradlovací puls. Opět, změnou zpoždění mezi pulsy, lze měřit časové závislosti. Doznívání luminiscence lze ovšem měřit též přímo pomocí streak (rozmítací) kamery. Luminiscenční signál je při tomto měření fokusován na vstupní štěrbinu kamery. Vzhledem k dané opakovací frekvenci našeho laserového zdroje pracujeme s kamerou v režimu jednotlivých pulsů (single shot). Rozmítání kamery je spouštěno pomocí signálu ze spínací fotodiody, na kterou dopadá část excitačního pulsu.

4. Výsledky

Při budování a optimalizaci pikosekundového spektrometru jsme se zabývali nelineární optikou v poli ultrakrátkých optických pulsů: např. parametrickou generací [2], nelineárními procesy ovlivňujícími tvar pulsů při parametrické generaci [3], vlastnostmi pikosekundového kontinua [4].

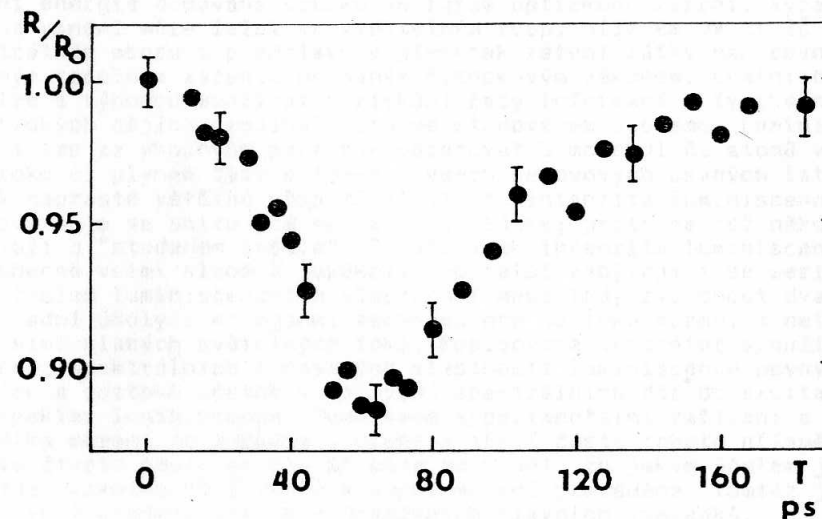
Pro ilustraci uvádíme typické výsledky získané různými metodami pikosekundové spektroskopie. Metodou excitace a sondování jsme studovali rychlé změny absorpce v roztocích fotosyntetických materiálů [5]. Na obr. 3 uvádíme diferenční absorpční spektrum 10^{-4} M roztoku chlorofylu a v hexanu zaznamenané 300 ps po excitaci 35 pikosekundovým pulsem vlnové délky 355 nm.



Obr. 3 Diferenční absorpční spektrum chlorofylu

V analogickém uspořádání jsme měřili časově rozlišené změny reflektivity polovodičových vzorků. Na obr. 4 je uvedena časová závislost změny reflektivity vzorku polykrystalického křemíku (struktura 600 nm p-Si/100nm SiO₂/Si) při pokojové teplotě měřená při excitaci 35 ps pulsem vlnové délky 532 nm a sondování pulsem vlnové délky 1064 nm [6].

Pomocí streak kamery jsme měřili doznívání luminiscence bazí nukleových kyselin při nízkých teplotách a studovali tak rychlé procesy, probíhající v těchto materiálech po excitaci ultrafialovým pikosekundovým pulsem [7,8].



Obr. 4 Časový průběh změny reflektivity polykrystalického křemíku

5. Literatura

- [1] P.Malý, J.Večeř, A.Svoboda, J.Pantoflíček : Pikosekundový laserový spektrometr a jeho užití v časově rozlišené spektroskopii, zasláno do Čs.čas.fyz. A, 1989.
- [2] P.Malý, J.Večeř, A.Svoboda, J.Pantoflíček : Laditelný laserový zdroj pikosekundových optických pulsů. Lasery ve výzkumu a průmyslu (Palkovice 1985), Sborník JČSMF 1986, str. 21.
- [3] P.Malý, J.Večeř, M.Šíp, J.Pantoflíček, A.Svoboda : Pikosekundové parametrické generátory světla, Lasery ve výzkumu a průmyslu (Palkovice 1985), Sborník JČSMF 1986, str. 17.
- [4] P.Malý, J.Večeř, J.Pantoflíček, A.Svoboda : Generace pikosekundového kontinua. Sborník 8.konference čs.fyziků (Bratislava 1985), JČSMF 1985, str. 514.
- [5] P.Malý, J.Pantoflíček, J.Večeř : Pikosekundová laserová spektroskopie a její aplikace při studiu modelových fotosyntetických systémů. Sborník 8.konference čs.fyziků (Bratislava 1985), JČSMF 1985, str. 295.

- [6] A.Svoboda, P.Malý, J.Pantoflíček : Studium pikosekundových relaxačních procesů v polovodičích. Lasery ve výzkumu a průmyslu (Račkova dolina 1988), Sborník VVTŠ ČSSP 1988, str. 260.
- [7] J.Večeř, O.Jelínek, P.Malý, M.Poledníček : Užití laserové-systému Nd:YAG ke studiu luminiscence bazí nukleových kyselín. Sborník 8.konference čs.fyziků (Bratislava 1985), JČSMF 1985, str. 620.
- [8] J.Večeř, O.Jelínek, P.Malý, M.Šíp : Dinamika ispuskanija monokystalov adenina pri nizkikh temperaturach. EKINO 1988, Minsk; Proceedings.



Nízkoteplotní laserová luminiscenční laboratoř
vysokého rozlišení (hole burning)

I.Pelant, J.Hála, M.Ambrož, J.Dian, M.Vácha, V.Kohlová

Katedra chemické fyziky MFF UK
Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

1. Úvod

Luminiscencí se nazývá vyzařování elektromagnetického vlnění látkou po předchozím dodání excitační energie. Příspěvek je věnován výhradně fotoluminiscenci, tj. případům, kdy je excitační energie dodávána vzorku ve formě optického záření. Vyzařované vlnění může ležet ve viditelném resp. blízkém UV či IČ spektrálním oboru a představuje přebytek záření látky nad rovnovážným tepelným zářením popsaným Planckovým zákonem. Luminiscence lze s výhodou používat k získání řady informací o fyzikálně chemických dějích probíhajících ve studovaném systému. Luminiscenci lze za vhodných podmínek pozorovat u molekul či atomů v roztoku či plynné fázi a téměř u všech nekovových pevných látek. V naprosté většině případů platí, že intenzita luminiscence se zvětšuje se snižující se teplotou látky; proto se též někdy hovoří o "studeném světle". Přesto však intenzita luminiscence je obecně velmi slabá a jakákoli laboratoř zabývající se seriózními studiiem luminiscenčních vlastností musí tedy zvládnout dva základní úkoly : kryogenní techniku pro optická měření a detekci velmi slabých světelných toků. Popisovaná laboratoř slouží k měření spektrálních i časových vlastností luminiscence pevných látek a roztoků včetně vypalování spektrálních děr do excitačních spekter luminiscence. Používané experimentální zařízení a metodika měření je popsána v druhé a třetí části tohoto příspěvku. Ve čtvrté části se čtenář může dozvědět, za jakým účelem jsou zde nízkoteplotní luminiscenční měření prováděna. Tamtéž jsou rovněž uvedeny příklady dosažených hlavních výsledků.

2. Experimentální zařízení

Velmi jednoduché schéma měřicí aparatury je ukázáno na obr. 1. Popis zařízení lze pro přehlednost rozdělit do čtyř bodů : a) excitační zdroje, b) detekční cesta, c) kryogenní část, d) řízení experimentu a zpracování dat.

a) Excitační zdroje

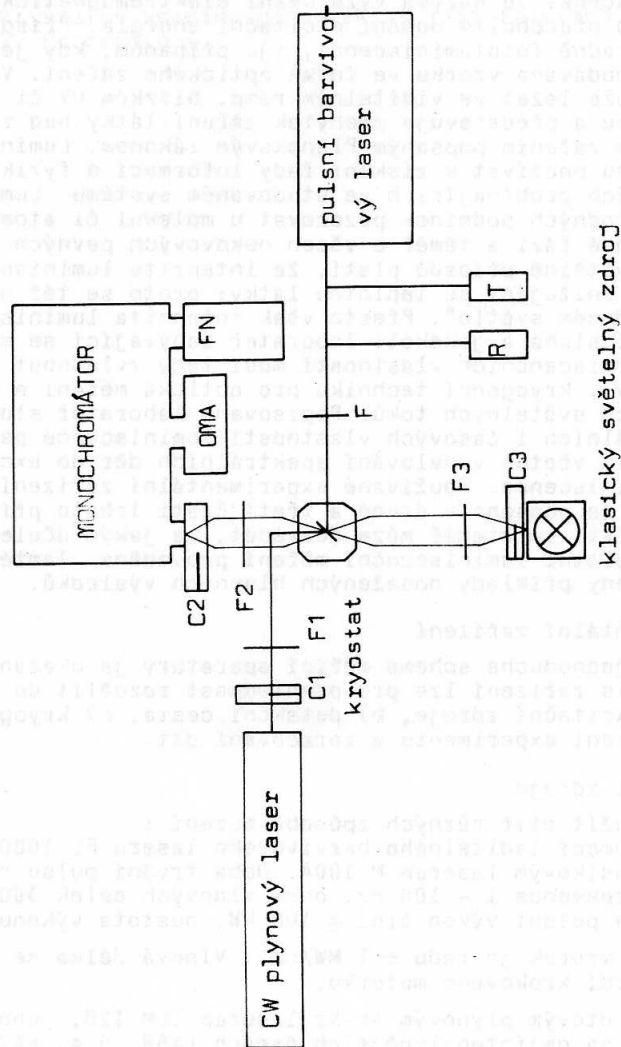
Lze použít čtyř různých způsobů buzení :

- Pulsní, pomocí laditelného barvivového laseru FL 1000 T/IR čerpaného dusíkovým laserem M 100A. Doba trvání pulsu ~ 2 ns, opakovací frekvence 1 - 100 Hz, obor vlnových délek 360 - 850 nm. Špičkový pulsní výkon činí ≤ 100 kW, hustota výkonu po sfokusování na vzorek je řádu ≤ 1 MW/cm². Vlnová délka se ladí ručně nebo pomocí krokového motorku.

- Spojitě iontovým plynovým Ar-Kr laserem ILM 120, jehož maximální výkon na nejintenzivnějších čarách (488, 514, 647, 671 nm) činí ~ 250 mW.

- Spojitě plynovým HeNe laserem (633 nm, výkon ~ 50 mW)

- Spojitě klasickou Xe výbojkou (150 - 1600 W) ve spojení se



Obr. 1 Blokové schéma nízkoteplotní luminiscenční aparatury

světelným excitačním monochromátorem ($f/3,5$) nebo spektrálním filtrem. Obor vlnových délek 250 - 850 nm.

b) Detekční cesty

Měřená luminiscence je po kolekci optickým sběrným systémem spektrálně rozkládána monochromátorem. Používá se buď dvojitý mřížkový monochromátor HRD 1 ($f = 60$ cm, rozlišení $6 \cdot 10^4$, lineární disperze 0,6 nm/mm, světelnost $f/7,5$), nebo - pro měření méně náročná, na rozlišovací schopnost - jednoduchý mřížkový světelný monochromátor HT 20 ($f = 25$ cm, světelnost $f/3,5$). Jako detektory slouží různé typy fotonásobičů resp. polovodičových prvků. Oblast pokrytí vlnových délek detegovaného luminiscenčního záření činí 190 nm - 3 μ m. Jako samostatná detekční jednotka slouží optický mnohakanálový analyzátor OVA 281 osazený detektorem L 110 (oblast vlnových délek 200 - 1100 nm). Signál z fotodetektorů je v případě pulsního buzení zpracováván stroboskopickým detekčním systémem boxcar integrátor PAR 162/165, 164, 163 s časovou rozlišovací schopností ~ 2 ns. Při spojitém buzení je použito ke zpracování luminiscenčního signálu metody synchronní detekce (lock-in zesilovač PAR 186A) ve spojení s mechanickým přerušovačem budicího svazku.

c) Kryogenní část

Měřené vzorky jsou umístěny buď v průtokovém heliovém kryostatů VSK 3-300, který umožňuje pracovat v rozmezí teplot 3 - 300 K s přesností nastavení teploty lepší než 0,1 K, nebo v láznovém heliovém kryostatů BBK 100, kde jsou vzorky ponořeny přímo v kapalném He (4,2 K). Ve druhém případě je též možno pracovat s odčerpáváním heliových par a tím snížit teplotu lázně na 1,3 K. Pro méně náročná měření je k dispozici jednoduchý láznový křemenný kryostat s chlazením kapalným dusíkem (77 K).

d) Řízení experimentu a zpracování dat

Systém pro řízení experimentu a zpracování dat tvoří mikro počítač Commodore CBM 8032 se sběrníci, který slouží k rozmitání vlnových délek barvivoého laseru a používaných monochromátorů, sběru a zpracování výsledků měření spektrálních i časových charakteristik luminiscence i výsledků získaných při vypalování spektrálních děr do absorpčních i emisních spekter; získaná spektra event. jejich časové průběhy se ukládají na pružné disky.

3. Užité spektroskopické metody

Pro měření emisních spekter se používá přímé metody skanování v prostoru vlnových délek pomocí výše uvedených monochromátorů. Při studiu kinetiky (časových charakteristik) luminiscence je používán pulsní barvivový laser a časová luminiscenční odezva je stroboskopicky studována rozmitáním okénka boxcar integrátoru. Konečně je rozvíjena moderní metoda vysokého spektrálního rozlišení, aplikovatelná v případech nehomogenně rozšířených spektrálních čar (pásů), kdy pomocí spektrálně úzkého a intenzivního laserového záření je odstraněna z procesu absorpce jistá selektivně vybraná část molekul, čímž vzniká v absorpčním či emisním pásu "díra". Tato díra je průběžně nebo po procesu vypalování proměřována skanováním v prostoru vlnových délek (tzv. spektrální hole burning).

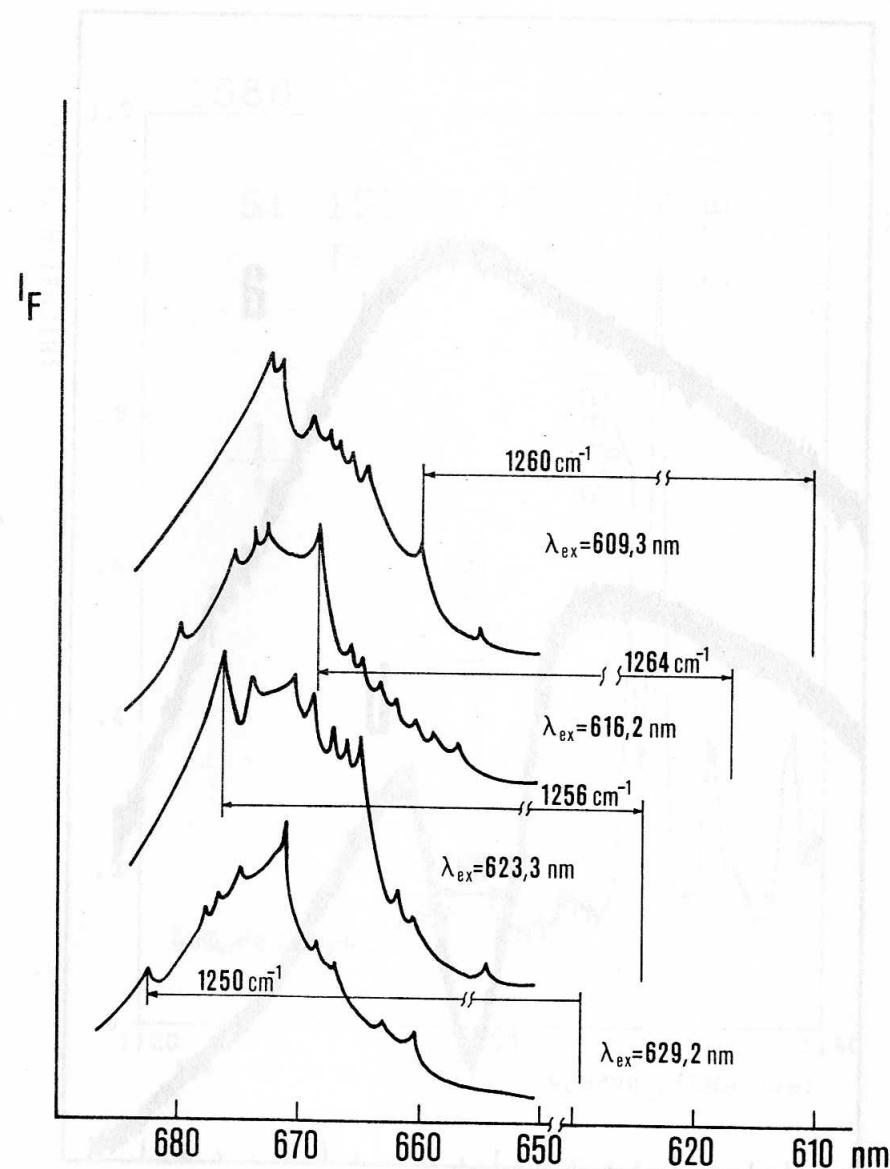
4. Hlavní výsledky

Nejvýznamnější přednosti laserů (vysoká intenzita a spektrální čistota) jsou využívány ve spektroskopii porfyrinů a fotosyntetických systémů. Při klasické širokopásové excitaci se u těchto materiálů pozorují ve spektrech absorpce a luminiscence bezstrukturní nehomogenně rozšířené pásy o spektrální šířce řádově stovky cm^{-1} . Snížení teploty a vysoce selektivní laserová excitace vede k projevení vibrační čarové struktury s rozlišením v jednotkách cm^{-1} (viz obr. 2). Z vlnových délek a intenzit těchto čar se určují frekvence normálních vibrací a site distribuční funkce, které detailně charakterizují energetickou strukturu zkoumaných systémů a interakcí s okolním prostředím [1, 2, 3]. Další výrazné zvýšení spektrálního rozlišení se dosahuje při hole-burning experimentech, kdy byla sledována šířka vypálených děr a kinetika procesu vypalování pro řadu tetrafenylporfyrinových barviv a modelových fotosyntetických systémů (obr. 3). Z těchto údajů byl určen mechanismus vypalování a homogenní šířky příslušných optických přechodů [4, 5].

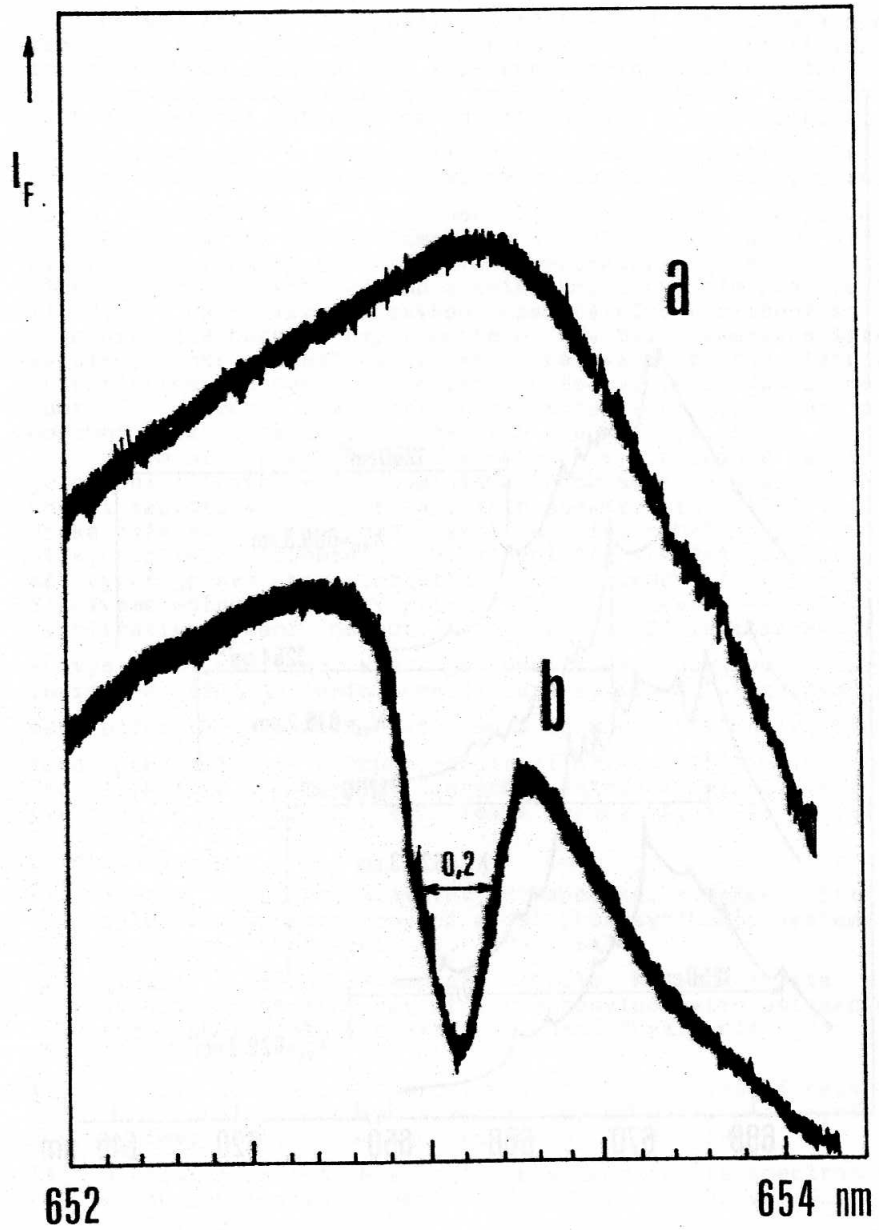
Jiným příkladem výsledků získaných v popisované laboratoři je měření infračervených luminiscenčních spekter krystalů křemíku při teplotě 4,2 K (obr. 4). Tato spektra jsou důležitá z hlediska požadavků praxe, neboť velmi citlivě odrážejí přítomnost mělkých příměsí (donorů, resp. akceptorů) v krystalu. Každá příměs vyzařuje své charakteristické luminiscenční fotony a tím získáváme možnost analýzy příměsí, a to jak kvalitativně, tak kvantitativně. Např. na obr. 4 $B_{\text{TO}}(\text{BE})$ značí luminiscenční čáru vysílanou excitací, která je lokalizována na atomu bóru, analogicky $P_{\text{TO}}(\text{BE})$ je luminiscenční čára vysílaná "vybuzeným" atomem fosforu. Jde o velmi citlivou a bezkontaktní analytickou metodu, použitelnou v oboru koncentrací příměsí $10^{11} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$! Tedy prakticky u nominálně čistých krystalů křemíku, která je vyvíjena ve spolupráci s k.p. Tesla Rožnov [6, 7, 8, 9, 10].

Literatura

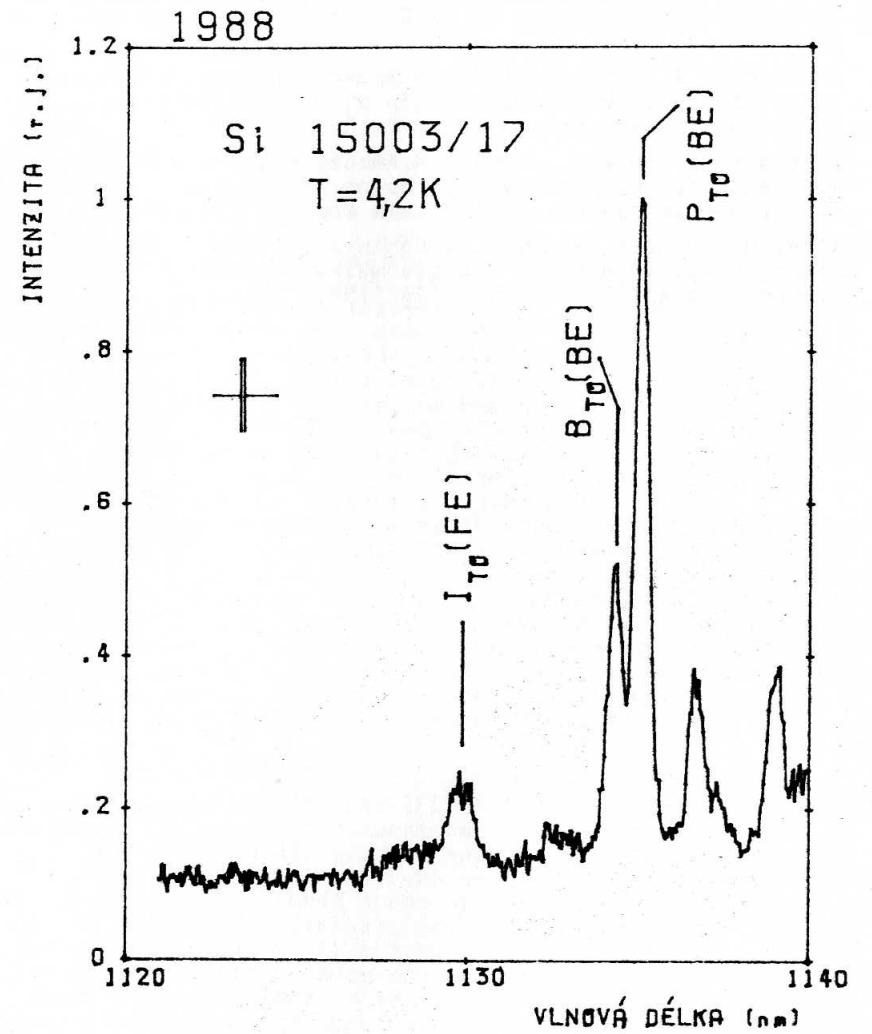
- [1] J.Hála, I.Pelant, M.Ambrož, P.Pančoška, K.Vacek : Site selection spectroscopy of model photosynthetic systems; Photochem. Photobiol. 41, (1985) 643
- [2] J.Hála, I.Pelant, M.Ambrož, P.Douša, K.Vacek : Site selection spectroscopy of tetraphenylporphyrin aminoacid model photosynthetic systems; Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 238
- [3] J.Hála, K.Vacek, M.Ambrož, K.Grof, P.Pančoška, I.Pelant : High resolved optical spectroscopy of model photosynthetic systems; Izv. Akad. Nauk EstSSR 37 (1988) 186
- [4] J.Hála, I.Pelant, M.Ambrož : Low temperature spectroscopy of porphyrins in polymer hosts; Coll. and Polym. Sci. 78 (1988) 133
- [5] J.Hála : Nízkoteplotní optická spektroskopie chlorofylu a jemu podobných molekul; nakl. Academia (v tisku)



Obr. 2 Typická site selektivní fluorescenční spektra chlorofylu-a zabudovaného v polystyrénové folii



Obr. 3 Hole burning spektrum modelového fotosyntetického systému pigment - chinon
 a- část excitačního fluorescenčního spektra před pálením
 b- spektrum a- s vypálenou spektrální dírou



Obr. 4 Typické nízkoteplotní infračervené luminiscenční spektrum příměsí bóru a fosforu v krystalickém Si

- [6] I. Pelant, M. Ambrož, J. Hála, V. Kohlová, Č. Bárta : Two-photon absorption on Hg_2Cl_2 crystals; Phys. Lett. 107A (1985) 145
- [7] I. Pelant, V. Lhotská, J. Hála, M. Ambrož, V. Kohlová, Č. Bárta: Two-photon spectroscopy of Hg_2Cl_2 crystals; J. Luminesc. 35 (1986) 37
- [8] V. Kohlová, I. Pelant, J. Hála, M. Ambrož, K. Vacek : Luminisence of direct and indirect gap electron-hole plasma in TlBr; Solid State Com. 62 (1987) 105
- [9] I. Pelant, V. Kohlová, J. Hála, M. Ambož, K. Vacek : Direct-indirect gap intervalley scattering of electrons in TlBr electron-hole plasma; Solid State Com. 64 (1987) 939
- [10] I. Pelant, J. Hála, M. Ambrož, V. Kohlová, K. Vacek : Kvantitativní fotoluminiscenční analýza mělkých příměsí v krystalickém křemíku; Čs. čas. fyz. A39 (1989), v tisku

Fourierovský infračervený spektrometr

M. Zvára, P. Hlídek, M. Urbanová*

Fyzikální ústav Karlovy university

*Katedra chemické fyziky MFF UK

Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

1. Úvod

Infračervená (IČ) spektroskopie představuje velmi efektivní metodu studia chemických molekul i pevných látek. Foton IČ záření nese kvantum energie $h\nu$, ve střední IČ oblasti o velikosti řádově 0,05-0,5 eV. Tato energie odpovídá velikosti kvant vibrační energie celé řady molekul. Kvantum vibrační energie závisí zejména na síle vazby mezi jednotlivými stavebními složkami molekuly a je zcela charakteristické pro její základní funkční skupiny a jejich vazby. Při nenulové teplotě molekuly současně s vibračním pohybem vykonávají i pohyb rotační. Kvantum rotační energie molekuly jsou úměrná rotačnímu momentu hybnosti podle příslušné rotační osy a závisí na hmotnostech a vzdálenosti jednotlivých složek molekuly (atomů, funkčních skupin) od rotační osy. IČ spektroskopie tedy dovoluje z poloh a tvaru absorpčních pásů rotačně vibračních spekter (z jejich charakteristických frekvencí) určovat složení molekul a jejich symetrii.

Pro studium pevných látek má IČ spektroskopie podobný význam. V IČ oblasti leží zejména charakteristické absorpce odpovídající přechodům mezi elektronovými stavy příměsí, mezipásové přechody látek s úzkou zakázanou zónou, přechody odpovídající absorpci na volných nosičích v polovodičích a frekvence jejich kolektivních excitací - plasmonů. Dále zde leží frekvence odpovídající kvantům energie vnitřní mřížky. Studium IČ spekter tedy dovoluje zejména určovat pásovou strukturu látek, identifikovat druh a koncentrace příměsí a mřížkových poruch v krystalu.

2. Experimentální zařízení

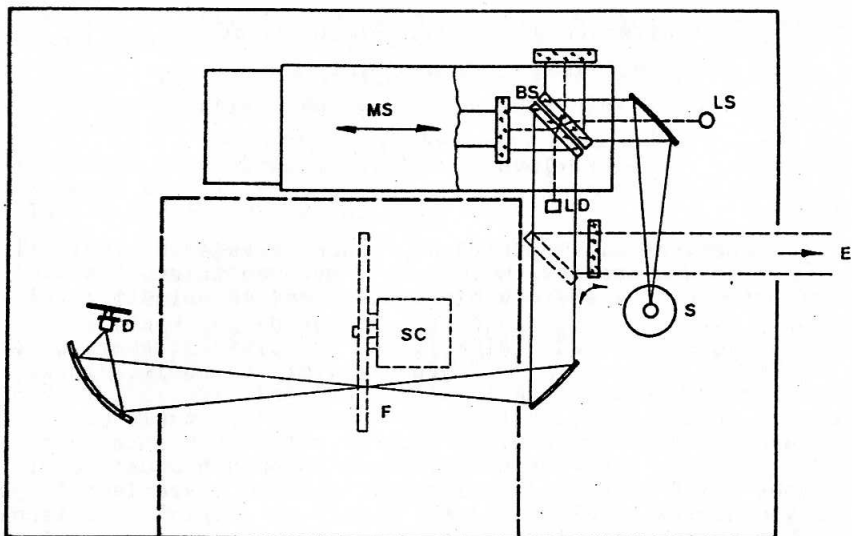
Infračervený spektrometr IFS-85 firmy Bruker z NSR na obr.1 představuje jednopaprskový spektrometr fourierovského typu. Na rozdíl od klasických disperzních spektrometrů, užívajících k rozkladu světla hranol nebo optickou mřížku, je zde základem Michelsonův interferometr, jehož jedno zrcátko vykonává periodický pohyb vpřed a vzad. V závislosti na vzrůstajícím rozdílu optických drah mezi dvěma svazky při pohybu zrcátka vpřed budeme dostávat maxima a minima interference pro každou vlnovou délku přítomnou ve spektru. Je-li intenzita záření nenulová v široké spektrální oblasti, dostaneme její spektrální průběh pomocí Fourierovy transformace časového průběhu signálu z detektoru (interferogramu).

Fourierovské spektrometry mají oproti klasickým tři hlavní přednosti :

Fellgettova - všechny vlnové délky, obsažené ve spektru se měří současně, což se projeví vyšším poměrem signál - šum ve srovnání s klasickým spektrometrem (a tedy kratší dobou měření) při stejném rozlišení

Jacquinetova - v optické dráze nejsou žádné štěrby, které by omezovaly energii procházejícího záření

Connesové - interference pomocného paprsku HeNe laseru v interferometru dovoluje podstatně zpřesnit kalibraci vlnových délek ve spektrometru.



Obr. 1 Optické schéma spektrometru IFS 85

S zdroj IČ záření, LS HeNe laser, BS dělič paprsku, MS pohyb zrcátka, LD detektor laserového záření, F ohnisko ve vzorkovém prostoru, D detektor IČ, E výstup IČ záření pro měření mimo prostor interferometru

Model IFS-85 firmy Bruker je určen pro střední IČ spektrální oblast, 2,5 - 50 μm (4000 - 200 cm^{-1}), největší rozlišení 0,5 cm^{-1} je konstantní v celém spektrálním rozsahu. Sběr a zpracování dat je řízeno počítačem Aspect 2000. Jeho operační paměť je 48kslov (24 bit na slovo), k dispozici je pevný disk 24Mbyte a diskety 450kbyte, interaktivní barevný displej a digitální zapisovač. Existuje možnost přenosu dat na IBM-PC kompatibilní počítače. Experiment je řízen zvláštním jazykem ATS, uživatelské programy je možno připravit ve FORTRANu nebo PASCALu. Běžné měření s rozlišením 2 cm^{-1} při zprůměrování signálu ze 32 skanů pohyblivého zrcátka a s výpočtem Fourierovy transformace trvá přibližně 100s.

3. Užité spektroskopické metody

Přístroj je konstruován v první řadě pro měření optické propustnosti vzorků (absorpce) při pokojové teplotě. Do vzorkového prostoru o rozměrech 160 x 285 x 240 mm^3 je dále možno vložit přípravky na měření kolmé reflexe, difusní reflexe, krystal KRS-5 na měření porušeného úplného odrazu (ATR) při úhlu dopadu 45°, kondenzor na měření propustnosti malých vzorků a 10 cm plynovou květu s okénky KBr. Dále je možno do vzorkového prostoru insta-

lovat optický kryostat, umožňující měření propustnosti vzorků při konstantní teplotě nastavitelné od teploty kapalného helia výše. Optický svazek je možno po průchodu interferometrem odklonit mimo prostor spektrometru a využít vlastní optický systém pro nestandardní měření. Jako detektor slouží buď pyroelektrický spektrálně neselektivní detektor, nebo citlivý polovodičový detektor HgCdTe v užší oblasti spektra do 25 μm .

4. Hlavní výsledky

Výzkum na našem pracovišti je zaměřen přednostně na spektroskopii polovodičů a především na magneto-optickou spektroskopii. Jsou studovány směsné polovodičové krystaly $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ v závislosti na složení x a dále vrstevnaté materiály na bázi Bi_2Te_3 se změnami Bi - Ga, Te - S, Se apod. V obou případech se jedná o úzkopásmové polovodiče, jejichž šířka zakázaného pásu leží v IČ oblasti spektra.

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ slouží jako výchozí materiál pro přípravu vysoce citlivých IČ detektorů, pracujících při teplotě kapalného dusíku. Tyto detektory mají rozsáhlé využití v termovisionních systémech v národním hospodářství, v lékařství i ve speciální oblasti.

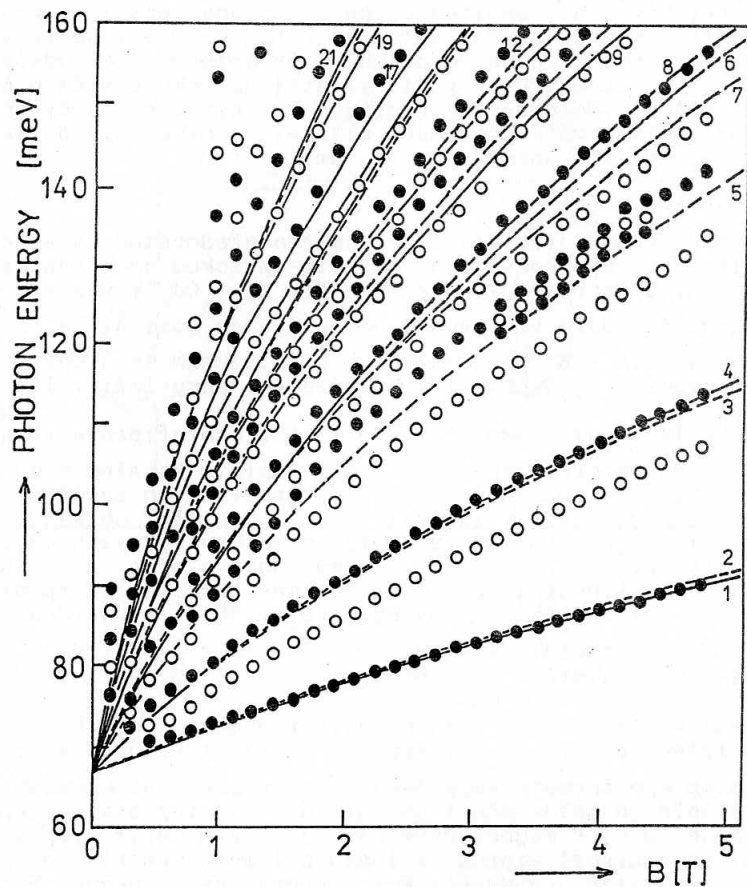
Spektrometr je používán ke kontrole technologických postupů, zejména k předběžnému rozřídění vzorků podle složení x . K tomu se využívá téměř lineární závislosti polohy optické absorpční hrany na molárním složení x slitiny $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Byla studována propustnost tohoto materiálu a stanovena závislost jeho indexu lomu na složení a na teplotě v rozsahu $0,2 \leq x \leq 0,5$ pro $T = 77 \text{ K}$ a 300 K [1].

Původní výsledky byly získány dále v magneto-optické spektroskopii fotodiod $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Paprsek je soustředěn na vzorek, umístěný mimo spektrometr ve středu supravodivého solenoidu. Magnetické pole je možno měnit od nuly do 4 T, teplota vzorku při měření je 10 K. V magnetickém poli je možno měřit propustnost nebo fotovodivost vzorku. V tomto případě samotný vzorek slouží jako detektor pro spektrometr, který obvyklým způsobem zpracovává jeho elektrický signál.

V magneto-optických experimentech byla proměřena velmi podrobně struktura mezipásových přechodů mezi Landauovými hladinami valenčního a vodivostního pásu $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Landauovy hladiny odpovídají klasickému spirálovitému pohybu elektronu v magnetickém poli a v silném poli jsou kvantovány. Ukázka typického systému mezipásových přechodů mezi těmito hladinami je na obr. 2 [2]. Porovnáním s teoretickým výpočtem (plné a čárkované čáry) je možno získat Luttingerovy parametry, přesně popisující strukturu valenčního a vodivostního pásu vyšetřovaného polovodiče. V dalších experimentech byly zjištěny i příměšované hladiny a projevy interakce vodivostních elektronů s kmity mříže.

Jiný komplex výzkumu byl věnován studiu modelových systémů fotosyntézy. Jako takový systém slouží chlorofyl, zabudovaný do polymerní matrice. Studují se jeho spektrální vlastnosti a jeho funkce jako absorbéra a přenašeče excitační energie. Tyto dvě funkce a dále schopnost efektivního rozdělení náboje jsou nejvýznamnější rysy chlorofyl-bílkovinných komplexů in vivo.

Směsný roztok chlorofylu a polyisobutylénu v n-hexanu byl nanesen na NaCl destičku a rozpouštědlo odpařeno v temnotě při



Obr. 2 Závislost poloh maxim (●) a minim (○) ve spektru citlivosti fotodiody CMT na magnetickém poli. Plnou čarou a čárkovaně jsou vyznačeny teoretické hodnoty pro přechody mezi Landauovými hladinami.

4⁰C. Měření IČ spekter bylo provedeno v karboxylové oblasti (1800-1500 cm⁻¹). Pásky byly přiřazeny na základě srovnání studií chlorofylu a měření v roztocích organických rozpouštědel. Intenzita pásu 1643 cm⁻¹ roste a pásu volného karboxylu C₉ klesá s rostoucí koncentrací agregátů chlorofyl a - voda. Tento fakt jasně dokumentuje, že v pigmentové části agregátu chlorofyl a - voda tvořeném v polyisobutylénové matici je vazebným místem pro molekulu vody karboxylová skupina C₉ = O.

Naše IČ spektra dokumentují vznik dobře definované valenční

interakce, která je manifestována pásem 1643 cm⁻¹. Velký posun polohy tohoto karboxylového pásu ($\cong 60$ cm⁻¹) ve srovnání s chlorofylovými diméry a solváty svědčí o relativně silné vodíkové vazbě. Tento fakt podporuje hypotézu, že valenční interakce vody a C₉ = O v porfyrinovém kruhu V dává vznik "cross-linking" specií i v polymerní matici [3].

5. Literatura

- [1] Z.Kučera : Dispersion of the Refractive Index of Hg_{1-x}Cd_xTe. Phys.stat.sol. (a) 100, 659 (1987)
- [2] M.Zvára, P.Hlídek a kol. : Landau Levels and Phonon Oscillations in Photovoltage Response of Cd_xHg_{1-x}Te Diodes. Phys.stat.sol. (b) 136, K155 (1986)
- [3] K.Vacek, J.Hála a kol. : Luminiscence Spectroscopy of Photosynthetic Models of Antenna, Reaction Center and Water Splitting Complexes. Conf.Pronunciada en la Universidad Politecnica de Madrid, 5 (1985)

Kryomagnetický systém
V. Pařízek, Š. Višňovský
Fyzikální ústav UK
Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

1. Úvod

Kryomagnetický systém Spectromag 2 od fy. Oxford Instruments s monochromátorem HRS-2 fy Jobin Yvon a s řídicím systémem vybaveným 16ti bitovým mikroprocesorem je určen k měření magnetooptických jevů, reflektivity, magnetofotorezistivity i světlem modulovaného Hallova jevu, a to v širokém oboru energií fotonů, teplot a magnetických polí. Z magnetooptických jevů jde především o měření magnetického kruhového dichroismu, Faradayovy rotace a spin-flip Ramanova jevu.

2. Experimentální zařízení

Hlavní částí experimentálního zařízení je kryostat na kapalném heliu se supravodivým solenoidem. Spektrální obor použitelnosti je určen materiálem dvou párů oken. Pro tavený SiO_2 je mezi 190 a 2500 nm vlnové délky, pro monokrystalický CaF_2 se rozšiřuje do 8000 nm. Magnetické pole v centru solenoidu je měnitelné v oboru 0 až 7 Tesla. Měřený vzorek je umístěn ve vakuu v tepelném kontaktu s výměníkem; teplota vzorku je proměnná od 4,2 do 300 K a ovládá se jednak rychlostí průtoku kapalného (plynného) helia z hlavní heliové nádoby kryostatu pomocí jehlového ventilu, jednak elektrickým odporovým topením. Optický přístup ke vzorku ležícímu ve středu osy solenoidu je umožněn válcovým otvorem o průměru 35 mm a délky 280 mm. Minimální spotřeba kapalného helia při experimentu je 25 l, kapalného dusíku 30 l.

Další částí aparatury je vakuová soustava, která je tvořena rotační vývěvou, difuzní vývěvou a vakuovými obvody s ventily, umožňující čerpání kryostatu i proplachování heliové nádoby. Z měřících přístrojů obsahuje dvě Piraniho a jednu Penningovu měрку; požadované vakuum je $\sim 10^{-5}$ mbar.

Důležitou částí aparatury je měření a ovládání teploty, které reguluje a odsává helium z hlavní heliové nádoby přes tepelný výměník. Dále ovládá příkon v topení a automaticky stabilizuje teplotu s přesností na 0,5 °C. Měrné konce termočlánků jsou v oblasti vzorku a výměníku, referenční spoje jsou umístěny v dusíkové lázni v plášti kryostatu.

Pro supravodivý solenoid se používá zdroj proudu, kde výstupní hodnota proudu je nastavitelná v rozmezí 0 - 60 A s přesností na 0,1 % a se stabilitou proudu 0,05 %/hod. Zdroj proudu je vybaven tepelným spínačem pro zkratování solenoidu při činnosti v persistentním módu a také proudovou ochranou při náhlém přechodu supravodivého solenoidu do normálního stavu. Součástí zdroje je též obvod, který umožňuje lineární vzrůst (pokles) proudu na předem stanovenou hodnotu v periodách 1 - 1000 min.

Zařízení pro ovládání a měření hladiny kapalného helia umožňuje automatické plnění a doplňování hladiny helia v kryostatu.

V dusíkovém plášti kryostatu je umístěno měřící čidlo s indikací hladiny kapalného dusíku.

Součástí celého systému je i monochromátor HRS-2 od fy Jobin Yvon, který vyniká vysokou světelností a možností rychlé výměny optických mřížek. V současné době je k dispozici sestava šesti optických mřížek s držáky pro následující oblasti vlnových délek: 170-500 nm, 400-1100 nm, 1,5-4 μm , 3-8 μm , 7-20 μm a 15-40 μm .

Celý systém lze řídit pomocí 16ti bitového mikroprocesoru, s řídicím systémem PC-286. Ten umožňuje řízení jednotlivých částí aparatury pomocí sériového i paralelního kanálu a také pomocí sběrnice HP-IB. Systém dále umožňuje sběr dat, která dále zpracovává a ukládá jejich rozsáhlé soubory na pevný disk, případně na pružné disky.

3. Užití spektroskopické metody

Kryomagnetický systém je použitelný k měření celé řady optických i magnetooptických jevů. Mezi významné patří měření spekter magnetického kruhového dichroismu (MCD), kdy optická soustava je tvořena zdrojem monochromatického světla (Xe - výbojka + monochromátor), polarizátorem, modulačním prvkem, (kterým je podle potřeby rotující polarizátor, rotující fázová destička, fotoelastický nebo magnetooptický modulátor apod.), vzorkem (umístěným v kryostatu za definované teploty a magnetického pole), analyzátozem a detektorem. Měřenou veličinou je první harmonická modulační frekvence fotoproudu na výstupu z fotonásobiče jako funkce vlnové délky záření.

Další významnou aplikaci tvoří měření fázových přechodů látek s uspořádanými spiny. Zdroj světla z předešlého experimentu je zde nahrazen laserem (He-Ne 1152 nm). Při měření se využívá možnost přesného nastavení teploty v Spectromagu 2. Měřenou veličinou je opět první harmonická fotoproudu, nyní jako funkce teploty.

Z optických metod je dále významné měření reflektivity. Soustava obsahuje zdroj záření, monochromátor, přerušovač a detektor. Měřenou veličinou je intenzita modulovaného odraženého záření ze vzorku jako funkce teploty, magnetického pole i vlnové délky. Po nepatrných úpravách lze aparaturu použít i pro měření propustnosti.

Aparaturu lze dále využít při měření magnetofotorezistivity. Optická soustava obsahuje zdroj záření, monochromátor a přerušovač. Měřenou veličinou je napětí na vzorku, kterým protéká konstantní proud.

Systém je vhodný i pro měření světlem modulovaného Hallova jevu. Optická soustava se zde skládá z laseru a přerušovače. Světlem modulovaný Hallův jev je založen na možnosti změnit vlivem dopadajícího záření na povrchu vzorku typ vodivosti (z p-typu na n-typ). Měřenou veličinou je modulované Hallovo napětí měřené synchronním detektorem, který má referenční signál odvozen od přerušovače.

4. Hlavní výsledky

Na tenkých vrstvách polovodičového materiálu $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ ($x = 0,30 - 0,35$) byla měřena oscilace fotorezistivity v závislosti na magnetickém poli. Jev byl interpretován pomocí magneto-fonové interakce, která nastává tehdy, je-li energetický rozdíl mezi nejnižší Landauovou hladinou ve vodivostním pásu a pastovou

hladinou, vytvořenou atomy In v $Pb_{1-x}Sn_xTe$, roven celistvému násobku longitudinálního optického fononu ω_{LO} . Oscilace fotoresistivity byla měřena pouze při teplotách $T < 15$ K. Pro vyšší teploty jev zaniká.

Na stejných typech materiálů byl dále měřen vliv In jako příměsi v $Pb_{1-x}Sn_xTe$ na teplotu fázového přechodu T_C , kdy materiál přechází z kubické (pro $T > T_C$) do romboedrické struktury (pro $T < T_C$). Fázový přechod se projeví anomálií rezistivity v blízkosti teploty T_C , jako důsledek elektron-fononové interakce. Pokles hodnoty Hallova koeficientu R_H v oblasti teploty fázového přechodu z kubické do romboedrické struktury byl vysvětlen modelem o proměnné valentnosti atomů In v $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Závislost teploty fázového přechodu na velikosti magnetické indukce byla na aparatuře Spectromag 2 také měřena a v oblasti silnějších polí ($B > 3$ Tesla) byla kvantitativně vysvětlena v ultrakvantové limitě a souhlas mezi teorií a experimentem je dobrý.

Vybrané citace

V.Pařízek, T.A.Chuong : Phys.stat.sol. (a) 108, 643 (1988)

V.Pařízek, T.A.Chuong, P.Kielar, V.Prosser : Semicond.Sci. Technol. 3, 719 (1988)

Aparatura pro vidovou spektroskopii dielektrických optických planárních vlnovodů

M.Matyáš, Jr., J.Bok, T.Sikora

Fyzikální ústav UK
Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

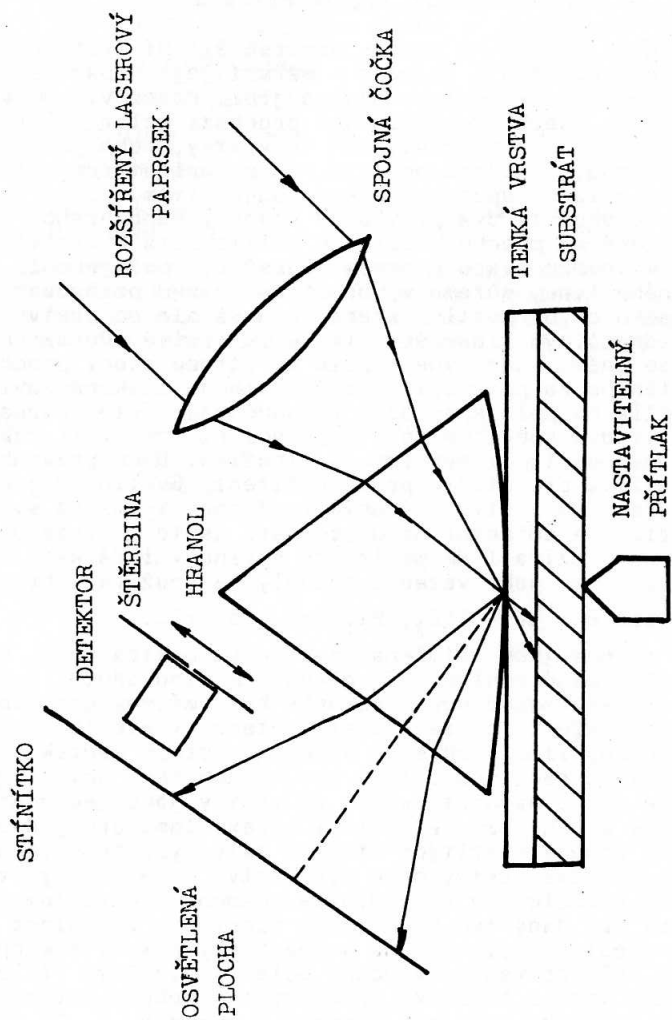
Aparatura je určena ke studiu procesů šíření světelných vln v planárních strukturách a zejména k měření jejich parametrů.

Experimentální zařízení je následující. Laserový paprsek prochází kruhovou šterbinou, dále buď prochází polarizátorem, dopadá do vazebné oblasti a je navázán do vrstvy, nebo je rozšířen rozptylovou čočkou, lineárně polarizován polarizátorem a fokusován do vazebné oblasti spojnou čočkou (objektivem). Jako vazebné prvky mohou být použity dva pravouhlé hranoly nebo hranol stanového tvaru, který má plochu, která je přitisknuta k vrstvě, vybroušenou do kulového tvaru o daném poloměru. Použijeme-li vazebný prvek druhého typu, můžeme v odraženém svazku pozorovat tmavé linie (ve svazku chybí světlo, které se navázalo do vrstvy), odpovídající jednotlivým vidům šířícím se ve vrstvě. Odraz odraženého svazku se snímá vodorovně napříč ve středu stopy pomocí detektoru umístěného za pohybující se šterbinou. Získaná závislost intenzity světla na poloze se dále vyhodnocuje. Tato metoda se nazývá tmavá vidová spektroskopie a pomocí ní lze určit základní parametry vlnovodu, tj. index lomu a tloušťku. Dvou pravouhlých hranolů se využívá při studiu procesů šíření. Světlo je jedním hranolem navázáno do vrstvy a druhým vyvázáno. Vyvázané světlo dopadá buď přímo na detektor nebo prochází ještě analyzátozem. Při měřeních se používají He-Ne lasery s vlnovými délkami záření 0,6328 a 1,1523 μ m, jako vazebné hranoly se používají hranoly z těchto materiálů: α - TiO_2 , $Bi_{12}GeO_{20}$ a ZrO_2 .

Všechna měření jsou založena na studiu spektra vidů, které se mohou šířit v dané vrstvě, tj. planárním vlnovodu.

Metodou tmavé vidové spektroskopie byly měřeny granátové vrstvy různého složení. Ze závislosti intenzity světla na poloze byly určeny polohy linií vzhledem k okrajům stopy paprsku, na základě toho byly iterací vypočítány tzv. synchronní úhly (tj. úhly, pod kterými je možno navázat světlo do vrstvy jako jeden určitý vid), dále byly určeny tzv. efektivní indexy lomu pro jednotlivé vidy a nakonec pomocí složitých iterací byly vypočteny index lomu a tloušťka neznámé vrstvy nebo dvouvrstvy (dvě vrstvy vypěstované postupně) vypěstované na podložce známého indexu lomu z dispersní rovnice pro daný typ planárního vlnovodu. Závislost intenzity světla na poloze byla měřena automaticky pomocí mikropočítače, na kterém byly prováděny všechny ostatní výpočty. Výsledkem byly tedy index lomu a tloušťka jedné vrstvy nebo dvouvrstvy. Některé dílčí výsledky byly publikovány v pracích [1, 2]. Publikace dalších se připravuje.

- 1 K.Nitsch, M.Matyáš, Jr., J.Bok : Phys.stat.sol (a) 98, 465 (1986)
- 2 J.Pištor, M.Matyáš, Jr., K.Nitsch, A.Palasoá : Czech.J. Phys. B37, 122 (1987)



Obr. 1 Principiální schéma tmavé vidové spektroskopie

Československá spektroskopická společnost při ČSAV
 adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1
 Redakce : Dr.Milan Fara, CSc
 Techn.redakce : P.Vampolová. Redakční uzávěrka červen 1989
 Pouze pro vnitřní potřebu