

Atomska i molekulska fizika - od fundamentalnih istraživanja do primjene u svakodnevnom životu

Irena Labazan¹
Institut za fiziku, Zagreb, Bijenička 46

1. Uvod

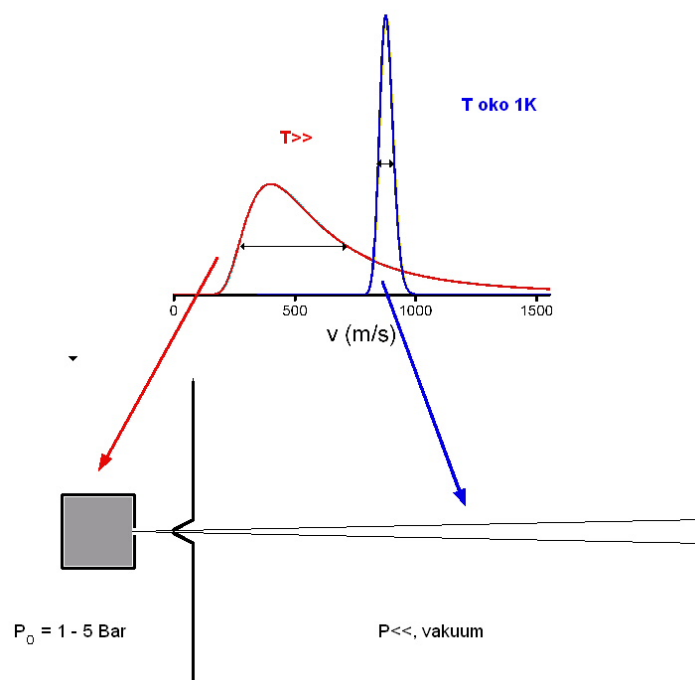
Suvremena atomska i molekulska fizika sve više pomiče temperaturne granice prema ultrahladnom području, gdje je gibanje molekula i atoma potpuno ili djelomično zamrznuto [1], [2]. Temperatura nekog skupa čestica u plinovitoj fazi definirana je srednjom kinetičkom energijom, odnosno brzinom tih čestica. Naš doživljaj temperature, određen je konstantnim bombardiranjem našeg tijela vrlo brzim molekulama. Ako se brzina molekula reducira, temperatura se smanjuje. Na sobnoj temperaturi, srednja brzina molekula zraka je oko 500 m/s, što je oko 2000 km/h. Molekule će mirovati samo na vrlo malim temperaturama koje su blizu apsolutne nule (-273.15°C). Postavlja se pitanje zašto je toliko važno razvijati nerijetko vrlo komplicirane (i skupe) metode za uspješno usporavanje atoma i molekula. Ako na primjer želimo proučavati muhu i naučiti nešto o njezinom izgledu i osobinama, najlakše je to učiniti ako ona miruje. Slično je i s molekulama. Mogućnost proučavanja molekula ograničena je njihovim velikim brzinama na normalnim temperaturama. Tipična dimenzija spektroskopskih eksperimentalnih postava je oko 1 m, i molekule brzine 500 m/s proći će tu udaljenost u nekoliko milisekundi, što ograničava spektroskopsku razlučivost. Spore molekule proboravit će više vremena u tipičnom mjernom uređaju i time će točnost mjerenih varijabli porasti. Molekule se mogu usporavati na nekoliko načina. Jedan način temelji se na promjenama kinetičke energije snopa polarnih molekula u vremenski promjenjivim električnim poljima [3]. Različite stare i nove metode optičke spektroskopije primjenjuju se u svrhu detektiranja sporih atoma i molekula. U prvom dijelu rada prikazat ćemo tehniku formiranja atomskih i molekulskih snopova. Drugi dio posvećen je vrlo preciznoj spektroskopskoj metodi detekcije molekula, laserskoj apsorpcijskoj spektroskopiji pomoću optičkog rezonatora, LASPOR.

2. Atomski i molekulski snopovi

Metoda atomskih i molekulskih snopova poznata je već duži niz godina, a primijenjuje se za priređivanje molekula malih translacijskih, rotacijskih i vibracijskih temperatura. Elektroni u atomima i molekulama ne mogu se gibati proizvoljnim brzinama i biti na proizvoljnim udaljenostima od jezgre, već su te veličine određene tako da energija poprima samo određene vrijednosti (kvantizacija energije) koje proizlaze iz kvantne mehanike (tzv. dozvoljeni energijski nivoi). Molekule i atomi čiji su elektroni u najnižem dozvoljenom energijskom nivou mogu se pobuditi fotonima one valne duljine koja odgovara razlici dva dozvoljena energijska stanja (tzv. rezonantni fotoni). Pored elektronskih pobuđenja, svaka molekula može se translirati, rotirati i vibrirati. Na primjer, dvoatomske molekule mogu rotirati oko osi koja je okomita na liniju koja spaja dvije atomske jezgre. Atomi u dvoatomskoj molekuli mogu vibrirati jedan u odnosu na drugi, duž osi koja spaja atomske jezgre. Te rotacije i vibracije u molekuli nisu proizvoljne, već se odvijaju na načine koji ispunjavaju zahtjev kvantizacije energije koji proizlazi iz kvantne mehanike. Kažemo da molekula okupira

¹ labazan@ifs.hr

određene rotacijsko-vibracijske energijske nivoe, odnosno energije rotacije i vibracije mogu biti jednake samo određenim dozvoljenim vrijednostima. Molekule iz nekog proizvoljnog skupa mogu biti u različitim kvantno-mehanički dozvoljenim rotacijskim i vibracijskim nivoima. Energije onih rotacijskih nivoa koji su najviše popunjeni u takvome skupu molekula određuju rotacijsku temperaturu. Analogno, energije onih vibracijskih nivoa koji su najpopunjeniji određuju vibracijsku temperaturu skupa molekula.



Slika 1 Ilustracija formiranja atomskog ili molekulskog snopa i prikaz pripadajućih raspodjela brzina. Poluširina prikazanih raspodjela mjera je temperature sistema molekula.

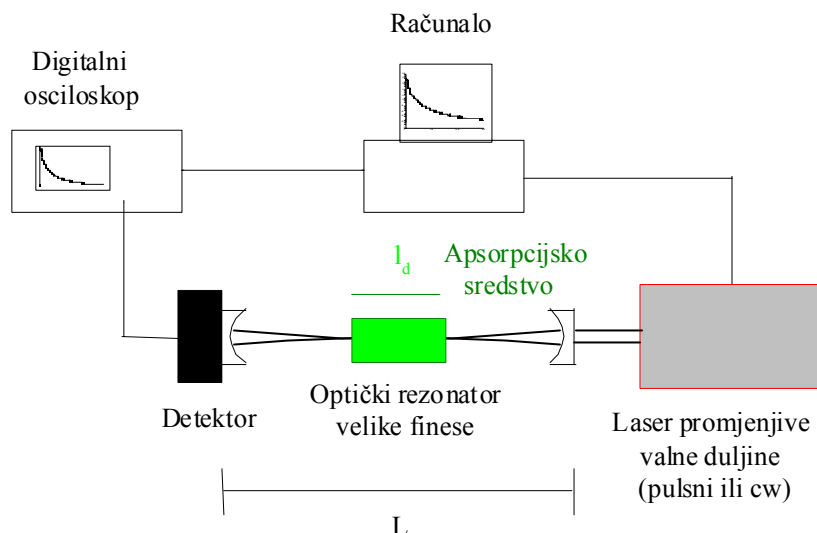
Zamislamo sada molekule u nekoj metalnoj kutiji na visokom tlaku P_0 (slika 1). Kutija s molekulama spojena je vrlo malim otvorom s drugom kutijom u kojoj je tlak P , izrazito malen u odnosu na tlak u prvoj kutiji (vakuuum). Molekule na sobnoj (i višim) temperaturama mogu se gibati u bilo kojem smjeru, tako da je bilo koji smjer gibanja jednako vjerojatan. Dio molekula počeo će se širiti (ekspandirati) iz kutije pod visokim tlakom P_0 u kutiju malog tlaka P . Pri takvoj ekspanziji gotovo se sva energija molekula pretvara u kinetičku energiju toka molekula iz kutije visokog tlaka u kutiju malog tlaka tj. formira se molekulski snop. Molekule ili atomi u snopu gibati će se usmjereno u prostoru, tako da će im brzina u smjeru gibanja biti znatno veća od okomitih komponenta brzine. U koordinatnom sustavu molekulskog snopa, relativna brzina molekula je vrlo mala, te je odgovarajuća translacijska temperatura vrlo blizu 1 K (za definiciju translacijske temperature vidi sliku 1). Pobuđenja rotacijskih i vibracijskih stupnjeva slobode su minimalna tj. molekule u snopu okupiraju najniže rotacijske i vibracijske energijske nivoe.

Snopove atoma i molekula koje su na sobnoj temperaturi u plinovitoj fazi nije teško formirati (plemeniti plinovi, na primjer). Molekule koje su na sobnoj temperaturi u čvrstoj fazi, mogu se ispariti pomoću fokusiranog laserskog pulsa (laserska ablacija, engl. laser ablation) i tako uvesti u već formiran snop plemenitih plinova (tzv. seeded beams). Takav postupak priređivanja molekula omogućio je da se po prvi puta kreiraju i spektroskopski

opaze molekule kao Cu_2 , Pb_2 , YbF , CuSi , AgSi , AlC , AuSi , različite C_n ($n=2,3,4..$) molekule itd. Zajednička ekspanzija molekula od interesa i nekog plemenitog plina vrlo je korisna kod proučavanja tzv. slobodnih radikala, kemijski nestabilnih međuprodukata različitih kemijskih reakcija (NH , OH , $\text{CH}...$). Nalazimo ih svugdje, u Zemljinoj atmosferi, međuzvjezdanoj materiji, ljudskom tijelu itd. Njihovo je vrijeme života jako kratko zbog reakcije s okolinom, međutim, u molekulskom snopu sastavljenom od plemenitog plina i nekoliko postotaka radikala, sprječavaju se te reakcije i otvaraju vrata za vrlo preciznu optičku spektroskopiju. Snopovi (bio)molekula pružaju mogućnost vrlo precizne spektroskopije molekula sastavljenih od mnogo atoma, upravo zbog tog svojstva zamrzavanja unutrašnjih pobuđenja.

3. Laserska apsorpcijska spektroskopija pomoću optičkog rezonatora

Za detekciju molekula u snopovima najčešće se koristi metoda laserom inducirane fluorescencije, rezonantna ionizacijska spektroskopija, a sve češće i jedna nova apsorpcijska metoda, tzv. laserska apsorpcijska spektroskopija pomoću optičkog rezonatora, LASPOR [4], [5] (*engl.* cavity ring-down spectroscopy, CRDS). Mjerenje apsorpcije i određivanje gustoća metodom LASPOR razvija se unazad zadnjih desetak godina. U klasičnoj apsorpcijskoj spektroskopiji, promjena intenziteta izvora svjetlosti na nekoj rezonantnoj valnoj duljini nakon prolaska kroz apsorbirajuće sredstvo (skup molekula), određuje apsorpciju, proporcionalnu gustoći molekula apsorpcijskog sredstva. Međutim, male promjene se teško mogu detektirati, što znatno smanjuje mogućnost određivanja malih koncentracija. U LASPOR metodi mjerimo vrijeme (tzv. vrijeme života) koje laserski fotoni provedu u optičkom rezonatoru u koje se stavlja apsorpcijski uzorak. Osnova metode je optički rezonator, sastavljen od dva zakrivljena visokorefleksivna zrcala, postavljenih paralelno jedno u odnosu na drugo i smještenih na udaljenosti koja zadovoljava uvjete stabilnosti.



Slika 2 Tipična eksperimentalna postava za LASPOR

Zamislamo laserski puls valne duljine λ koji ulazi u linearan optički rezonator formiran od dva identična zrcala vrlo velikog koeficijenta refleksivnosti R ($R > 99.999\%$), slika 2. Laserski puls će se djelomično reflektirati na stražnjem zrcalu, a jedan dio će izaći iz

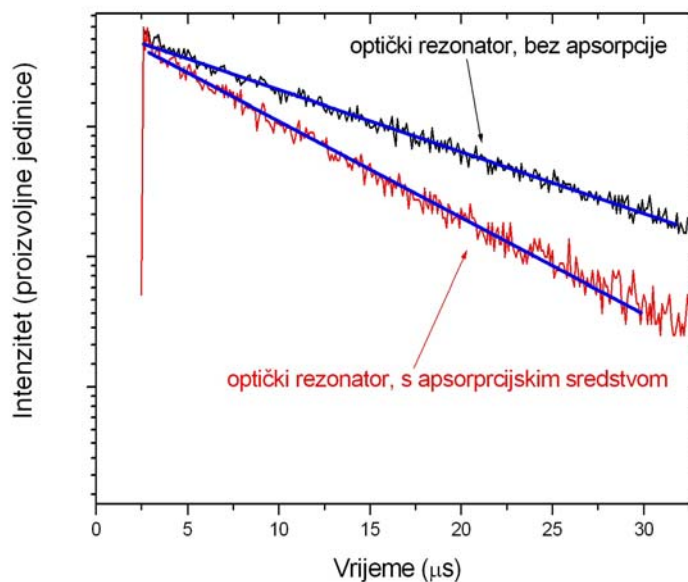
rezonatora. Reflektirani puls smanjenog intenziteta nastavlja gibanje prema ulaznom zrcalu, gdje se opet djelomično reflektira i putuje prema stražnjem zrcalu. Dio pulsa izlazi iz rezonatora, a dio se reflektira prema ulaznom zrcalu itd. Ukoliko nakon izlaznog zrcala postavimo detektor fotona, možemo mjeriti vremensku promjenu izlaznog intenziteta iz optičkog rezonatora, takozvanu valnu formu. U idealnom slučaju ta je promjena eksponencijalnog oblika i ovisna je o refleksivnosti zrcala R , njihovoj međusobnoj udaljenosti L i brzini svjetlosti c .

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{c}{L} |\ln(R)| t} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (1)$$

Veličina τ_0 naziva se vlastito vrijeme života fotona određene valne duljine u praznom optičkom rezonatoru. U izrazu (1) veličina I_0 označava početni intenzitet. Zamislamo sada da se u optičkom rezonatoru nalazi i neko apsorpcijsko sredstvo dimenzije l_d koje može apsorbirati laserske fotone baš te valne duljine. Svaki puta kada laserski snop prođe kroz rezonator, intenzitet će mu se dodatno smanjiti zbog apsorpcije. Na izlazu iz optičkog rezonatora opet ćemo mjeriti izlazni intenzitet, no sada će on biti ovisan o veličini τ , vlastitom vremenu života fotona u punom optičkom rezonatoru:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{c}{L} (|\ln(R)| + \kappa l_d) t} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

τ je sada ovisan i o apsorpciji opisanoj produktom $\kappa \cdot l_d$, gdje κ označava apsorpcijski koeficijent laserskih fotona valne duljine λ u apsorpcijskom sredstvu koje se nalazi u optičkom rezonatoru. Izmjerene valne forme praznog i punog rezonatora prilagođavaju se na eksponencijalne funkcije (1) i (2) i određuju se vremena života τ_0 i τ . Tipične valne forme praznog i punog rezonatora prikazane su na slici 3, u linearno-logaritamskoj skali



Slika 3 Tipične valne forme (promjene izlaznog intenziteta u vremenu) optičkog rezonatora bez (crno) i sa (crveno) apsorpcijskim sredstvom. Plavom bojom prikazane su prilagodbe na funkcije oblika (1) i (2).

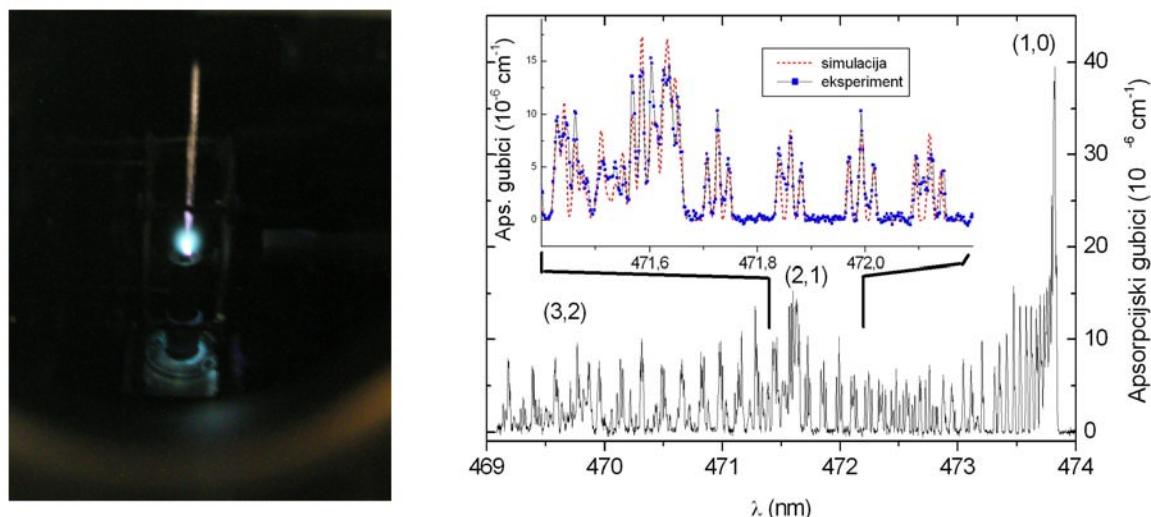
Korelacija τ_0 i τ sadrži informaciju o apsorpciji za određenu valnu duljinu lasera:

$$A \equiv \kappa l_d = \frac{L}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (3)$$

Ako se laserska valna duljina mijenja unutar nekog intervala i za svaku valnu duljinu mjeri τ_0 i τ , dobit ćemo apsorpcijski spektar apsorbirajućeg uzorka u optičkom rezonatoru u apsolutnim mjernim jedinicama. Apсорpcija je proporcionalna gustoći atoma ili molekula u apsorpcijskom uzorku pa LASPOR metoda omogućuje određivanje gustoća atoma i molekula. LASPOR metoda razvijena je prvenstveno za apsorpcijska mjerenja pulsnim laserskim sistemima podložnim fluktuacijama intenziteta snopa. Stanovite modifikacije omogućile su upotrebu kontinuiranih laserskih sistema koji daju lasersku akciju kontinuirano u vremenu i čija je spektralna poluširina manja od pulsnih.

Osjetljivost metode uvelike ovisi o koeficijentu reflektivnosti zrcala. Danas su nam dostupna kvalitetna visokorefleksivna zrcala cjelokupno vidljivo područje i dio infracrvenog optičkog spektra. Tehnološki je zahtjevnija izrada visokorefleksivnih zrcala za područje spektra UV dijela optičkog spektra (valne duljine manje od 400 nm), gdje se postiže nešto niža reflektivnost (99.9 %).

Dosada su LASPOR metodom detektirane različite molekule i radikali u molekulskim snopovima, od kojih mnoge nisu bile poznate otprije ili se vrlo malo znalo o njima. U 'Laboratoriju za nanosekundnu lasersku spektroskopiju' na Institutu za fiziku primijenjujemo LASPOR na detektiranje molekula i vremenski promjenjive apsorpcije pri laserskom isparavanju različitih meta [5]. Na slici 4 prikazan je tipičan apsorpcijski spektar izmjeren LASPOR metodom, a prikazuje tzv. Swan vrpce C_2 molekula opaženih pri laserskom isparavanju grafitnih meta.



Slika 4 Lijevo: Lasersko isparavanje grafitne mete. Desno: Tipičan LASPOR spektar izmjeren u laserski isparenom oblaku grafitne mete, prikazuje tzv. Swanovu vrpce C_2 molekule.

Pored fundamentalnih spektroskopskih istraživanja, LASPOR se kao vrlo precizna i apsolutna metoda, počinje primijenjivati i izvan okvira laboratorija. Na primjer, malen i kompaktan prijenosan LASPOR uređaj opremljen pulsnim laserskim sistemom Nd:YAG + dye laser, valne duljine 662 nm koja odgovara karakterističnim i jakim spektralnim linijama NO_3 i N_2O_5 molekula, poslužio je za određivanje i praćenje promjena koncentracije spomenutih molekula u zraku na Sveučilištu Boulder, Colorado [6]. LASPOR eksperimentalna tehnika upotrijebljena je za detekciju C_2H_6 molekula u izdahu pušača i nepušača, u realnom vremenu. Različiti hidrokarbonati u atmosferi uzrokuju efekt staklenika i pridonose globalnom zatopljenju. Pomoću LASPOR-a određivana je koncentracija nečistoća kao što su H_2CO (formaldehid) i CH_4 (metan) u ambijentalnom zraku [7].

Osim od velikog značaja u fundamentalnim istraživanjima materije, spektroskopija postaje nezamjenjiva metoda u velikom broju primijenjenih istraživanja. Do danas razvijeni i komercijalno dostupni laserski sistemi pokrivaju velik dio elektromagnetskog spektra, od ultraljubičastog, do dalekog infracrvenog. Poznavanje karakterističnih spektroskopskih prijelaza nekog atoma ili molekule, omogućuje nam mjerenje apsorpcije A (relacija (3)) samo na jednoj valnoj duljini i brzo i efikasno određivanje vrlo točnih koncentracija u različitim situacijama izvan laboratorija.

Bibliografija:

- [1] <http://www.nobel.se/physics/laureates/1997/index.html>;
<http://www.nobel.se/physics/laureates/2001/index.html>.
- [2] S. Milošević, Matematičko-fizički list, broj 3, 1998/99.
- [3] H. L. Bethlem, G. Meijer, Int. Rev. Phys. Chem. **22** (2003) 73;
<http://www.rijnh.nl/n4/n2/fl234.htm>.
- [4] I. Labazan, S. Milošević, Phys. Rev. A **68** (2003) 032901
http://eskola.hfd.hr/proc_zas/proc-14/proc14.htm.
- [5] <http://bobi.ifs.hr/~slobodan/pro03.htm>; I. Labazan, doktorska disertacija, PMF, Sveučilište u Zagrebu, 2002.
- [6] S. S. Brown, H. Stark, S. J. Ciciora, A. R. Ravishankara, Geophys. Res. Letters **28** (2001) 3227.
- [7] <http://www.uni-duesseldorf.de/WWW/MedFak/LaserMedizin/hering/CRDS/Crds.html>.