

Diódalézeres atomspektroszkópiai mérőrendszerek fejlesztése

**Galbács Gábor¹ – Geretovszky Zsolt² - Aleksandra Foltynowicz³
Florian M. Schmidt³ – Ove Axner⁴**

Kulcsszavak: diódalézer, hullámhossz-moduláció, felharmonikusok keltése (SHG), rubídium, lítium

Keywords: diode laser, wavelength modulation, second harmonic generation (SHG), rubidium, lithium

¹ SZTE TTK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, CSc, egyetemi docens

² SZTE TTK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, PhD, egyetemi adjunktus

³ University of Umea, Department of Physics, PhD hallgató

⁴ University of Umea, Department of Physics, egyetemi tanár

Bevezetés

Egy korszerű diódalézer (DL) fényforrás sugárzása közismerten számos előnyös, az atomspektroszkópiai kutatások során jól kihasználható tulajdonsággal bír. Ezen tulajdonságok közé sorolandó a keskeny sáv szélesség (20-30 MHz), a hullámhossz és fényintenzitás stabilitása, hullámhossz-hangolhatóság elektronikus és hőmérsékleti kontroll révén, relatíve könnyű nyalábkezelés és modulációs lehetőség akár GHz frekvencián is [1, 2]. A kompakt vagy több hullámhosszon működő diódalézeres mérőrendszerek kialakítása esetén fontos lehet még a diódalézerek kiemelkedően nagy hatásfoka (60-70%) az elektromos energia fényenergiává való konverziójában, a hosszú és karbantartásmentes élettartam, kis méret, a kis fogyasztás, alacsony ár, stb. (pl. [3, 4]). A diódalézer gerjesztő fényforrások már számos analitikai és atomforrás-diagnosztikai területen bizonyították alkalmazhatóságukat (pl. [5-7]). Legalább egy olyan spektroszkópiai sikeres alkalmazást is leír az irodalom [8], amelyben egy diódalézer fókuszált fénynyalábját mintaealpárolgatásra használták. A diódalézer fényforrások atomspektroszkópiában való széleskörű elterjedését egyelőre még mindig a kereskedelmi diódalézerek korlátozott emissziós hullámhossz-tartománya (Vis és NIR) akadályozza.

A diódalézeres atomspektroszkópiai mérőrendszerek teljesítőképességének kísérleti fejlesztése két fő irányban lehetséges. Az egyik irányzat az optikai jellemzők javítása külső optoelektronikai eszközök segítségével, amely révén például nagyfelbontású spektroszkópia, hullámhossz-konverzió, a frekvencia rögzítése adott átmenethez, a szabadon hangolható hullámhossz-tartomány növelése, stb. lehetséges. A másik irányvonalat a hullámhossz-modulációs technika alkalmazása jelenti a diódalézeres mérőrendszerekben. A hullámhossz-modulációs, vagy másnéven lock-in mérés technika

nagymértékben csökkenti a spektroszkópiai jelek zajtartalmát, miáltal is nagyságrendekkel alacsonyabb kimutatási határok válnak elérhetővé. Ennek a mérés technikának a megvalósítására a könnyen hangolható és modulálható diódalézer fényforrások különösen alkalmasak. A módszer ismertetése például a jelen munka szerzőinek közleményeiben is megtalálható (pl. [9-11]).

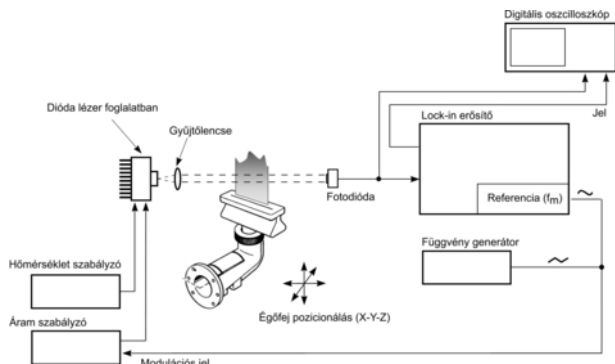
A jelen munka célja kísérleti fejlesztések elvégzése volt mindkét említett területen. Egyik kísérleti elrendezésünk feladata egy dióda lézer fényforrás emissziós hullámhosszának UV tartományba való konvertálása volt nemlineáris optikai kristály felhasználásával, a felharmonikusok keltésének módszere (SHG – *second harmonic generation*) révén. Ezt az UV sugárzást a későbbiekben induktív csatolású plazma (ICP) atomforrásban kivitelezett atomabszorpciós és atomfluoreszcenciás spektroszkópiai mérések kivitelezésére tervezzük felhasználni. Az SHG módszer elmélete kvantumelektronikai és lézerspektroszkópiai kézikönyvekben megtalálható (pl. [12, 13]), ezért itt ismertetésétől eltekintünk. Másik kísérletünkhöz egy diódalézeres hullámhossz-modulációs lángatomabszorpciós (WM-DL-FAAS – *diode laser wavelength modulation flame atomic absorption spectroscopy*) elrendezést építettünk meg, amellyel a különböző jeldetektálási módszerek analitikai alkalmasságát hasonlítottuk össze.

Anyagok és módszerek

Kísérleti rendszereink vázlatos felépítése az 1. és 2. ábrán látható. A WM-DL-FAAS rendszerrel kapcsolatos kísérleteket az Umea-i egyetemen (Svédország), a hullámhossz-konverziós kísérleteket pedig a Szegedi Tudományegyetemen végeztük.

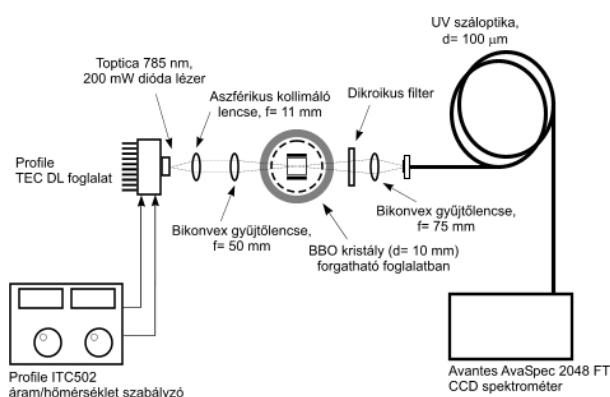
WM-DL-FAAS kísérleti rendszerünkben (1. ábra) egy acetilén-levegő gázkeverékkel működő Perkin-Elmer égőfejet használtunk a hozzá tartozó gyári koncentrikus porlasztóval. A

kísérletekben használt Rohm RLD-78MC és Toshiba TOLD 9225 gyártmányú dióda lézerek emissziós hullámhosszának és hangolási tartományának előzetes jellemzésére egy Burleigh WA-1500 típusú nagy pontosságú interferometrikus hullámhosszmérőt alkalmaztunk.



1. ábra. A hullámhossz-modulációs diódalézeres lángatomabszorpciós spektroszkópiai (WM-DL-FAAS) kísérleti elrendezés vázlata

Fig. 1. Schematic of the wavelength modulation diode laser flame atomic absorption spectroscopic (WM-DL-FAAS) arrangement



2. ábra. A frekvencia-kétszerező diódalézeres DL-SHG kísérleti elrendezés vázlata

Fig. 2. Schematic of the frequency-doubling DL-SHG arrangement

A dióda lézereket egy Newport 700C típusú, Peltier elemmel hűtött/fűtött és kollimáló lencsével ellátott speciális foglalatban helyeztük el, a lézerciódát hőmérsékletét és a rajta átfolyó áramerősséget pedig rendre egy-egy Newport 325 és Newport 505 precíziós szabályzó egységgel szabályoztuk. Az adatgyűjtéshez egy erősített fotodiódát, egy Stanford SR830 DSP típusú digitális lock-in erősítőt, egy Topward függvénygenerátort (a hullámhossz-pásztázáshoz) és egy Tektronix TPS 2024 típusú digitális oszcilloszkópot (a kimeneti jelalak rögzítésére) használtunk. A Rb és Li tartalmú oldatokat kereskedelmi minőségű, 1000 mg/L koncentrációjú törzsoldatok Millipore MilliQ minőségű ioncserélő

vízzel való hígításával állítottuk elő. A mérések a Rb 780,03 nm és a Li 670,78 nm hullámhosszúságú elemzővonalai környezetében történtek.

DL-SHG kísérleti elrendezésünket (2. ábra) Thorlabs SM1 rendszerű optomechanikai elemek felhasználásával építettük fel egy nagy teljesítményű, 200 mW-os Toptica 785 nm-es Fabry-Perot egymódusú diódalézer köré, amelyet egy Profile gyártmányú Peltier elemmel hűtött/fűtött foglalatban helyeztünk el. A diódalézer fényét aszférikus lencsével kollimáltuk, majd egy β -BaB₂O₄ (béta bárium borát - BBO) nemlineáris optikai kristály belsejébe fókuszáltuk. A kristályból kilépő fénynyalábok közül a frekvencia-kétszerezett nyalábot egy dikroikus szűrővel szelektáltuk, majd azt egy száloptikai kábelbe fókuszáltuk. A diódalézer hangolására egy Profile ITC-502 típusú hőmérséklet/áram szabályzót használtunk, az emissziós hullámhosszakat pedig egy Avantes AvaSpec 2048FT típusú száloptikás spektrométerrel mértük. A konverziós határfokot szintén a spektrométer CCD detektorának felhasználásával határoztuk meg, annak egy 5000 K-es kalibrált volfrám fényforrással való kalibrációja és a Planck függvény illesztését követően.

Az eltárolt digitális adatokat és jelalakokat Matlab és Origin szoftverek segítségével értékeltük ki.

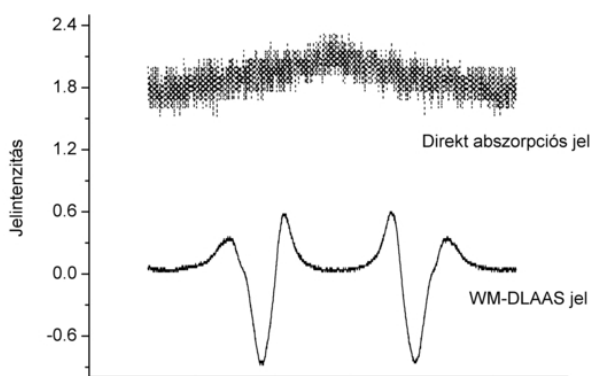
Eredmények és értékelésük

WM-DL-FAAS kísérleti eredmények

A hullámhossz modulációs jelalakot az annak amplitúdója és zajtartalma szerint optimalizált működési körülmények között, a 25 ppb – 25 ppm tartományban rögzítettük mind a Li, mind a Rb esetében a digitális oszcilloszkóppal. Egy tipikus jelalakot a 3. ábra mutat be.

Az eltárolt jelalakot háttérkivonás (a vakoldatra kapott jelalak) kivonása után három különböző módon értékeltük ki. A **lock-in erősítő** módszer esetén a lock-in erősítő kimeneti jelalakjának egyes (elhangelési) frekvenciáihoz tartozó amplitúdó értékeket használtuk fel a kalibrációhoz. Arra törekedtünk, hogy ehhez a jelalak jól azonosítható, kis zajú és nagy amplitúdójú pontjait (pl. lokális minimumok és maximumok) válasszuk. A **modellelési módszer** során a mérendő elem izotópjai hiperfinom komponenseinek Voigt-függvényt követő vonalprofiljainak egybeolvadásából adódó eredő vonalprofilot illesztettük matematikailag az irodalomból vett együtthatók (pl. A-faktorok, shift, modulációs amplitúdó, közepes hullámhossz,

profilszélesség, stb. [14]), alapján egy magunk által készített Matlab program segítségével, majd az abszorpciós vonalprofil területét használtuk fel a kalibrációhoz. A jelalak itt is a lock-in erősítő kimenetéről származott. A **Fourier transzformációs** módszer során közvetlenül a fotodiódáról származó, az oszcilloszkópon megjelenő jelalak Fourier transzformáltjának a moduláció kétszeres, négyszeres, stb. frekvenciáján mutatott magnitúdóját használtuk kalibrációra. Ez a legkevésbé eszközigenyes módszer, ugyanis a költséges lock-in erősítő helyett egy jóval olcsóbb digitális oszcilloszkóp is használható.



3. ábra. Direkt abszorpciós jel és WM-DL-FAAS jel 5 mg/L koncentrációjú Rb esetén (a grafikonon a hullámhossz-pásztázás egy teljes periódusa látható, ez okozza a szimmetria hatást)

Fig. 3. Comparison of the WM-DL-FAAS and direct absorption signals for a 5 ppm Rb solution (the graph is showing a complete period of the wavelength scanning, hence the symmetry)

A kísérleti adatok alapján megállapítható volt, hogy lényegében egyenértékű detektálási képesség érhető el lock-in erősítő helyett digitális oszcilloszkóp alkalmazásával. A tény, hogy a lock-in erősítő több beállítható paraméterrel (frekvenciaszűrők, integrációs idő, stb.) rendelkezik, ezért kisebb jelek detektálására jobban optimálható, csak a ppb és ppb alatti koncentrációk mérésekor jelentkező előny. A jelelak időigényes teljeskörű modellezése sem szolgáltatott kiemelkedően javuló analitikai teljesítőképességet. Az elérhető dinamikus tartomány mindhárom módszer esetében kb. 3-3,5 nagyságrend volt. Az érzékenység és a vakoldatra kapott szórás felhasználásával számított kimutatási határ adatok Rb és Li esetében is a ng/mL tartományba estek. A kimutatási határ adatok lényegesen jobbák, mint akár a közvetlen lángatomabszorpciós eljárással, akár a más szerzők által WM-DLAAS módszerrel elért eredmények [7, 15, 16].

DL-SHG kísérleti eredmények

Kísérleti elrendezésünkben a hullámhosszkonverzió hatásfokát a BBO kristály forgatásával és a kristály belsejében a lehető legnagyobb teljesítménysűrűség elérésével igyekeztünk növelni. Az optimális beállítások mellett az elrendezés kb. 1,5 μW teljesítményű, 392 nm hullámhosszúságú UV nyalábot produkált. Az elért legnagyobb hatásfok kb. 0,001%-os volt. Ez a kis hatásfok jellemző a folytonos lézer fényforrásokkal kivitelezett direkt SHG elrendezésekre [5, 12, 13], azonban még így is olyan jól mérhető intenzitású UV fénynyalábot kaptunk, amely közel telítésbe vezérelte a spektrométer CCD detektorát. A kompakt direkt SHG elrendezés előnye, hogy az könnyen beépíthető külső rezonátoros DL rendszerekbe (ECDL – extended cavity diode laser), ami az alkalmazhatóságot segíti.

Hangolási kísérleteket is végeztünk DL-SHG elrendezésünkkel. A teljes, hőmérséklet és áramerősség együttes szabályzásával a kb. 390-393 nm UV tartomány volt elérhető. Hasonló vagy kisebb (nW- μW) teljesítményekkel az irodalomban már több sikeres DLAAS kísérletről is beszámoltak, pl. láng vagy grafitkemence atomforrásokban (pl. [7, 17]), ezért várható, hogy folyamatban lévő, DL-ICP-AAS kísérleteink is sikeresek lesznek. Ezen dióda és kristály felhasználásával várhatóan az 1. táblázatban felsorolt elemek illetve elemző vonalak lesznek hozzáférhetőek.

Speciesz	Hullámhossz, nm	A_{ki}, s^{-1}	E_i, eV	E_k, eV
Si I	390,55	$1,2 \cdot 10^7$	1,91	5,08
V I	390,22	$2,7 \cdot 10^7$	0,068	3,24
Cr I	390,87	$6,2 \cdot 10^6$	1,00	4,17
Fe I	392,79	$2,2 \cdot 10^6$	0,11	3,26
Mn I	392,65	$5,4 \cdot 10^7$	3,84	7,00
Ba I	390,99	-	1,12	4,29
Al II	390,06	$4,8 \cdot 10^5$	7,42	10,59
Mo I	390,29	$6,2 \cdot 10^7$	0,00	3,17
Ti I	392,98	$7,5 \cdot 10^6$	0,00	3,15
Rb I	780,02	$3,8 \cdot 10^7$	0,00	1,59
Cl I	782,14	$9,8 \cdot 10^6$	10,28	11,86
Cl I	783,07	$9,7 \cdot 10^6$	10,30	11,89
P II	784,56	$3,3 \cdot 10^7$	11,02	11,60

1. táblázat. A jelen diódalézerrel és DL-SHG elrendezéssel várhatóan mérhető spektrumvonalak adatai

Table 1. Main data for spectral lines of species detectable using the present diode laser and DL-SHG arrangement

Köszönetnyilvánítás

A kísérletek elvégzését az OTKA F043213 projekt anyagi támogatása tette lehetővé. A

szerzők ezúton is köszönik Kurdi Gábor (Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) szíves segítségét, aki a BBO kristályt a kísérletek idejére a rendelkezésükre bocsátotta.

Irodalomjegyzék

- [1] *J. Hecht: The Laser Guidebook: McGraw-Hill, 1992.*
- [2] *J. Franzke, A. Schnell, K. Niemax: Spectrochimica Acta Reviews, 1993, 15, 379–395.*
- [3] *M. Miclea, K. Kunze, G. Musa, J. Franzke, K. Niemax: Spectrochimica Acta, 2001, 56B, 37–43.*
- [4] *A. Quentmeier, M. Bolshov, K. Niemax: Spectrochimica Acta, 2001, 56B, 45–55.*
- [5] *G. Galbács: Applied Spectroscopy Reviews, 2006, 41, 259-303.*
- [6] *K. Niemax, H. Groll, C. Schnürer-Patschan: Spectrochimica Acta Reviews, 1993, 15, 349–377.*
- [7] *A. Zybin, J. Koch, H.D. Wize mann, J. Franzke, K. Niemax: Spectrochimica Acta, 2005, 60B, 1–11.*
- [8] *J.X. Zhou, S.J.J. Tsai, X.D. Hou, K.X. Yang, R.G. Michel: Microchem Journal, 1996, 54, 111–128.*
- [9] *J. Gustafsson, N. Chekalin, D. Rojas, O. Axner: Spectrochimica Acta, 2000, 55B, 237–262.*
- [10] *P. Kluczynski, J. Gustafsson, A.M. Lindberg, O. Axner: Spectrochimica Acta, 2001, 56B, 1277–1354.*
- [11] *Galbács G.: Az elemanalitika korszerű módszerei, Szerk: Zárny Gy., Akadémiai Kiadó, 2006, 305-352.*
- [12] *V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan: Handbook of Nonlinear Optical Crystals; Springer, 1997.*
- [13] *W. Demtröder: Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation, Springer, 1996.*
- [14] *J. Gustafsson, D. Rojas, O. Axner: Spectrochimica Acta, 1997, 52B, 1937-1953.*
- [15] *H. Groll, K. Niemax: Spectrochimica Acta, 1993, 48B, 633–641.*
- [16] *H. Groll, Ch. Schnürer-Patschan, Yu. Kuritzyn, K. Niemax: Spectrochimica Acta, 1994, 49B, 1463–1472.*
- [17] *J. Franzke: Spectrochimica Acta, 1998, 53B, 1595-1599.*