

OPTYCZNE METODY

BADANIA ŚRODOWISKA

warsztaty

Regulamin uczestnictwa w warsztatach *Optyczne Metody Badania Środowiska*

1. Zajęcia w warsztatach OMBS mają charakter wykładów i ćwiczeń laboratoryjnych.
2. Zajęcia w warsztatach OMBS odbywają się we wtorki w godz. od 8.00 do 14.00 w budynku Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego przy ul. Pasteura 7 w Warszawie. Zgodnie z załączonym planem, zajęcia nie mają regularnego charakteru.
3. Obecność na wszystkich zajęciach warsztatów OMBS: wykładach, ćwiczeniach laboratoryjnych, sprawdzianach i kolokwiah jest obowiązkowa.
4. Ewentualne nieobecności na zajęciach, sprawdzianach i kolokwiah spowodowane przyczynami zdrowotnymi powinny być usprawiedliwione zwolnieniem lekarskim przedstawionym w pierwszym tygodniu po ustaniu tej przyczyny. Poza tym, o swej nieobecności studenci mają obowiązek uprzedzić prowadzących zajęcia telefonicznie lub za pomocą internetu.
5. Do zaliczenia warsztatów OMBS konieczne jest zaliczenie części wykładowej i części laboratoryjnej.

Wykłady

1. Wykłady odbywają się w wyznaczonych terminach w sali nr 17.
2. Wykłady odbywają się w dwóch blokach:
 - **Metody Optyczne** – wykładowca: prof. dr hab. Tadeusz Stacewicz (tadstac@fuw.edu.pl)
 - **Teledetekcja** – wykładowca – dr Rafał Kasztelaniec (kasztel@igf.fuw.edu.pl)
3. Każdy z bloków jest zakończony kolokwium, które ma formę testu opisowego.
4. Nieusprawiedliwiona nieobecność na kolokwium skutkuje oceną niedostateczną. Studenci, którzy nie zaliczyli kolokwiów w pierwszym terminie mogą zaliczyć je w terminie poprawkowym.

Zajęcia laboratoryjne

1. W skład zajęć laboratoryjnych wchodzi cztery ćwiczenia :

ćw.	temat	sala
O1	spektrofotometria	39/40 (korytarz nad halą warsztatów, I piętro)
O2	lidar	18 - pracownia lidarowa (w hali warsztatów, parter)
T1	teledetekcja	106 – sala komputerowa (I piętro gmachu głównego)

2. Zasady wykonywania i zaliczania poszczególnych ćwiczeń określone są odrębnymi regulaminami.

3. Przed przystąpieniem do ćwiczeń laboratoryjnych studenci zobowiązani są zapoznać się z instrukcjami do każdego ćwiczenia. Na zajęciach studenci powinni posiadać przenośne pamięci (np. „pen drive”).

4. Do zaliczenia części laboratoryjnej konieczne jest zaliczenie wszystkich ćwiczeń.

5. Sporne przypadki są rozstrzygane z udziałem kierownika warsztatów OMBŚ, prof. dr hab. Tadeusza Stacewicza.

Optyczne Metody Badania Środowiska – warsztaty.
Orientacyjny plan zajęć w semestrze zimowym 2012/2013

Nr	data	Rodzaj zajęć	grupa	
1	02.10	8 ¹⁵ , Met. optyczne–wykład (3 godz.)	Wszystkie grupy	
2	09.10	8 ¹⁵ , Met. optyczne–wykład (3 godz.)	Wszystkie grupy	
3	16.10	8 ¹⁵ , Met. optyczne–wykład (2 godz.) kolokwium – 1 godz.	Wszystkie grupy	
3	16.10	11 ¹⁵ , repetytorium + wprowadzenie do ćwiczeń O1 i O2.	Wszystkie grupy	
4	23.10	8 ⁰⁰ . O1- sprawdzian, podział na grupy	Wszystkie grupy	
4	23.10	Metody optyczne – prac. (3 godz.)	Lidar O2–Gr.1 11.15	Spektr. O1–Gr.3a 11.15
5	30.10	Metody optyczne – prac. (3 godz.) 9 ⁰⁰ . O1- sprawdzian poprawkowy		Spektr. O1–Gr.3b 8.15
5	30.10	Metody optyczne – prac. (3 godz.)	Lidar O2–Gr.2 11.15	Spektr. O1–Gr.1a 11.15
6	06.11	Metody optyczne – prac. (3 godz.)	Lidar O2–Gr.3 8.15	Spektr. O1–Gr.1b
6	06.11	Metody optyczne – prac. (3 godz.)	Lidar O2–Gr.4 11.15	Spektr. O1–Gr.2a
7	13.11	8 ¹⁵ , Teledetekcja – wykład (3 godz.)	Wszystkie grupy	
7	13.11	Metody optyczne – prac. (3 godz.)	Lidar O2 - zaliczenia - 9 - 14	Spektr. O1–Gr.2b 11.15
8	20.11	8 ¹⁵ , Teledetekcja – wykład (3 godz.)	Lidar O2 - zaliczenia - 9 - 14	Spektr. O1–Gr.4a 8.00
8	20.11	11 ¹⁵ , Teledet./met. opt – prac. (3 godz.) 11 ¹⁵ , Metody optyczne – kol. poprawk.	Teledet. G1–Gr.1	Spektr. O1–Gr.4b 11.00
9	27.11	8 ¹⁵ , Teledetekcja – wykład (2 godz.) kolokwium – 1 godz.	Wszystkie grupy	
9	27.11	11 ¹⁵ , Teledet./met. opt – prac. (3 godz.)	Teledet. G1–Gr.2	Spektr. O1–Gr.5a 11.15
10	04.12	8 ¹⁵ , Teledet./met. opt – prac. (3 godz.)	Teledet. G1–Gr.3	Spektr. O1–Gr.5b 11.15
10	04.12	11 ¹⁵ , Teledet./met. opt – prac. (3 godz.)	Teledet. G1–Gr.4	spektr. – zalicz.
11	11.12	8 ¹⁵ , Teledet./met. opt. – prac. (3 godz.)	Teledet. G2–Gr.1	spektr. – zalicz.
11	11.12	11 ¹⁵ , Teledet./met. opt. – prac. (3 godz.)	Teledet. G2–Gr.2	spektr. – zalicz.
12	18.12	8 ¹⁵ , Teledet./met. opt. – prac. (3 godz.)	Teledet. G2–Gr.3	spektr. – zalicz.
12	18.12	11 ¹⁵ Teledet./met. opt. – prac. (3 godz.)	Teledet. G2–Gr.4	spektr. – zalicz.
13	08.01	8 ¹⁵ , Teledetekcja - kol. poprawkowe		
13	08.01	11 ¹⁵ , wpisywanie zaliczeń		
14				
14				

Optyczne metody badania środowiska – tematy na kolokwium

1. Działanie lasera. Najczęściej stosowane typy laserów.
2. Podstawowe procesy oddziaływania promieniowania z materią
3. Scharakteryzuj krótko widma atomowe i wyjaśnij ich pochodzenie.
4. Scharakteryzuj krótko widma cząsteczkowe. Wyjaśnij pochodzenie widm leżących w zakresie widzialnym oraz w bliskiej i dalekiej podczerwieni.
5. Opisz działanie spektrofotometru.
6. Opisz działanie spektrofluorymetru.
7. Opisz krótko zasadę działania lidarów.
8. Jakie informacje możemy uzyskać za pomocą lidarów rozproszeniowych.
9. Metody badania widm substancji o małym współczynniku absorpcji.
10. Czym jest światło?
11. Liderzy fluorescencyjne, DIAL i lidary ramanowskie.
12. Czego możemy się dowiedzieć badając widmo ekstynkcji próbki wody lub powietrza.?
13. Jakie optyczne techniki nieliniowe znajdują zastosowanie w badaniach środowiska ?

Tekst wykładu w formacie PDF

jest dostępny na stronie:

<http://www.fuw.edu.pl/~ajduk/wyklady/fmos.pdf>

OPTYCZNE METODY BADANIA ŚRODOWISKA

I. Metody rozproszeniowe

- a) Lidar rozproszeniowy

II. Metody absorpcyjne

- a) Spektrofotometria
- b) DOAS
- c) Spektroskopia wieloprześciowa
- d) CRDS - SSWO
- e) Spektroskopia optoakustyczna
- f) Metody światłowodowe
- g) Lidar absorpcji różnicowej

III. Metody fluorescencyjne

- a) Spektrofluorymetria
- b) Lidar fluorescencyjny
- c) Fluorescencja plazmy
- d) Spektroskopia plazmy indukowanej laserem (LIBS)

IV. Metody optyki nieliniowej

- a) Spektroskopia wielofotonowa
- b) Spektroskopia ramanowska
- c) Lidar ramanowski

LITERATURA

E. Boeker, R.v Grondelle, Fizyka środowiska, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002

L.Falkowska, K. Korzeniewski, "Chemia atmosfery", Wyd. Uniw. Gdańskiego, Gdańsk 1995

<http://www.fuw.edu.pl/~zopt/Lidar/intro.html> - strona internetowa

Feynmana wykłady z fizyki lub każdy inny podręcznik fizyki

CZEŚĆ GŁÓWNA

OPTYKA:

- Nauka -o świetle i jego własnościach;
- o oddziaływaniu światła z materią;
- o optycznych metodach badania budowy materii: atomów, molekuł, kryształów, itd., badania fizycznych procesów zachodzących z ich udziałem
- o zastosowaniu światła w innych dziedzinach nauki, techniki, medycyny – także i do badań środowiskowych.

LIDAR – Light Detection And Ranging

Urządzenie stosowane do śledzenia i detekcji obiektów – w atmosferze aerozolu i zanieczyszczeń.

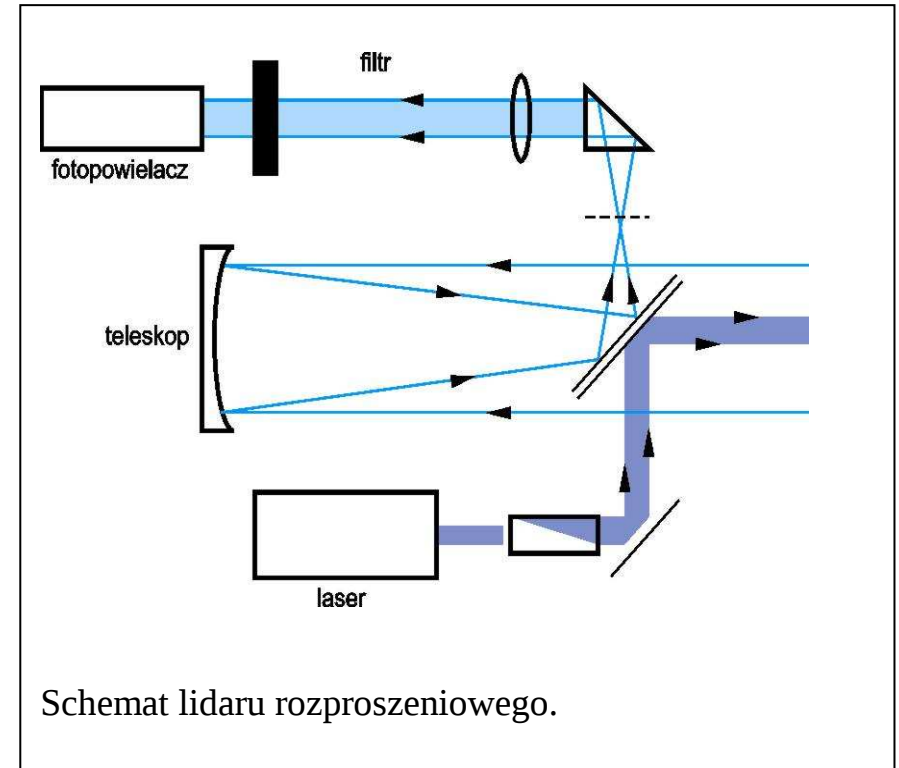
Urządzenia pokrewne: RADAR (Radiowave Detection And Ranging)
 SODAR (Sound Detection And Ranging).

Budowa:

- Lidar składa się z nadajnika i odbiornika optycznego.
- Najprostszy lidar do badania atmosfery, tzw. rozproseniowy, ma jako nadajnik impulsowy [laser](#) o pojedynczej długości fali.
- Odbiornik składa się z teleskopu i czułego [detektora](#) oraz filtru, którego widmo transmisji jest dopasowane do widma lasera.
- Do sterowania pomiarem i archiwizacji danych służy komputer.

Działanie lidarów aerozolowych:

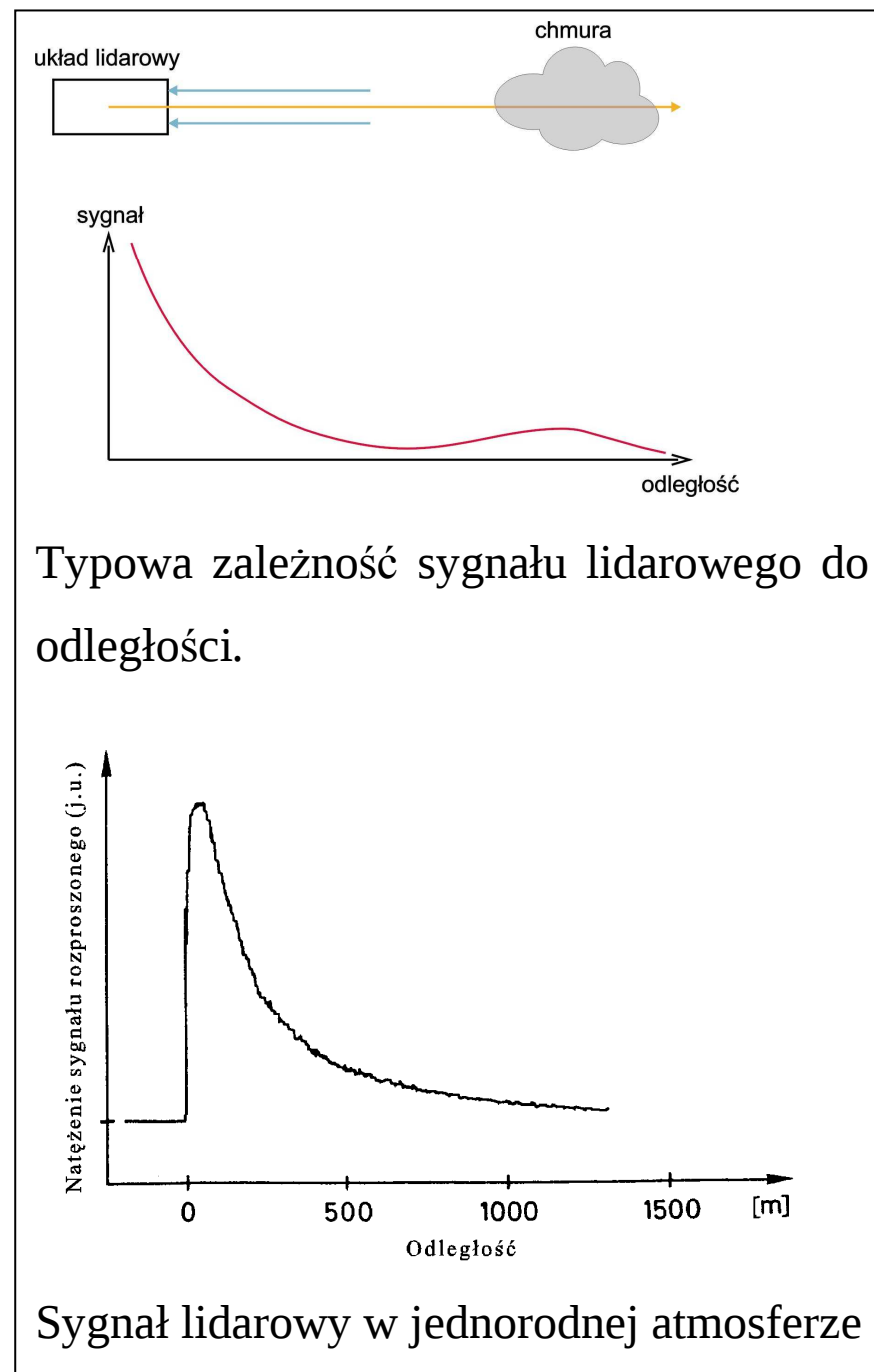
- Laser generuje impuls światła o długości fali dobranej tak, aby nie był on pochłaniany przez zawarte w atmosferze gazy.
- Wiązka wyprowadzana jest w atmosferę wzdłuż osi optycznej [teleskopu](#).
- Rozchodząc się w atmosferze światło lasera [rozprasza](#) się na zawartych w atmosferze cząstkach aerozolu.
- Część sygnału świetlnego będąca efektem rozproszenia światła do tyłu dociera do układu detekcyjnego jako **echo**.
- [Teleskop](#) ogniskuje powracające światło na fotodetektorze, którym jest najczęściej [fotopowielacz](#) lub [fotodioda](#).
- Sygnał z fotodetektora jest zamieniony na postać cyfrową przez przetwornik analogowo – cyfrowy i dalej jest analizowany przez komputer.



Opóźnienie echa, jest bezpośrednio związane z położeniem obiektu rozpraszającego światło i wynosi $t = 2d / c$, gdzie c oznacza prędkość światła. Pozwala to wyznaczyć odległość obiektu d .

Wielkość sygnału niesie informację o koncentracji centrów rozpraszających i ich przekrojach czynnych na rozpraszanie.

W lidarach wykorzystuje się [lasery wytwarzające impulsy](#) o krótkim czasie trwania, rzędu 10^{-8} – 10^{-9} s, co umożliwia uzyskiwanie rozdzielczości przestrzennej układu wynoszącej około 1 m.



Równanie lidarowe – opisuje sygnał lidarowy

$$n_e(R, \lambda) = n_f(0, \lambda) \frac{A}{R^2} \beta(R, \lambda) \Delta R \xi(R, \lambda) \exp\left(-2 \int_0^R \alpha(r, \lambda) dr\right)$$

$n_e(R, \lambda)$ – liczba rejestrowanych fotoelektronów w jednostce czasu;

$n_f(0, \lambda)$ – średnia liczba fotonów na jednostkę czasu w impulsie laserowym;

A/R^2 – kąt bryłowy, z jakiego zbierany jest sygnał (A to powierzchnia zwierciadła [teleskopu](#), zaś R to odległość);

$\beta(R, \lambda)$ – współczynnik rozproszenia wstecznego, uwzględniający [rozproszenie Rayleigha i Mie](#): $\beta_{Rayleigh+Mie}^* = \beta_{Rayleigh}^* + \beta_{Mie}^*$.

$\xi(R, \lambda) = \xi(R) \xi(\lambda)$ - wydajność układu detekcyjnego. $\xi(R)$ to czynnik geometryczny, wyrażającym prawdopodobieństwo dotarcia do detektora promieniowania z odległości R, a $\xi(\lambda)$ jest spektralną czułością układu detekcyjnego;

$\alpha(R, \lambda) = \alpha_{Rayleigh} + \alpha_{Mie} + \alpha_{absorpcji}$ współczynnik całkowitej [ekstynkcji](#), spowodowanej przez rozproszenie [Rayleigha, Mie i absorpcję](#);

$\exp\left(-2 \int_0^R \alpha(r, \lambda) dr\right)$ – osłabienie sygnału w wyniku rozproszenia i absorpcji na drodze 2R; wynika z prawa [Lamberta - Beera](#).

$\Delta R = \frac{c \tau_L}{2}$ – przestrzenna zdolność rozdzielcza (τ_L – czas trwania impulsu lasera, c – prędkość światła).

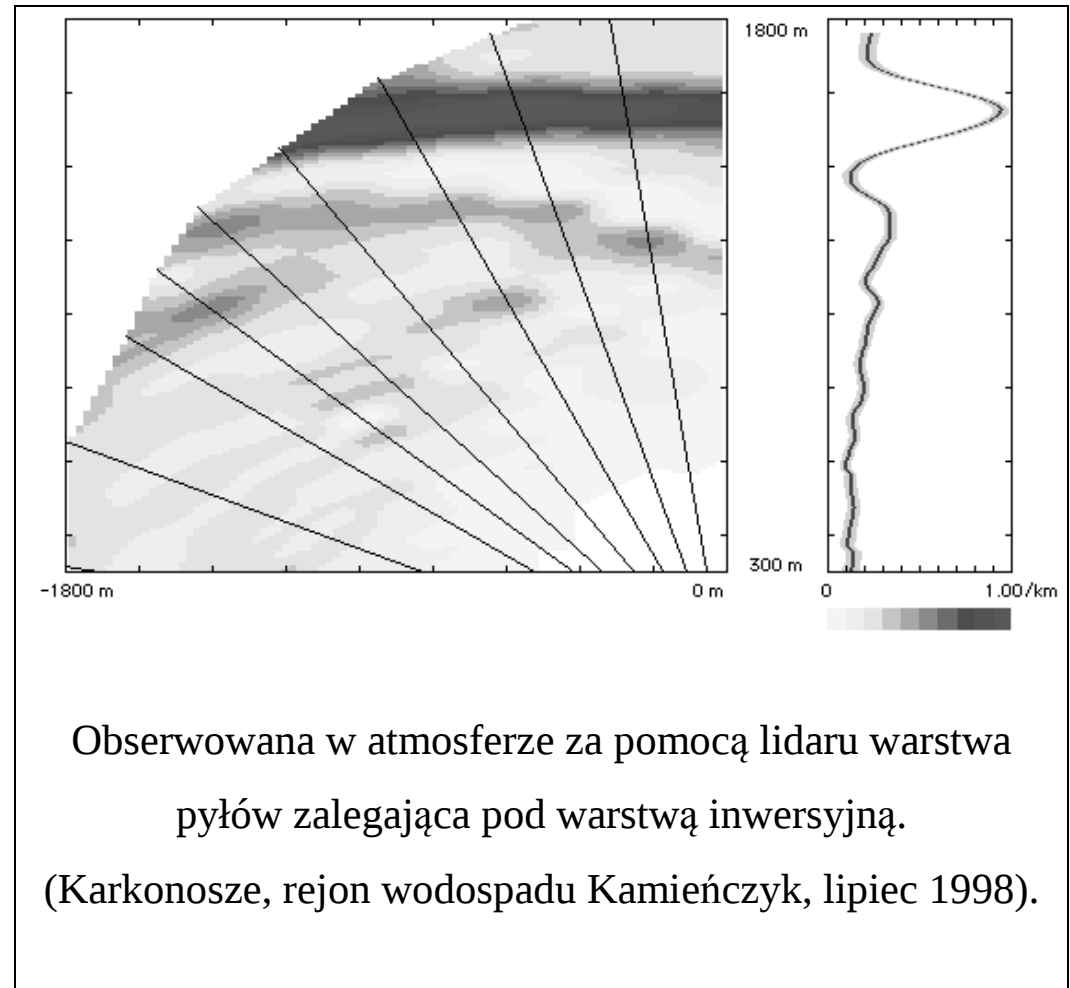
Założono, że odległość R do monitorowanego punktu jest znacznie większa od długości impulsu laserowego $c \cdot \tau_L$.

Jeżeli długość fali światła wybierze się tak, że jest ono słabo absorbowane w atmosferze, [ekstynkcja](#) promieniowania jest spowodowana głównie przez [rozpraszanie](#). Mierząc sygnał lidarowy i rozwiązując równanie lidarowe można znaleźć rozkład ekstynkcji.

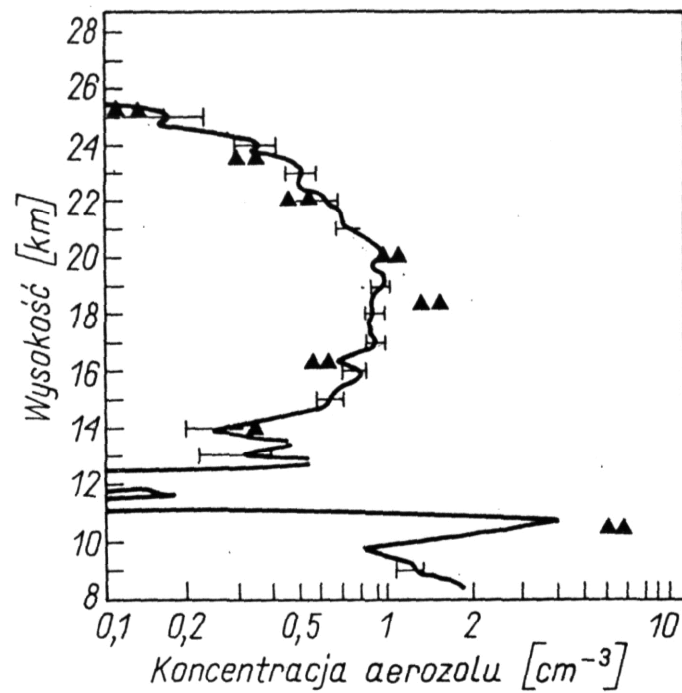
Wymaga to dodatkowego założenia relacji między współczynnikami rozpraszania wstecznego i rozpraszania całkowitego. Zazwyczaj stosuje się równanie :

$$\beta = \text{const} \cdot \alpha^k,$$

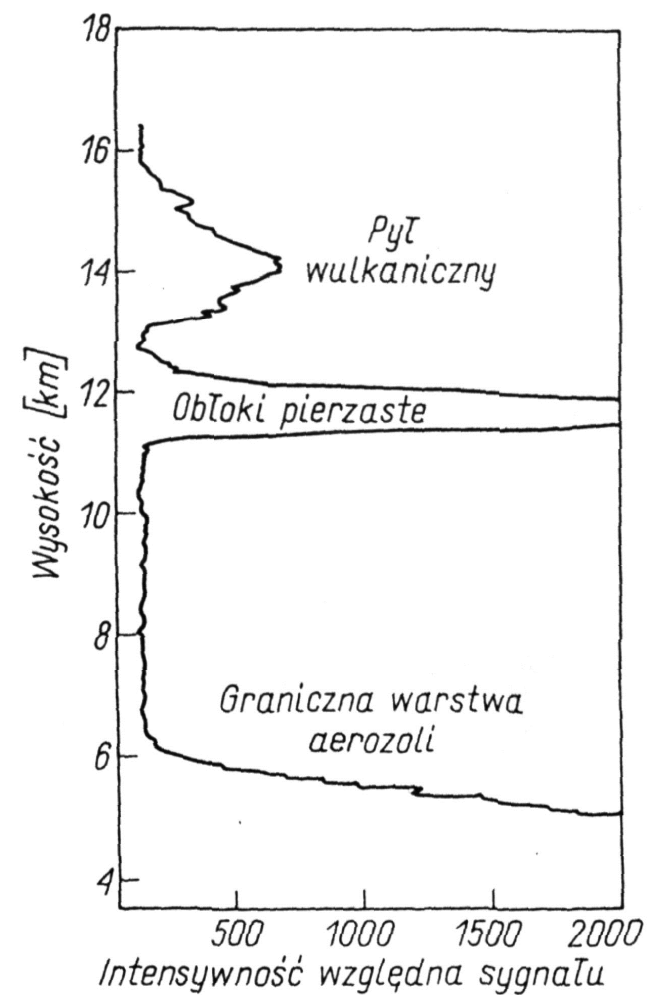
gdzie k jest stałą).



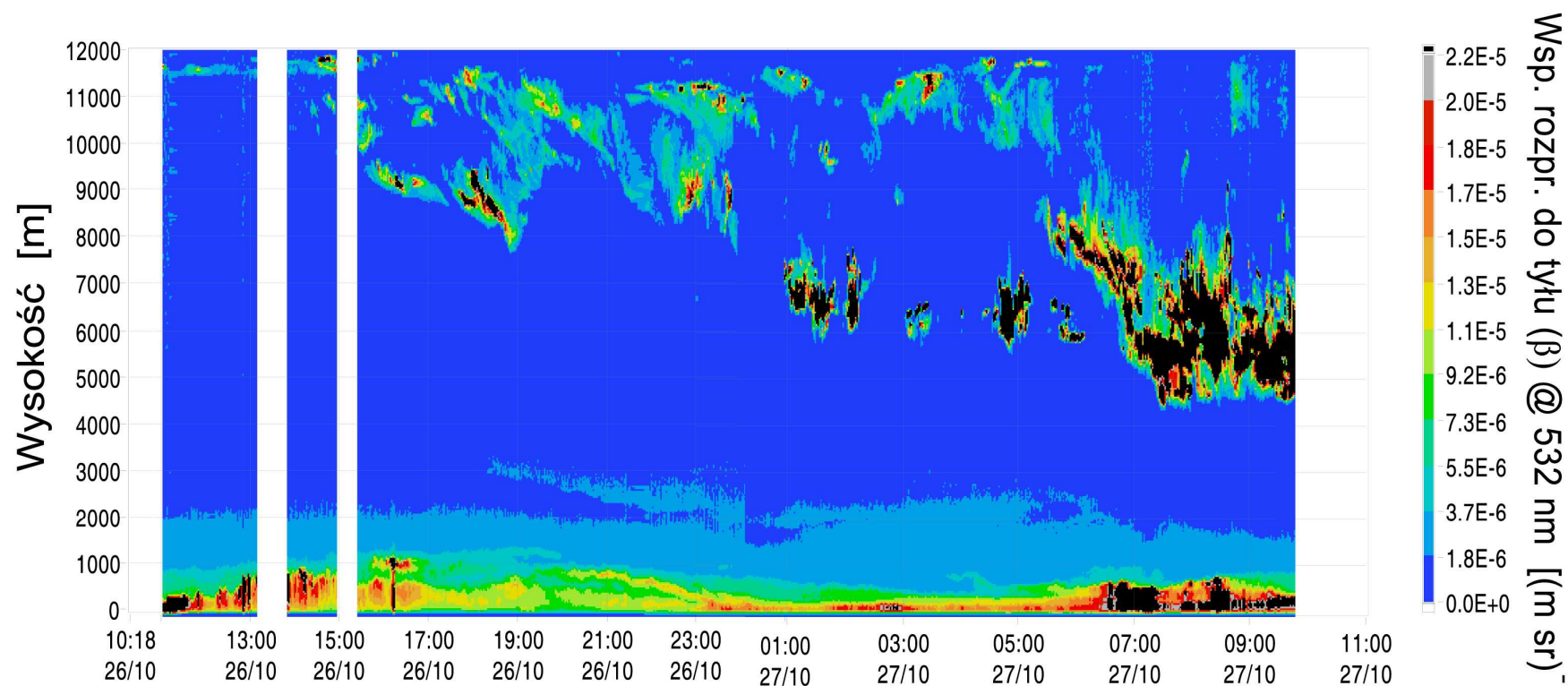
Uzyskanie wiarygodnych rezultatów wymaga uśredniania pomiarów po 500-3000 impulsów lasera dla ustalonego kierunku.



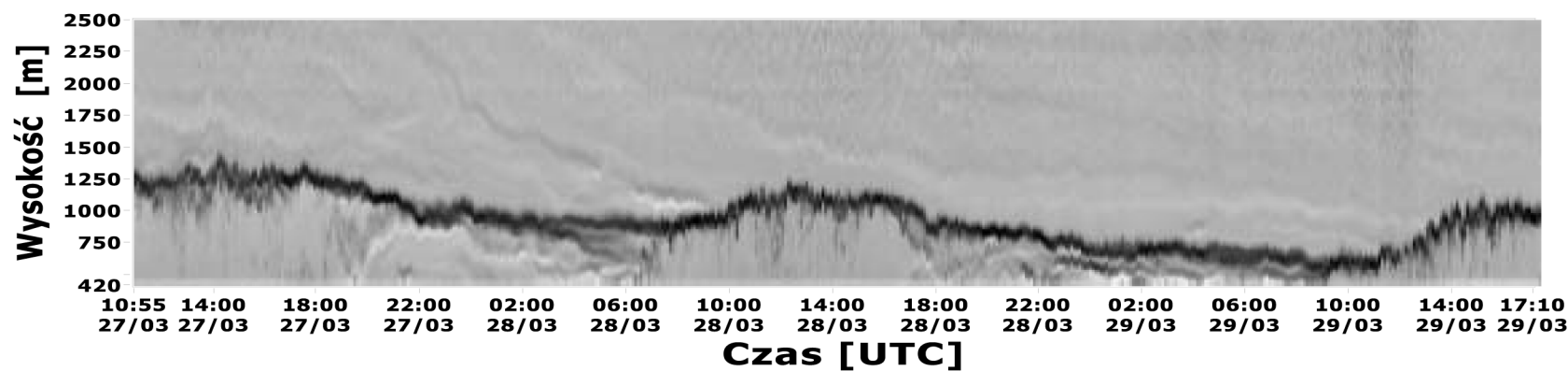
Koncentracja pyłu w zależności od wysokości zarejestrowana za pomocą lidar



Rozkład pyłu wulkanicznego, obłoków i warstwy aerozoli w zależności od wysokości.



Pionowy rozkład współczynnika rozproszenia do tyłu β_M dla długości fali 532 nm z 26 i 27 października 2001 roku (Berlin).

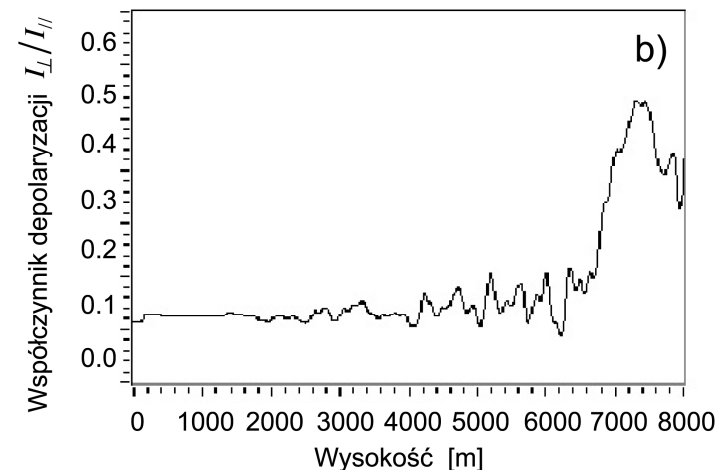
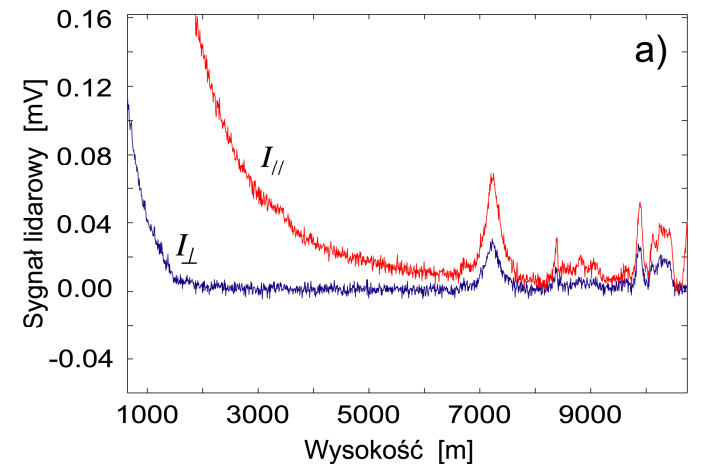


Depolaryzacja światła lidarowego.

Badania stopnia depolaryzacji promieniowania rozproszonego umożliwiają określenie udziału cząsteczek asferycznych w aerozolu.

Można rozpoznawać przestrzenny rozkład kropelek wody oraz cząsteczek lodu w obłokach, a także mechanizmy ich tworzenia się i ewolucji w czasie.

Zazwyczaj zakłada się, że depolaryzacja światła powyżej 10 – 15% świadczy o zdecydowanej przewadze fazy stałej nad ciekłą w chmurach.



Rozproszenie spolaryzowanej liniowo wiązki laserowej na utworzonych z kryształków lodu chmurach Cirrus.

a) Zarejestrowane 08 marca 2002 sygnały lidarowe.

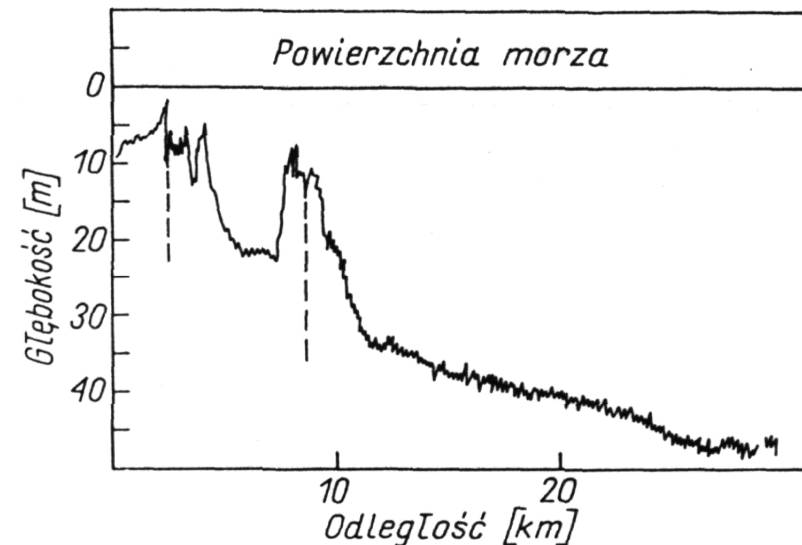
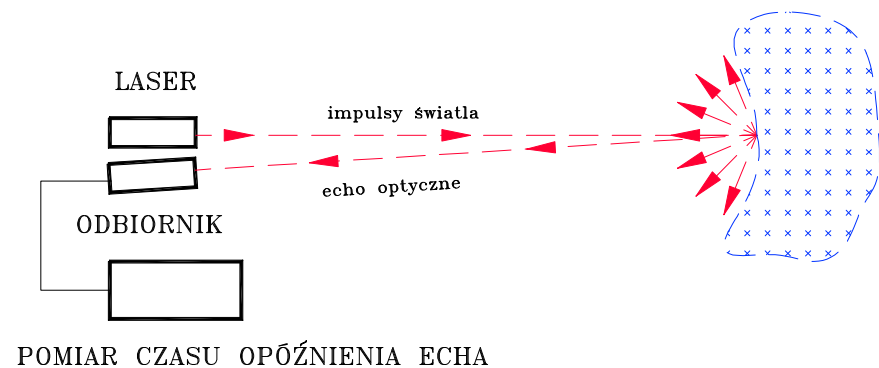
b) Współczynnik depolaryzacji $I_{\perp}/I_{\parallel}$. Jego wartość waha się pomiędzy 40 a 50 %. (Berlin)

Lidar – odległościomierz (rangefinder)

Zastosowania :

- badanie wysokości podstawy chmur
- badania morza
-

Np. pozwala prognozować opady śniegu. Stwierdzono, że pułap chmur śniegowych zaczyna się obniżać na ok. 2 godziny przed opadami śniegu. Gdy dodatkowo na powierzchni Ziemi występuje temperatura ujemna, prawdopodobieństwo wystąpienia opadu jest bardzo wysokie.



Rezultaty lidarowych pomiarów głębokości morza w Australii (lidaru z laserem Nd:YAG).



Latające laboratorium NASA zainstalowane na pokładzie DC-8 z aparaturą lidarową do obserwacji chmur, pomiarów koncentracji aerozoli w troposferze i stratosferze, wyznaczania gęstości i temperatury na wysokościach 20-40 km, oraz wyznaczanie współczynników odbicia światła od powierzchni Ziemi.

LIDAR MIKROİMPULSOWY



Lidar z laserem o małej energii impulsu (μJ) i o dużej częstotliwości powtarzania impulsu ($> 500 \text{ Hz}$). Wykorzystuje impulsowe [lasery diodowe](#) lub pompowane diodami optycznymi o dużej trwałości. Dzięki temu może pracować nieprzerwanie lub w okresowych cyklach. Zazwyczaj przystosowany do automatycznego sterowania i zbierania danych.

Wyznaczanie rozkładu rozmiarów cząstek aerozoli.

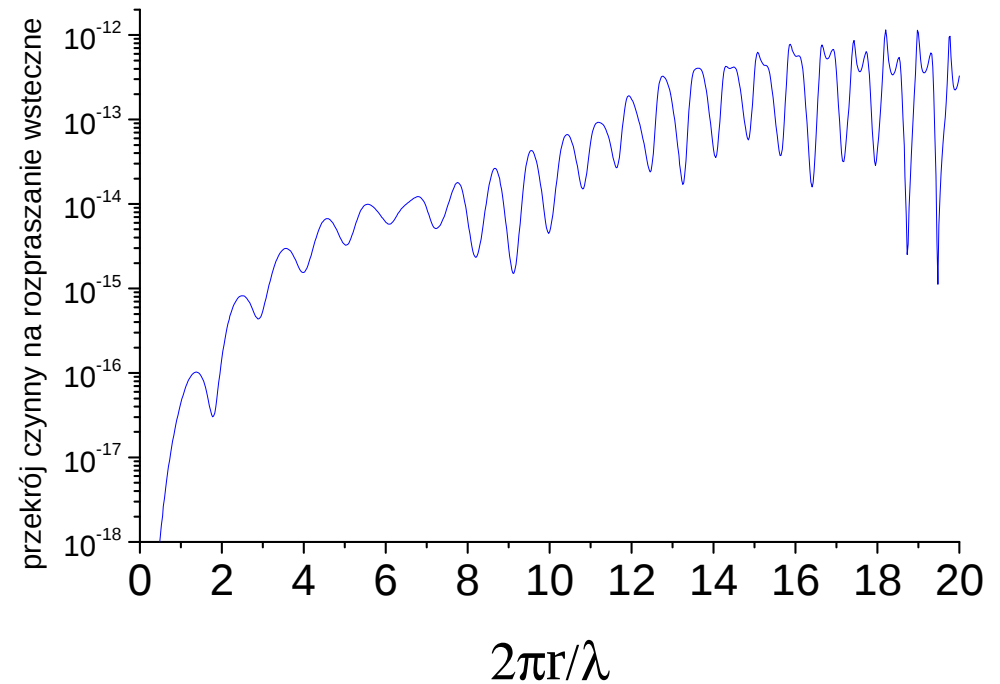
Współczynniki rozpraszania całkowitego $\alpha(\lambda)$ i wstecznego $\beta(\lambda)$ zależą od długości fali światła λ :

$$\beta(\lambda) = \pi \int_0^{\infty} r^2 Q_{\pi}(r, \lambda) f(r) dr$$

$$\alpha(\lambda) = \pi \int_0^{\infty} r^2 Q_{ext}(r, \lambda) f(r) dr.$$

Q_{ext} i Q_{π} oznaczają wydajności rozpraszania całkowitego wstecznego (otrzymywane za pomocą teorii [Rayleigha i Miego](#)), a $f(r)$ - rozkład

rozmiarów cząstek aerozolu. **Używając lidarów pracujących jednocześnie na wielu długościach fali** oba współczynniki $\alpha(\lambda)$ i $\beta(\lambda)$ można zmierzyć dla każdej z nich. **Rozwiązanie problemu odwrotnego pozwala znaleźć rozkład rozmiarów cząstek aerozolu $f(r)$.**



Przekrój czynny na wsteczne [rozpraszanie światła](#) na kulistych kroplach wody w zależności od parametru $2\pi r/\lambda$, gdzie r oznacza promień cząstki, a λ - długość fali

Najprostszy sposób: sprowadzenie układu równań dla współczynników rozpraszania wstecznego do układu równań algebraicznych liniowych dla kolejnych długości fal:

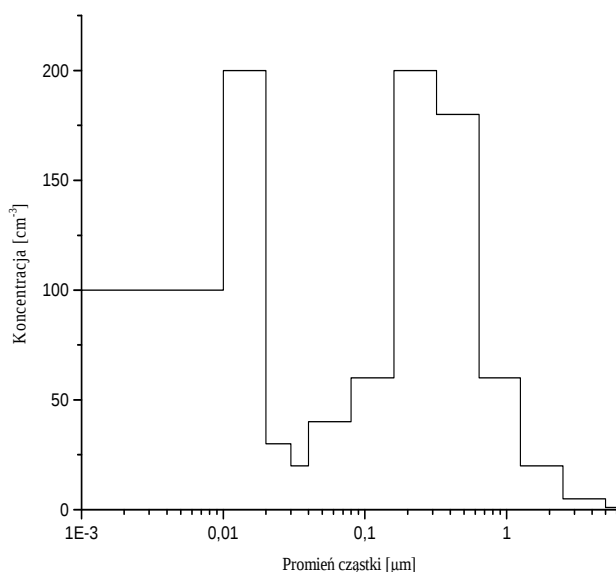
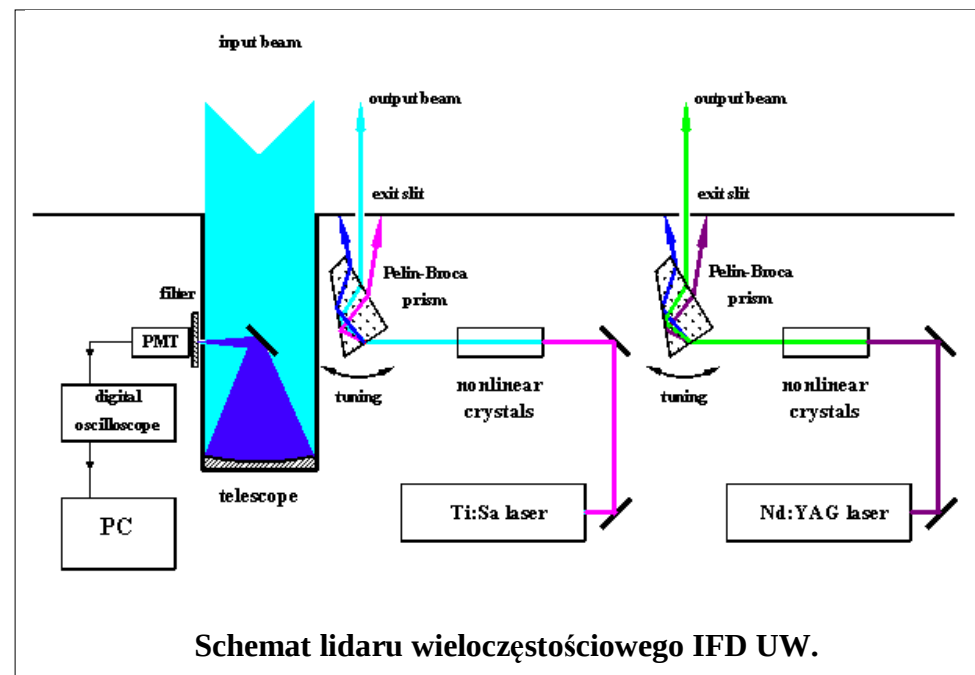
$$\beta(\lambda_1) = \pi \Delta r \sum_{i=1}^n r_i^2 Q_\pi(r_i, \lambda_1) f(r_i)$$

$$\beta(\lambda_1) = \pi \Delta r \sum_{i=1}^n r_i^2 Q_\pi(r_i, \lambda_1) f(r_i)$$

.....

$$\beta(\lambda_n) = \pi \Delta r \sum_{i=1}^n r_i^2 Q_\pi(r_i, \lambda_n) f(r_i).$$

W ten sposób poszukiwaną funkcję $f(r)$ można znaleźć jako rozkład schodkowy. Metoda ta charakteryzuje się jednak znaczną niestabilnością, szczególnie dla sygnałów zaszumionych.



Lepsze wyniki można osiągnąć analizując bezpośrednio układy równań lidarowych:

$$n_e(R, \lambda_1) = n_f(0, \lambda_1) \frac{A}{R^2} \beta(R, \lambda_1)_{\text{Rayleigh+Mie}}^{\pi} \Delta R \xi(R, \lambda_1) \exp\left(-2 \int_0^R \alpha(r, \lambda_1) dr\right)$$

.....

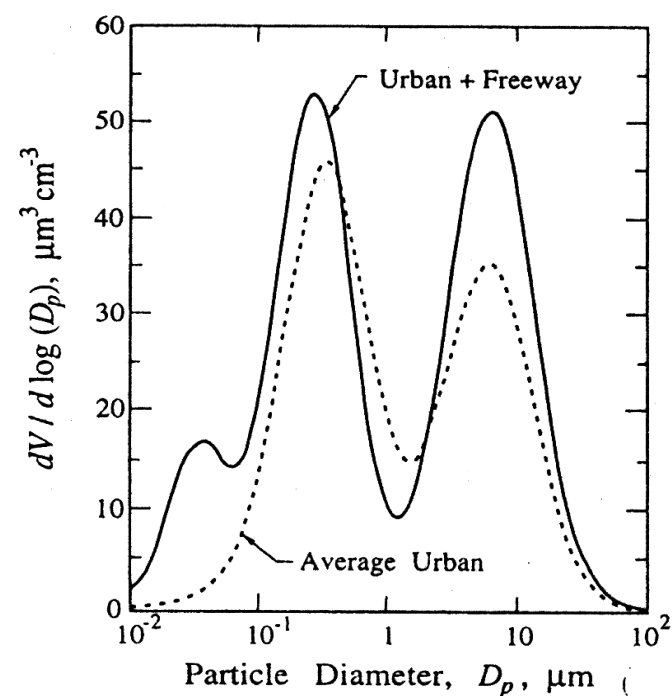
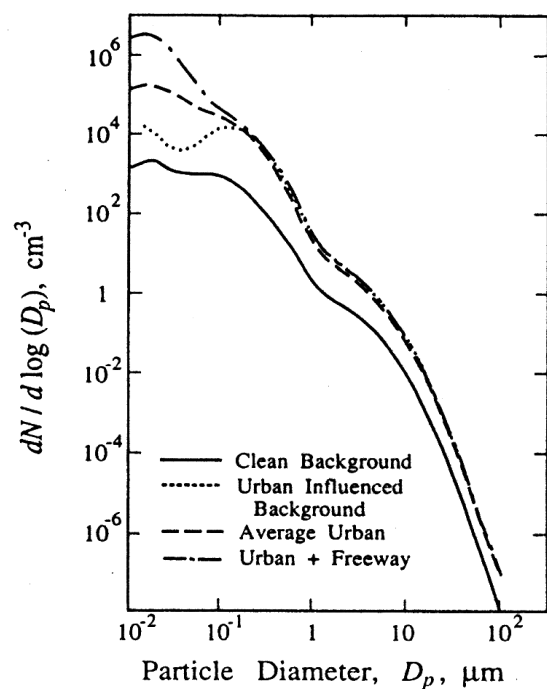
$$n_e(R, \lambda_n) = n_f(0, \lambda_n) \frac{A}{R^2} \beta(R, \lambda_n)_{\text{Rayleigh+Mie}}^{\pi} \Delta R \xi(R, \lambda_n) \exp\left(-2 \int_0^R \alpha(r, \lambda_n) dr\right)$$

w których stosuje się współczynniki β i α obliczone za pomocą teorii Mie. Występujący we wzorach rozkład średnic cząstek aerozolu znajduje się dopasowując go do układu równań tak, by były one jak najlepiej spełnione. Technika ta wymaga jednak znacznych mocy obliczeniowych.

RZECZYWISTE ROZKŁADY ROZMIARÓW CZĄSTEK AEROZOLU

Ogólnie, rozkład rozmiarów cząstek aerozolu składa się z trzech modów, zwanych (ang.):

- nuclei $0.015 \mu\text{m}$;
- accumulation $0.15 \mu\text{m}$;
- coarse $3 \mu\text{m}$.



Rozkład rozmiarów

i

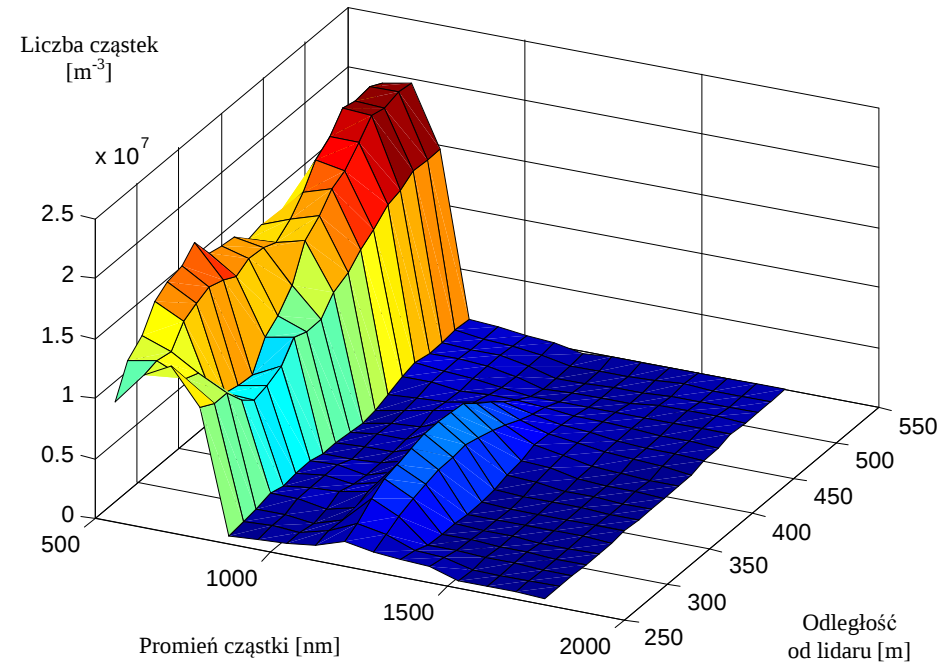
rozkład objętości

cząstek aerozolu atmosferycznego

PRZYKŁADY WYNIKÓW

Analizując wyniki założono model aerozolu składającego się ze sferycznych cząstek wody, co jest dobrym przybliżeniem dla warunków panujących nad górami w czasie wilgotnej (nieco mglistej) pogody. Uwzględniono dyspersję **współczynnika załamania wody**, którego wartość w obszarze widzialnym wynosi **$n=1,33$** .

Ze względu na długość fali świetlnej nie można było badać cząstek o małych promieniach, rzędu kilkudziesięciu nanometrów.



Rozkłady promieni cząstek aerozolu dla różnych wysokości nad lidarem. Obserwacji dokonano na sześciu długościach fali. (Karkonosze 1998).

SPEKTROFOTOMETRIA

Spektrofotometr jest urządzeniem służącym do automatycznej analizy widma światła transmitowanego przez próbkę

badanej substancji. Składa się z szerokopasmowego źródła promieniowania, podwójnego

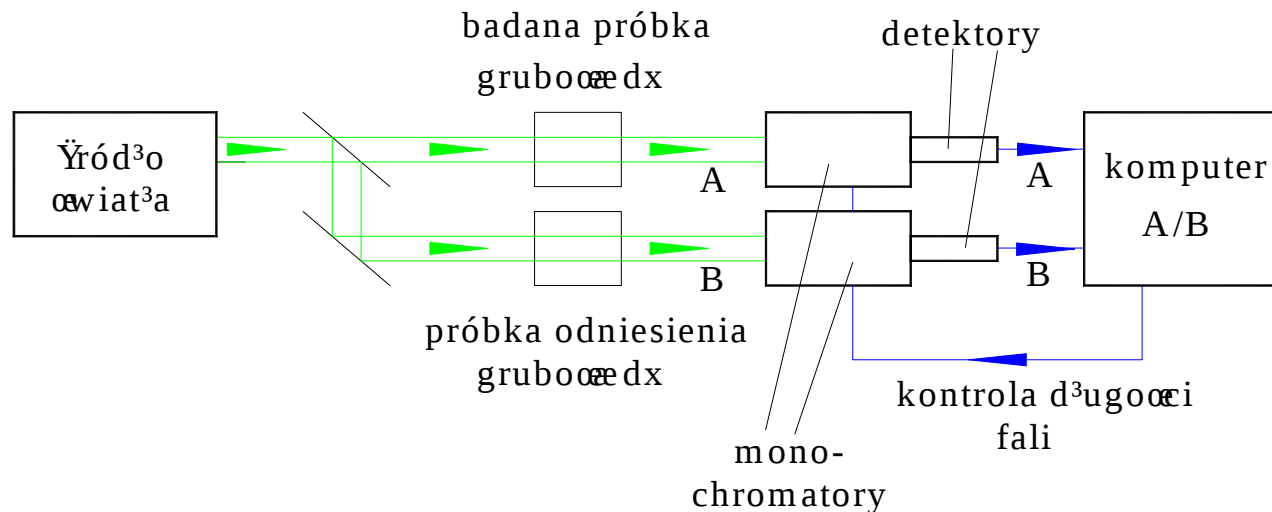
[monochromatora](#) (lub [spektrografu](#)), wykalibrowanych

detektorów. Urządzenie to ma

dwa tory optyczne; w jednym z nich (A) umieszcza się badaną

próbkę, drugi (B) służy jako tor odniesienia (niekiedy, np.

badając widma absorpcji roztworów umieszcza się w nich kuwety z rozpuszczalnikiem). Elektroniczny układ analizy sygnału dokonując pomiaru automatycznie wyznacza stosunek sygnałów z toru A i B.



Określa się w ten sposób współczynnik transmisji substancji rozpuszczonej w kuwecie, z pominięciem widma absorpcji rozpuszczalnika. Albowiem, zgodnie z [prawem Lamberta – Beera – Bourgera](#) natężenie promieniowania transmitowanego :

- w torze A: $I_A(z) = I_A(0)e^{-(\alpha' + \alpha)z}$ gdzie α - współczynnik absorpcji rozpuszczalnika, a α' – substancji rozpuszczonej;

- w torze B: $I_B(z) = I_B(0)e^{-\alpha z}$.

- gdzie $I_A(0)$ i $I_B(0)$ oznacza natężenie promieniowania ze źródeł odpowiednio w torze A i B.

Po podzieleniu równań stronami – wynik nie zależy od własności rozpuszczalnika:

$$\frac{I_A(z)}{I_B(z)} = \frac{I_A(0)}{I_B(0)} e^{-\alpha' z}$$

Praca spektrofotometru jest kontrolowana przez komputer, który określa długość fali monochromatorów i dokonuje analizy i przetwarzania sygnałów.

Spektrofotometry stosuje się często do badania zanieczyszczeń wody.

Stosunek transmitowanych natężeń można wyrazić w inny sposób:

$$\frac{I_A(z)}{I_B(z)} = \frac{I_A(0)}{I_B(0)} e^{-\alpha' z} = \frac{I_A(0)}{I_B(0)} \cdot 10^{-A}$$

Wielkość A nazywamy absorbancją i obliczamy ją ze wzoru:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_B(z) \cdot I_A(0)}{I_B(0) \cdot I_A(z)} \right)$$

Absorbancja jest proporcjonalna do:

- **stężenia substancji** w próbce (C)
- **grubości warstwy** roztworu przez którą przepuszczamy wiązkę promieniowania (l),
- **molowego współczynnika absorpcji** (E)

$$A = ClE$$

Absorbancja jest wielkością addytywną, co oznacza, że jeżeli w próbce znajduje się kilka absorberów o absorbancjach każdego z nich $A_1, A_2, \dots, A_i$, to absorbancja roztworu wynosi:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_i$$

Gdy współczynnik ekstynkcji α jest niewielki, jego pomiar za pomocą spektrofotometru staje się niedokładny.

Prawo Lamberta - Beera - Bourgera :

$$I(z) = I(0) \exp(-\alpha z),$$

Sposób wyznaczenia współczynnika α :

$$\frac{I(z) - I(0)}{I(0)} = \exp(-\alpha z) - 1 = [1 - \alpha z + \dots] - 1 = -\alpha z$$

Gdy $\alpha z \rightarrow 0$, błąd względny pomiaru współczynnika ekstynkcji:

$$\left| \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right| = \sqrt{\left(\frac{\Delta z}{z} \right)^2 + \left[\frac{\Delta I(0)}{I(0)} \right]^2 + \left[\frac{\Delta [I(0) - I(z)]}{I(0) - I(z)} \right]^2} \rightarrow \infty$$

gdy $[I(z) - I(0)] \rightarrow 0$.

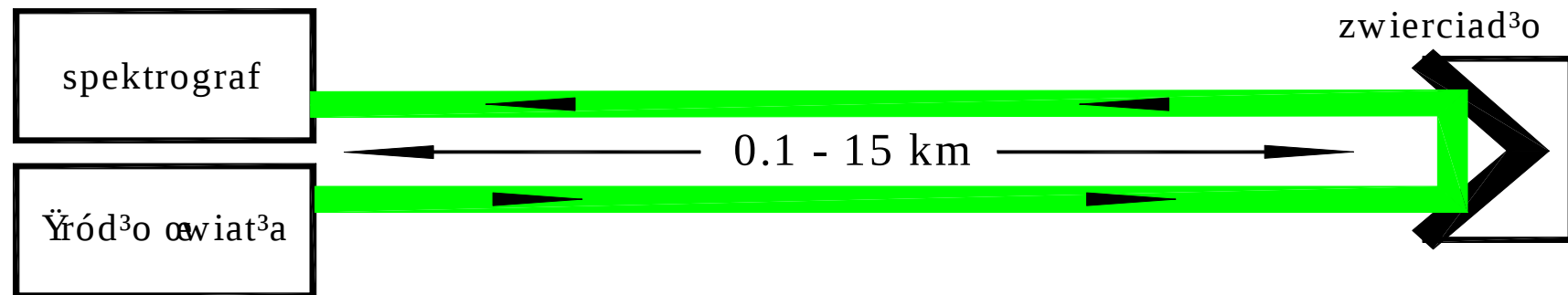
Bezpośredni pomiar osłabienia wiązki światła pozwala wyznaczyć $\alpha z < 10^{-4}$ (nawet 10^{-6} stosując techniki modulacyjne).

Zwykła spektrofotometria nie nadaje się więc np. do pomiaru ekstynkcji atmosfery.

Wyznaczając małe współczynniki absorpcji należy wydłużyć próbkę lub skorzystać z innych technik.

DOAS - Differential Optical Absorption Spectrometer

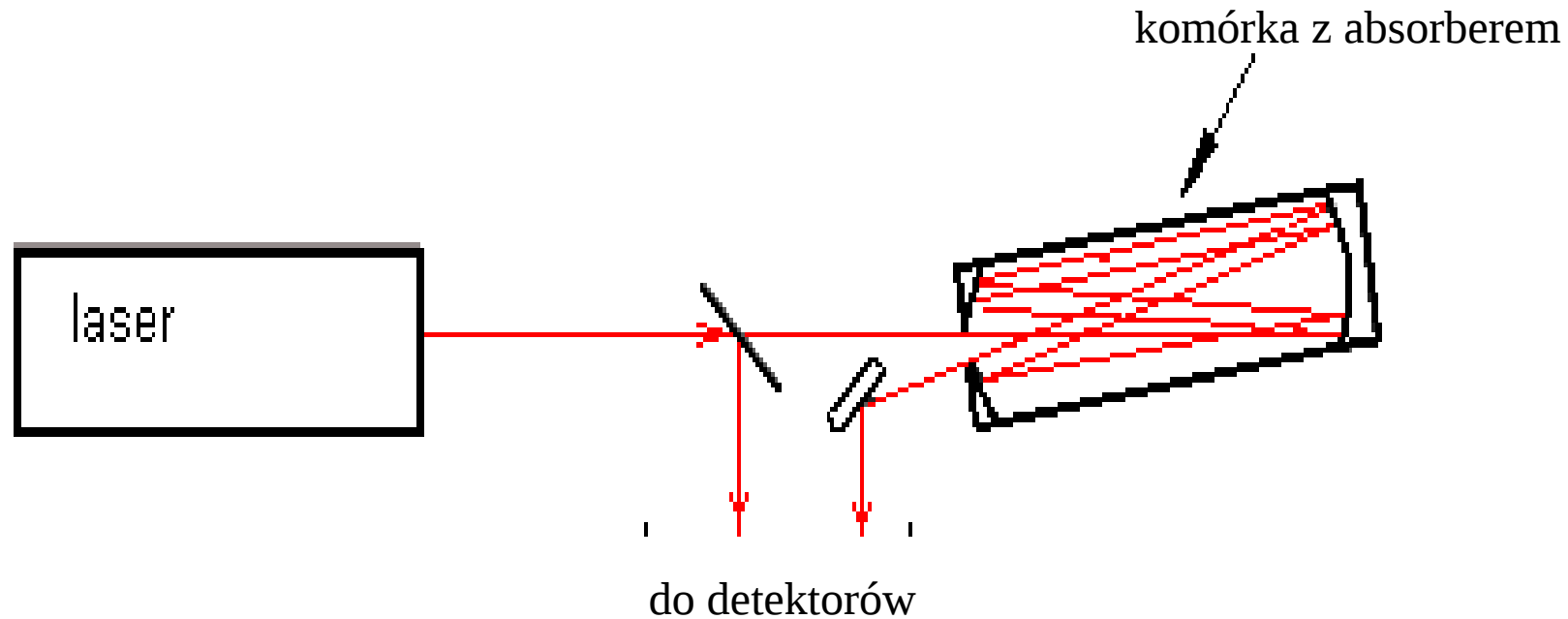
Spektrofotometria atmosfery na długiej drodze optycznej



Układy DOAS dokonują zazwyczaj pomiaru absorpcji atmosfery w zakresie od ultrafioletu do podczerwieni, analizując jednocześnie zawartość w niej wielu związków.

SPEKTROSKOPIA W KOMÓRCE “WIELOPRZEJŚCIOWEJ”.

Długą drogę optyczną uzyskuje się dzięki wielokrotnemu odbiciu światła między zwierciadłami.

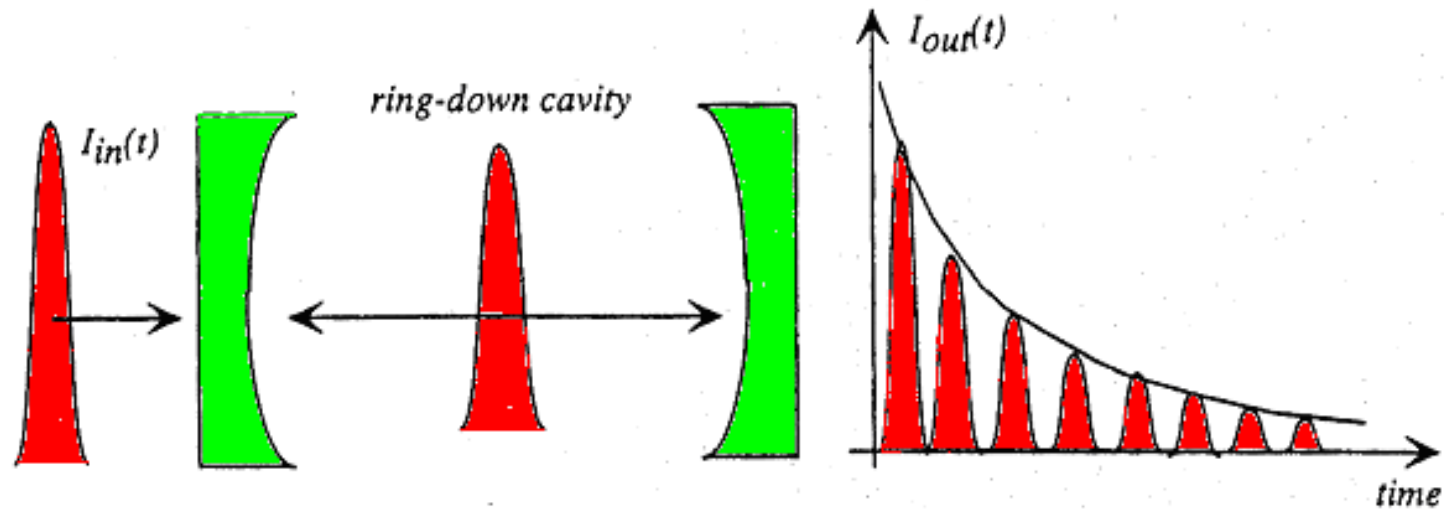


Za pomocą komórek wieloprzejęciowych można badać współczynniki absorpcji nawet rzędu 10^{-8} .

Jako źródło światła należy zastosować [laser](#).

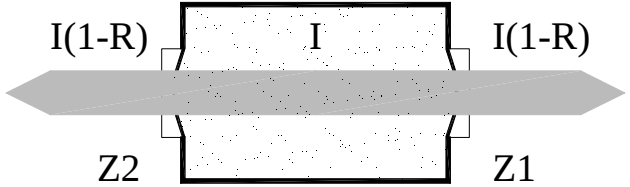
CRDS - Cavity Ring Down Spectroscopy

- spektroskopia strat we wnęce.

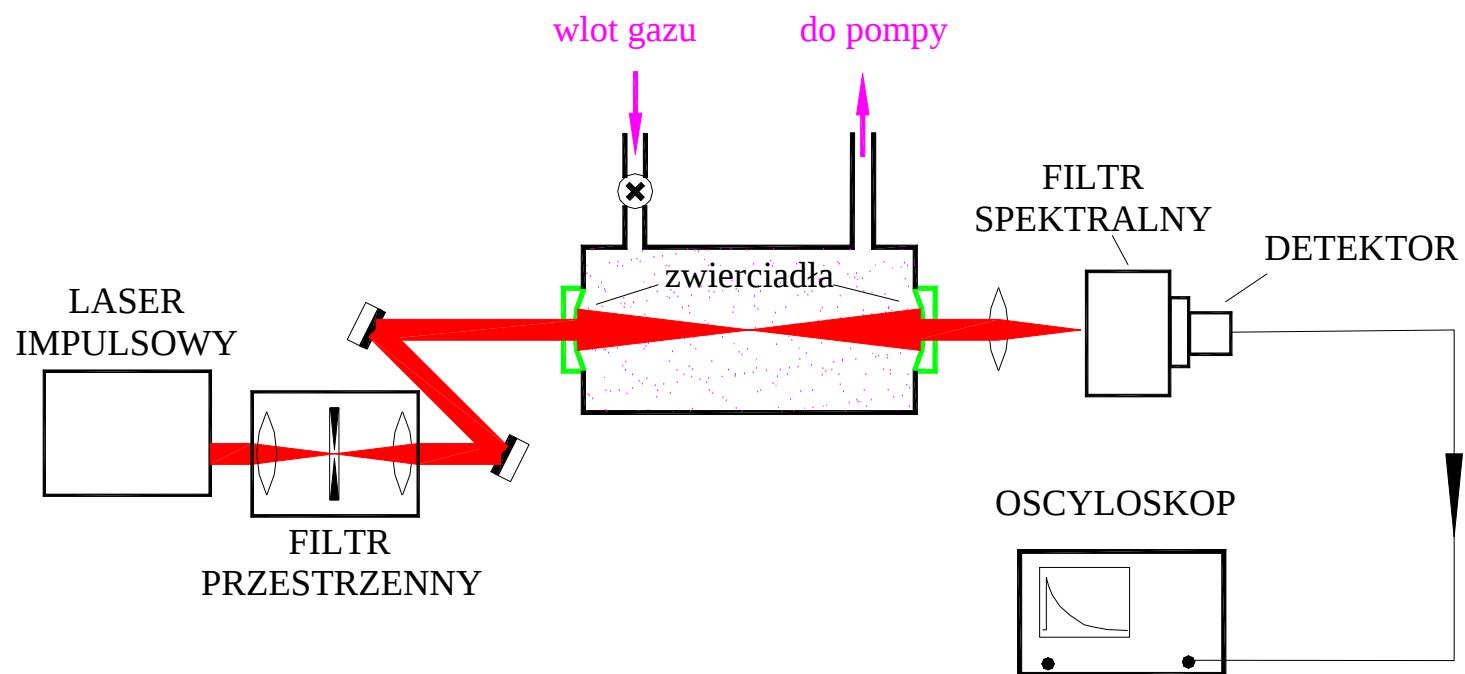


Impuls lasera wprowadzony do rezonatora optycznego zanika w nim po pewnym czasie. Zanik jest tym szybszy im światło jest silniej absorbowane przez materię wypełniającą wnękę. Porównując czas zaniku promieniowania w przypadku, gdy rezonator jest pusty i gdy wypełnia go absorber można znaleźć współczynnik absorpcji tej materii.

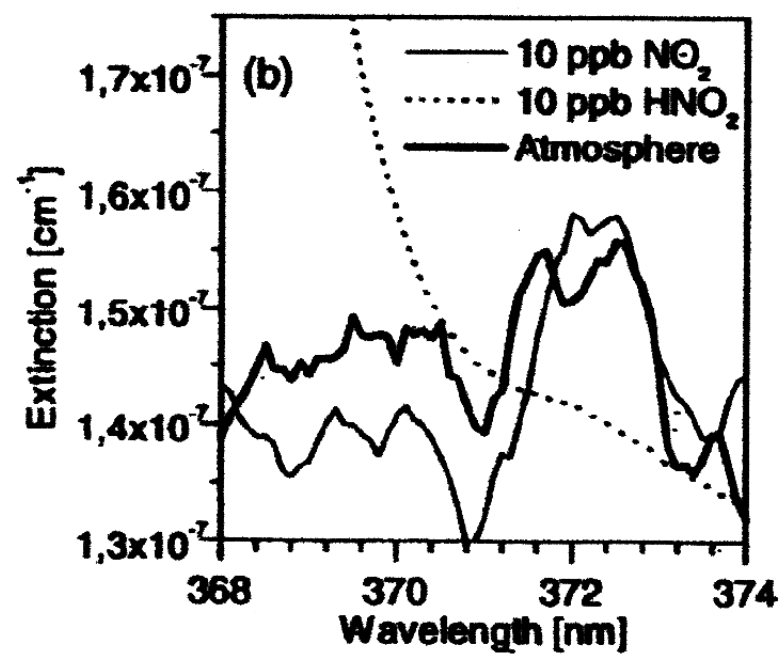
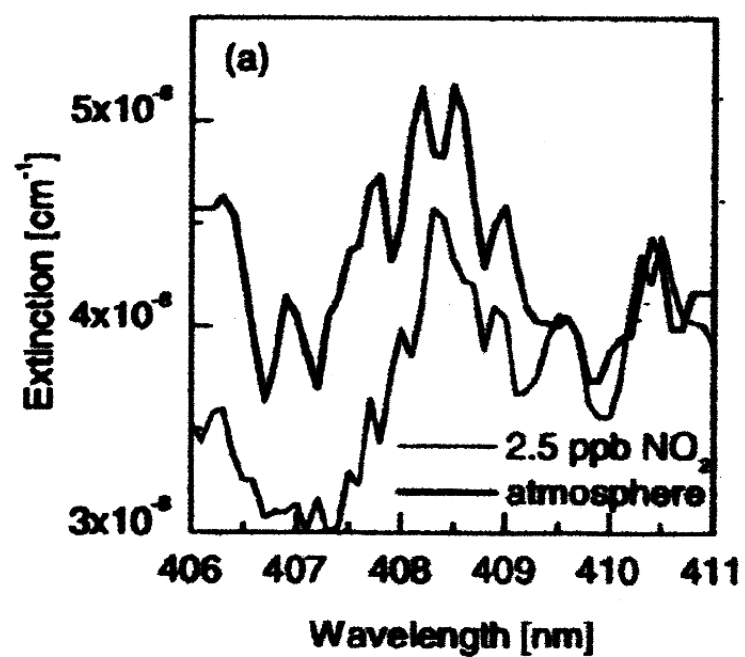
Gdy użyje się zwierciadeł o dużym współczynniku odbicia ($R > 0.9999$) można rejestrować współczynniki absorpcji α nawet rzędu 10^{-12} m^{-1} .

Zanik promieniowania we wnęce: 	$\frac{\Delta I}{\Delta t} = -I[2L\alpha + 2(1-R) + 2D_{XY} + 2\alpha_M]N$ gdzie: R – wsp. odbicia zwierciadeł, D_{XY} – straty dyfrakcyjne, α – współczynnik absorpcji ośrodka, α_M – współczynnik absorpcji zwierciadeł, $N = \frac{c}{2L}$ liczba obiegów wnęki na sekundę, L – długość wnęki, c – prędkość światła.	
Ostatecznie:	$\frac{dI(t)}{dt} = -I(t)\left(\frac{1}{\tau_0} + c\alpha\right) = -\frac{I(t)}{\tau}$ gdzie: τ – czas zaniku, τ_0 – czas zaniku w pustej wnęcie	
Rozwiązania – kształty sygnałów rejestrowanych przez detektor:	Wnęka z absorberem	$I = I(0)\exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]$
	Wnęka pusta	$I = I(0)\exp\left[-\frac{t}{\tau_0}\right]$
Współczynnik absorpcji zmierzony metodą CRDS	$\alpha = \frac{1}{c}\left[\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}\right]$	

Typowy układ doświadczalny:

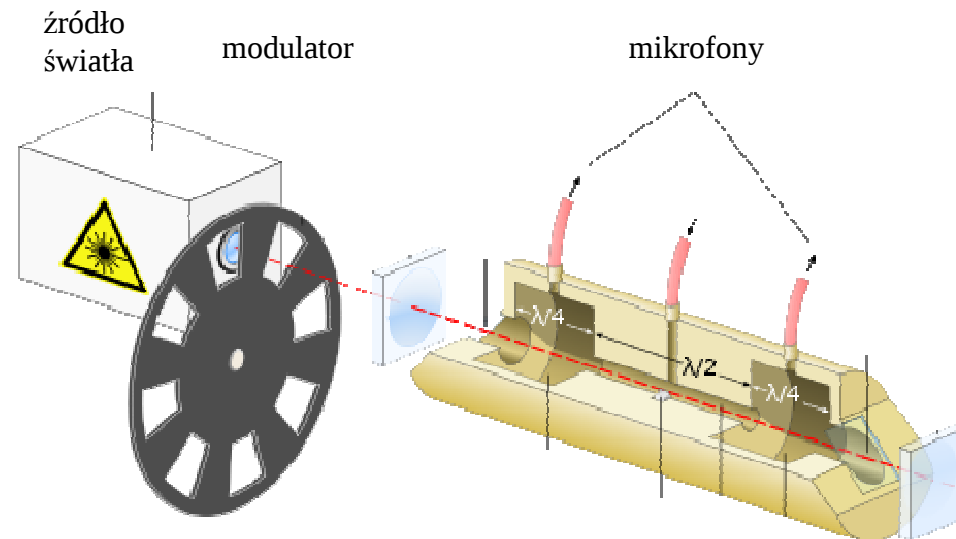


Przykłady wyników:



SPEKTROSKOPIA OPTOAKUSTYCZNA (FOTOAKUSTYCZNA)

Wykorzystuje efekt optoakustyczny, który polega na zamianie energii zawartej w wiązce światła na energię kinetyczną cząstek, gdy absorbują światło. W konsekwencji dochodzi do lokalnego zwiększenia temperatury, co powoduje wzrost ciśnienia, a w przypadku, gdy światło jest zmodulowane - powstanie fali akustycznej. Spektroskopia optoakustyczna znajduje zastosowanie przy badaniu gazów, cieczy oraz ciał stałych.



Czułość wyznaczania współczynników absorpcji - nawet rzędu 10^{-12} m^{-1} .

DETEKTORY ŚWIATŁOWODOWE.

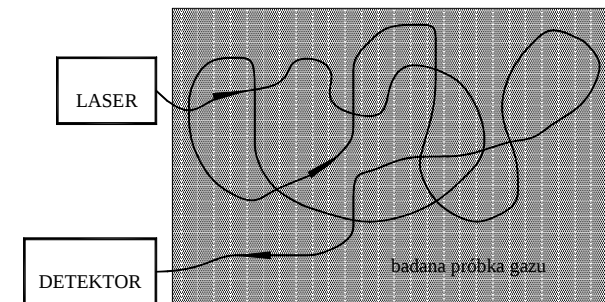
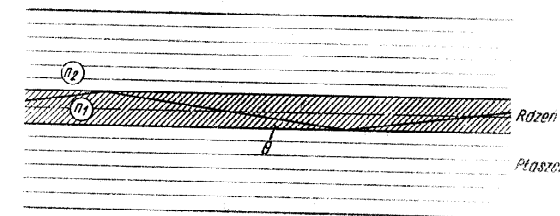
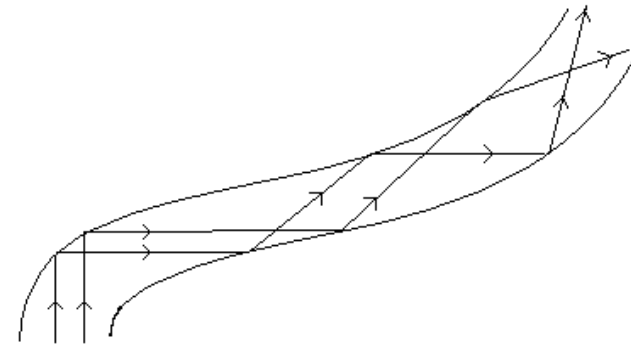
We włóknach optycznych dzięki całkowitemu wewnętrznemu odbiciu światło może się propagować na wielkie odległości

Np. promieniowanie podczerwone o długości fali ok. 1.5μ w światłowodach może być przenoszone na ok. 1000 km.

Jak wiadomo, wskutek całkowitego wewnętrznego odbicia pojawia się dookoła światłowodu fala evanescentna.

Gdy światłowód zostanie pozbawiony płaszczka, fala ta może być absorbowana przez otaczającą go atmosferę.

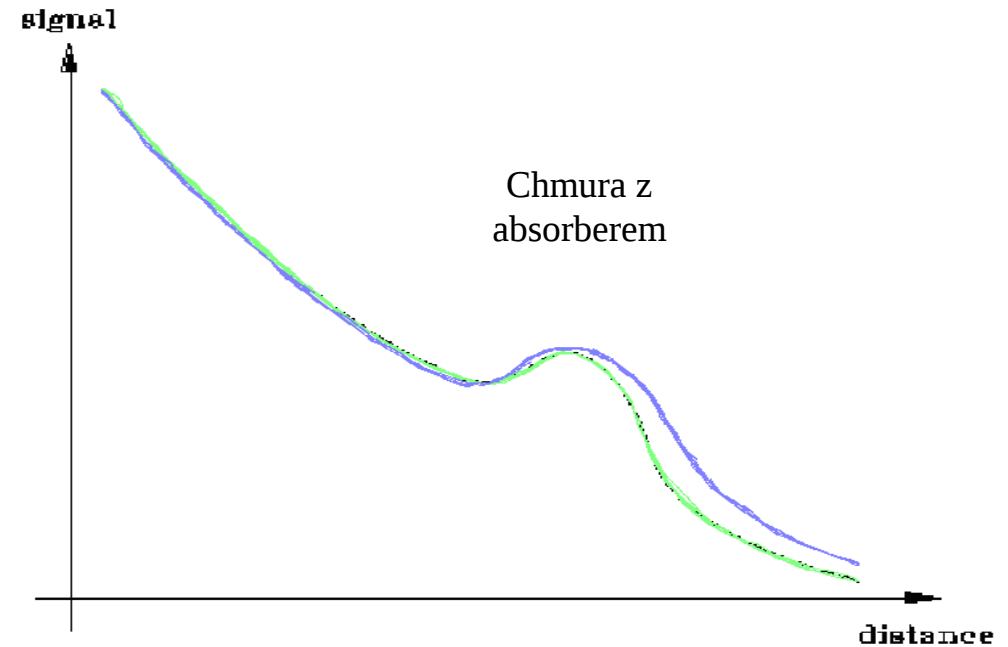
Dzięki temu można budować czułe i o niewielkich rozmiarach mierniki stężenia gazów.



Lidar absorpcji różnicowej –DIAL

(Differential Absorption Lidar)

- pozwala wykrywać w sposób selektywny gazowe zanieczyszczenia atmosfery;
- używa do tego impulsów laserowych o dwóch długościach fali:
 1. λ_{on} , - dostrojona do długości fali absorbowanej przez dany rodzaj gazu;
 2. λ_{off} , - który jest słabiej absorbowany i służy jako wiązka odniesienia



$$N_e(R, \lambda_{on}) = N_L(\lambda_{on}) \frac{A_0}{R^2} \beta(R) \cdot \Delta R \cdot \xi(R) \cdot \exp \left(-2 \int_0^R [\alpha_{abs}(r, \lambda_{on}) + \alpha_{sc}(r)] dr \right)$$

$$N_e(R, \lambda_{off}) = N_L(\lambda_{off}) \frac{A_0}{R^2} \beta(R) \Delta R \cdot \xi(R) \cdot \exp \left(-2 \int_0^R [\alpha_{abs}(r, \lambda_{off}) + \alpha_{sc}(r)] dr \right)$$

gdzie $\alpha_{abs}(r, \lambda)$ oznacza współczynnik ekstynkcji wywołany przez absorpcję, a $\alpha_{sc}(r)$ - przez rozpraszanie

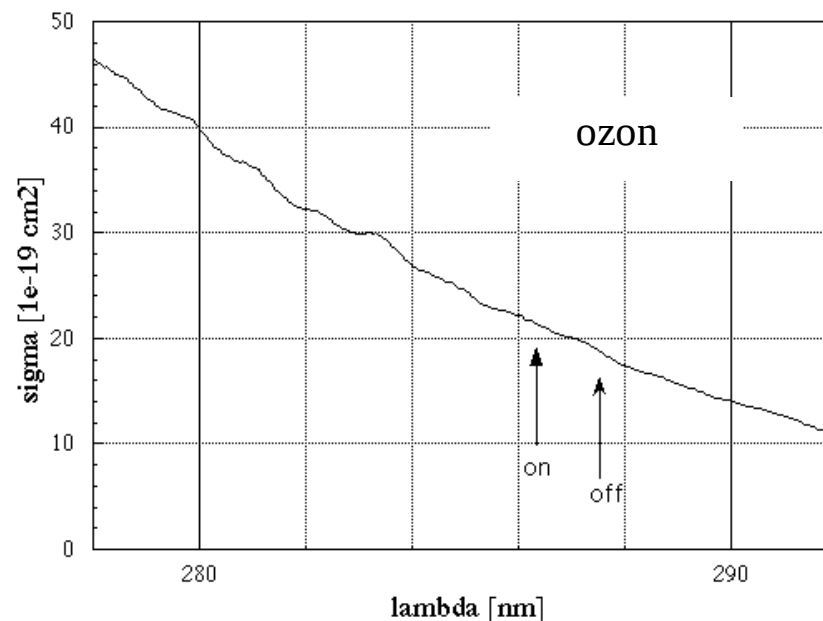
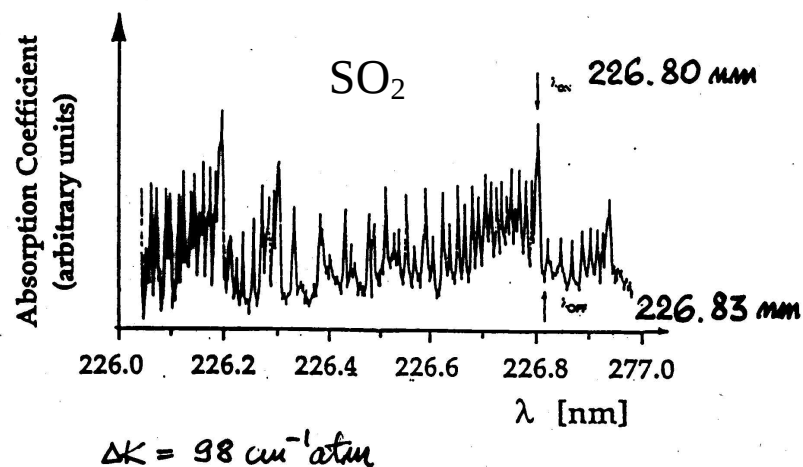
Dzieląc równania przez siebie otrzymujemy:

$$\frac{N_e(R, \lambda_{on})}{N_e(R, \lambda_{off})} = \frac{N(\lambda_{on})}{N(\lambda_{off})} \exp\left(2 \int_0^R (\alpha(R, \lambda_{off}) - \alpha(R, \lambda_{on})) dr\right)$$

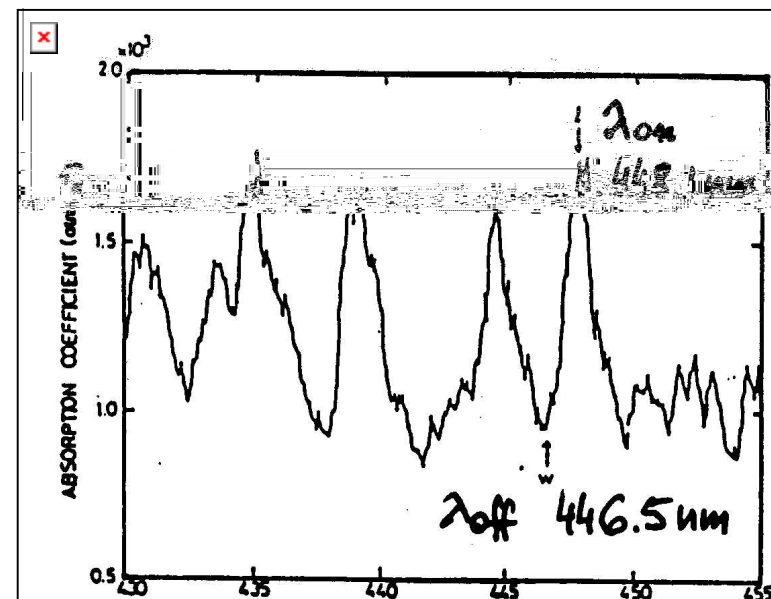
Przyjmujemy, że współczynnik ekstynkcji jest proporcjonalny do koncentracji cząstek absorbera i przekroju czynnego na absorpcję: $\alpha(R, \lambda) = n_{abs}(r) \sigma(\lambda)$.

Przekształcając dalej równanie otrzymamy

$$n_{abs}(R) = \frac{1}{2(\sigma_{on} - \sigma_{off})} \cdot \frac{d}{dR} \{ \ln[N_e(R, \lambda_{off})] - \ln[N_e(R, \lambda_{on})] \}$$



Widma absorpcji różnych związków z zaznaczonymi λ_{on} i λ_{off} .

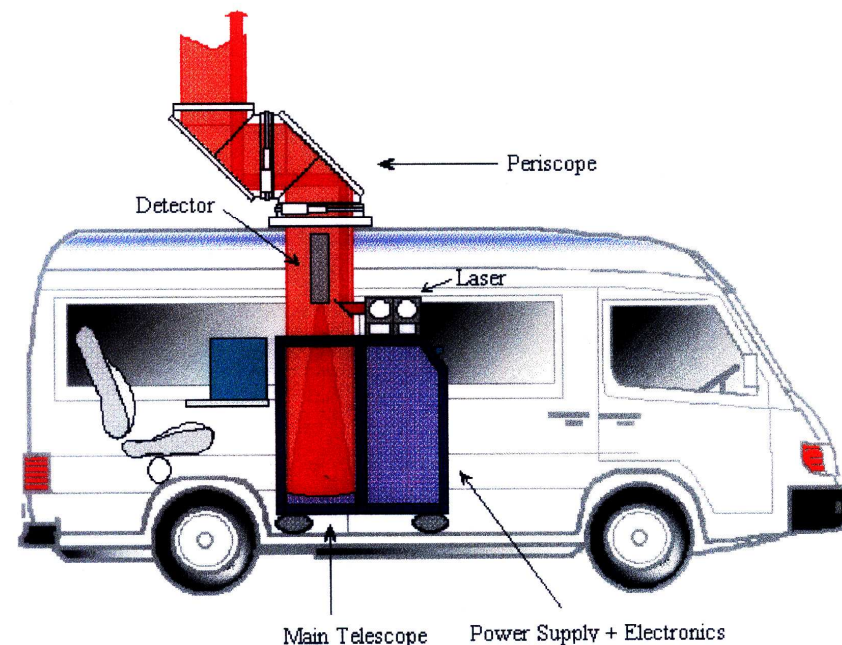


Lidar 510 M

Zakład Optyki

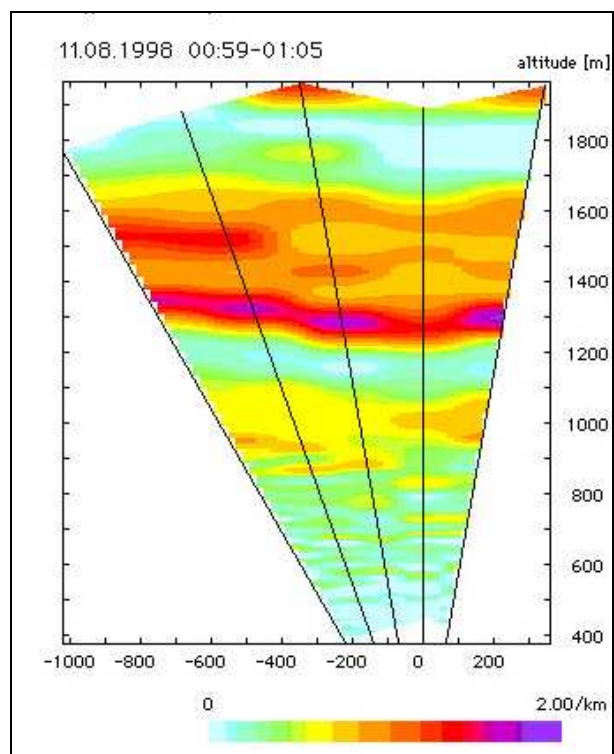
Instytutu Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego

Wykonawca: ELIGHT, Berlin

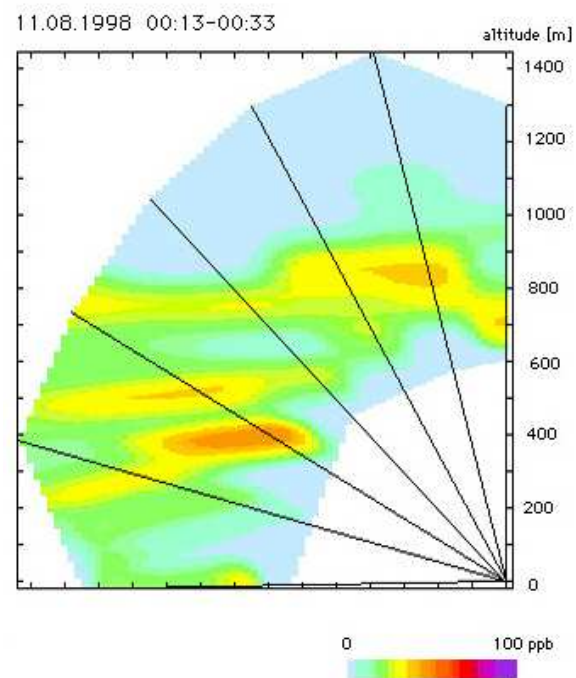


Duration of laser pulse	20 ns
Repetition rate	20 Hz
Beam diameter	~ 50 mm
Spatial resolution	~ 6 m
Useful energy of laser pulses	~ 3 mJ at II harmonic and ~ 0.5 mJ at III harmonic

wavelengths						
compound	SO ₂	NO ₂	ozone	toluene	benzene	aerosols
λ_{on} [nm]	286.9	399.3	282.4	266.7	258.9	
λ_{off} [nm]	286.3	397.5	286.3	266.1	257.7	
range [km]	2	3	2	1.5	1.5	5



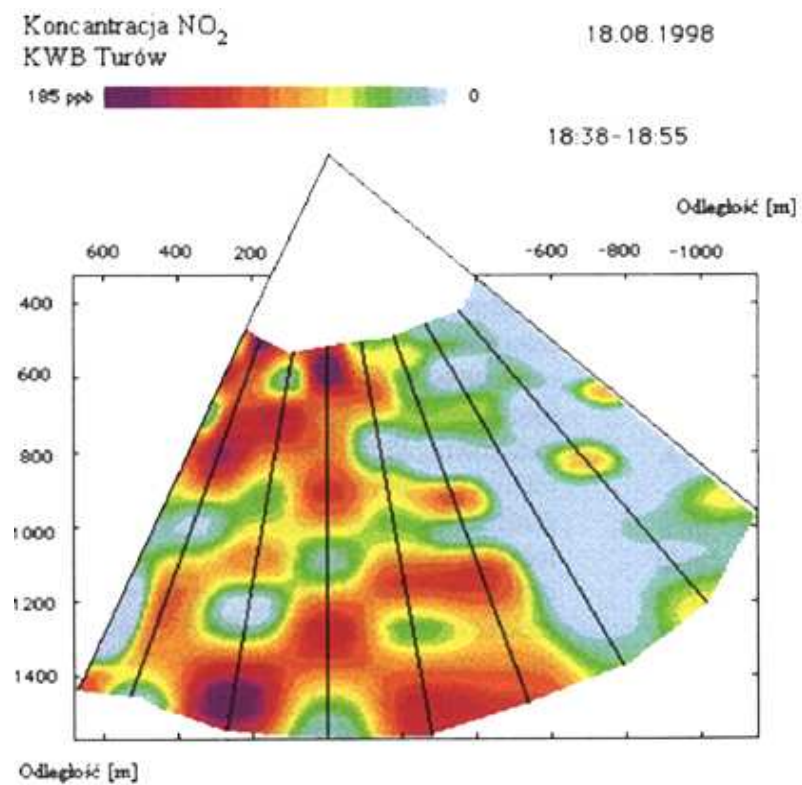
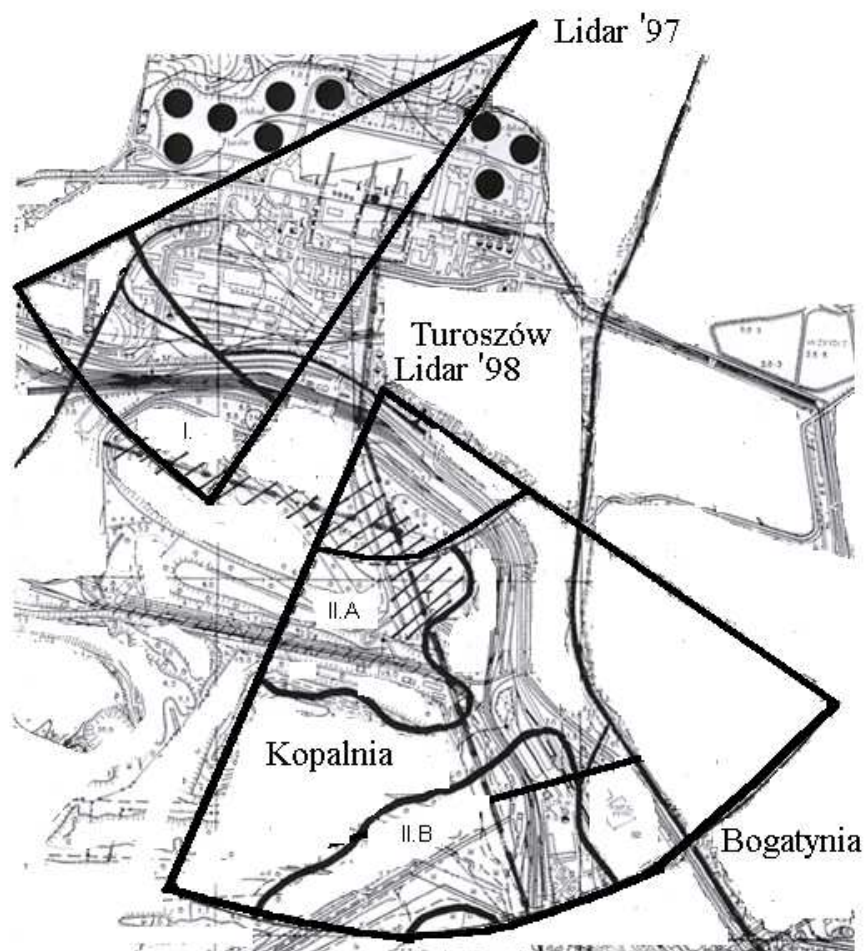
aerazol



ozon



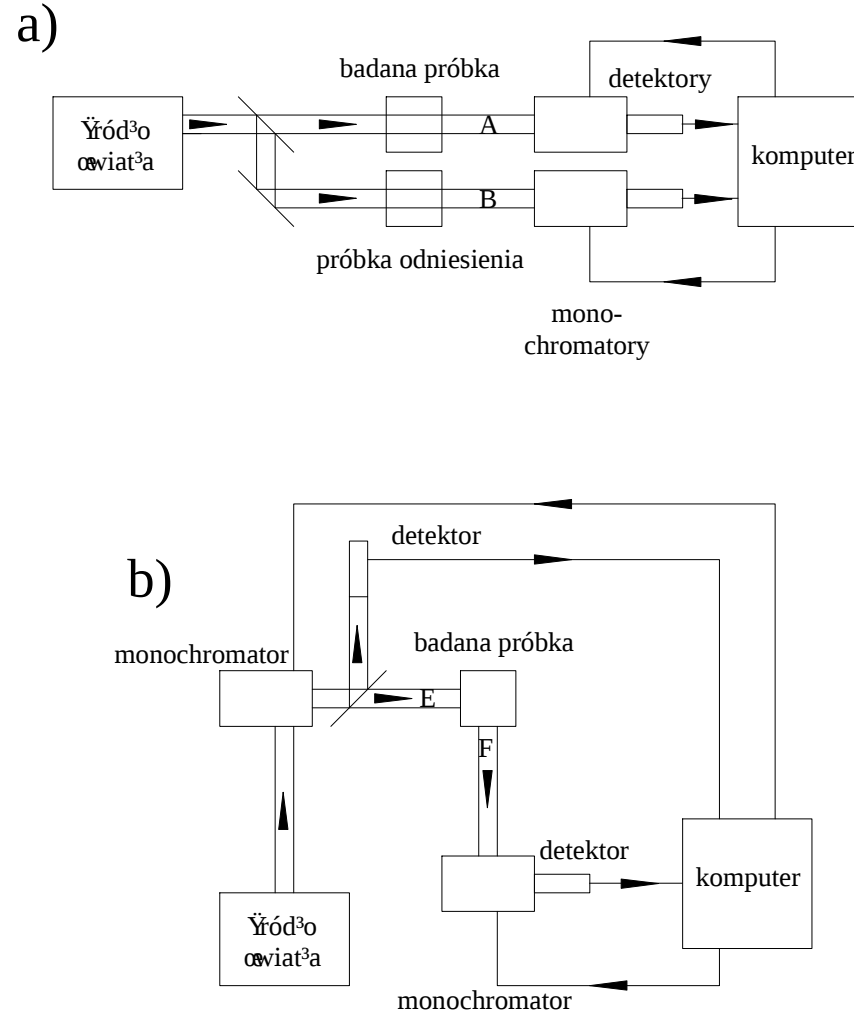
Jednoczesny pomiar rozkładu aerozolu i ozonu (Karkonosze, Kamieńczyk, 1998)



Pomiar stężenia tlenków azotu w rejonie
kopalni Turów

SPEKTROFLUORYMETR

Odmianą spektrofotometru jest spektrofluorymetr (rys. 1b), wyposażony w monochromator dokonujący selekcji długości fali światła wzbudzającego próbkę (A) oraz monochromator do analizy spektralnej światła fluorescencji próbki (F). Spektrofluorymetr umożliwia badanie widma fluorescencji materiałów w funkcji długości fali światła wzbudzającego.



Rys 1. a) spektrofotometr; b) spektrofluorymetr.

LIDAR FLUORESCENCYJNY

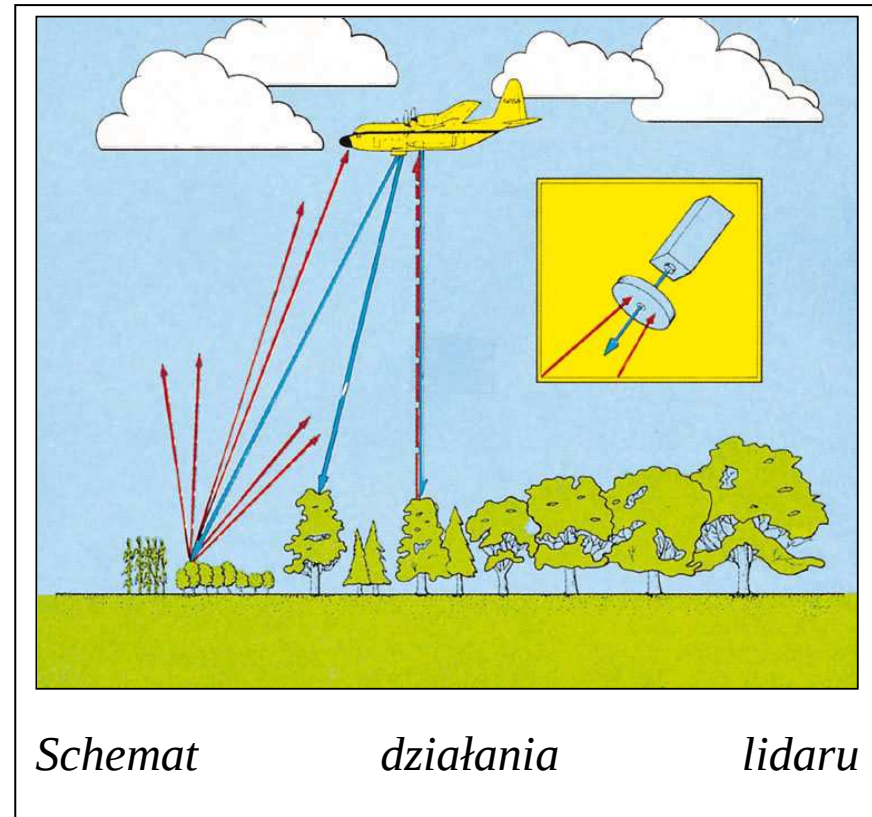
Zasada działania.

- Laser wysyła impulsy o częstotliwości absorbowanej przez materię będącą obiektem badań.
- **Pobudza to do fluorescencji poszukiwaną substancję.**
- **Wyemitowane promieniowanie jest częściowo wychwytywane przez teleskop lidar i rejestrowane przez detektor w postaci sygnału powrotnego.**
- Do pobudzania fluorescencji najczęściej wykorzystuje się lasery pracujące w ultrafiolecie (azotowy, excimerowy, harmoniczne YAG)
- Pomiar wykonywany jest z samolotu.

Pomiary zazwyczaj wykonuje się w nocy, co najskuteczniej eliminuje zakłócające promieniowanie słoneczne.

Zastosowania

- identyfikacja roślin,
- ocena stanu zasobów leśnych, rolniczych,
- badania chlorofilu w oceanach umożliwiające wyznaczenie obszarów zasobnych w ryby;

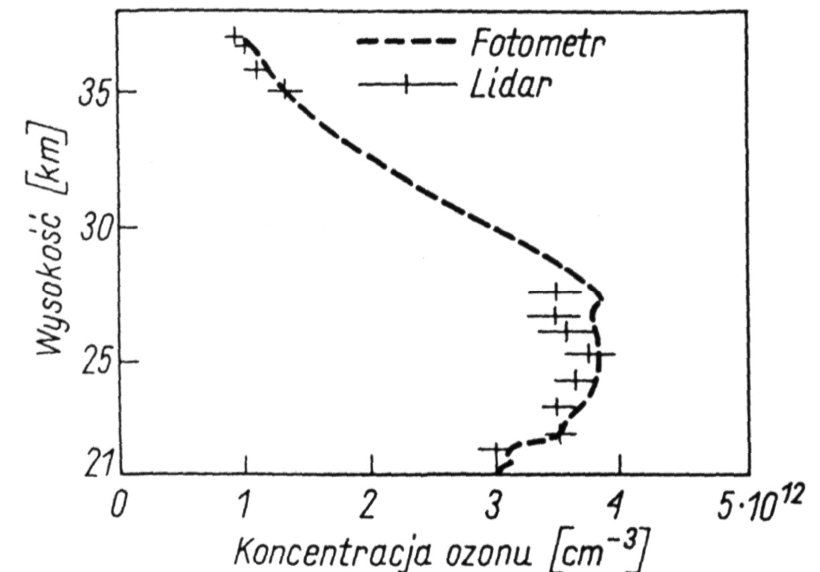
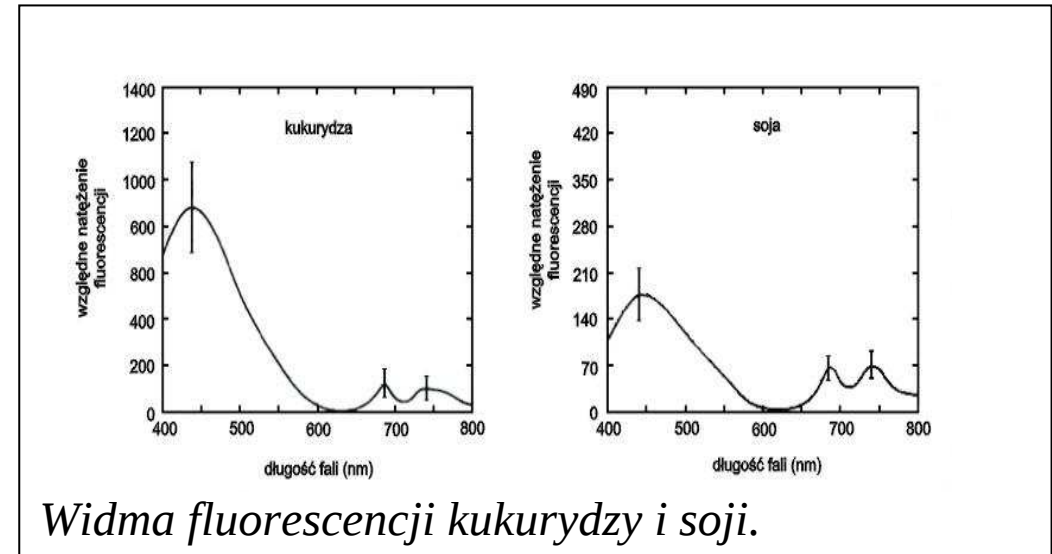


Schemat działania lidar

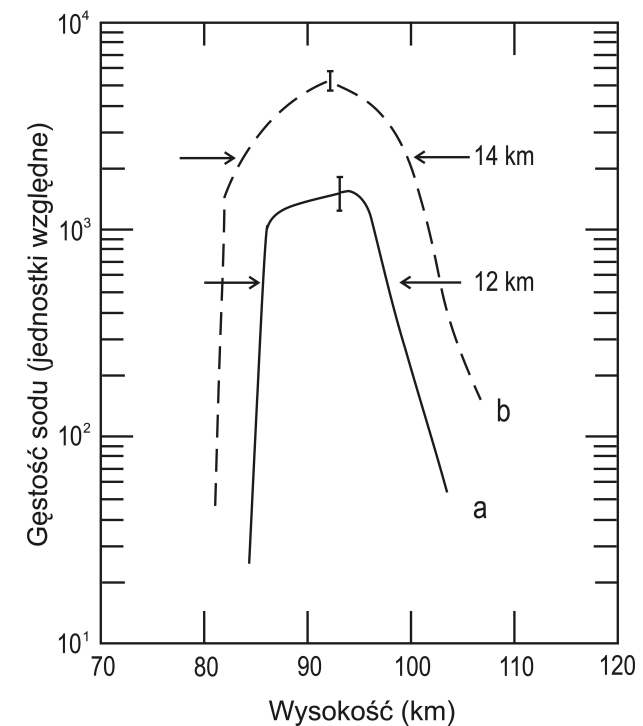
Wykorzystuje się tutaj charakterystyczne widma fluorescencji dla poszczególnych roślin, które różnią się między sobą i zależą bardzo od rodzaju i stanu rośliny.

Inne przykłady zastosowań:

- określanie koncentracji ^{238}U [37] na podstawie badań koncentracji produktów jego rozpadu – Pb i Bi, pomiarów śladowych koncentracji ołowiu rzędu $5 - 10 \text{ atomów/cm}^3$ z odległości kilkuset metrów itp.
- Dwufotonowe wzbudzenie fluorescencji tlenu i pomiarów jego koncentracji na dużych wysokościach (do 100 km). Pomiar prowadzone ze statków kosmicznych.
- badania zawartości NO_2 , O_3 , OH i innych gazów w atmosferze
- badania zawartości Na w powietrzu,
- badania koncentracji OH,

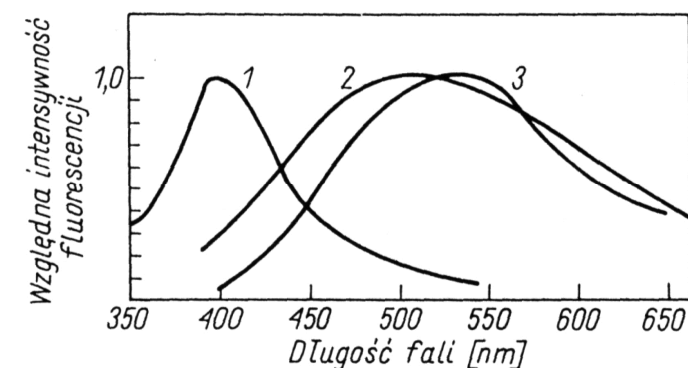


- detekcja obłoków sodu przemieszczających się na wielkich wysokościach ;
- badanie zanieczyszczeń akwenów wodnych spowodowanych ropą naftową i jej produktami. Można jednoznacznie określać miejsca występowania plam ropy i grubość jej warstwy (do 10 μm). Może także rozpoznać rodzaj ropy lub jej produktów pochodnych na podstawie analizy długości fali odpowiadającej maksimum fluorescencji świecenia



Wynik pomiaru stężenia sodu w atmosferze przy użyciu lidar fluorescencyjnego.

Lidarów fluorescencyjnych nie stosuje się w niskich warstwach atmosfery. Wysokie ciśnienie powoduje, że wzbudzone cząsteczki i atomy są wygaszane przez procesy zderzeniowe z innymi cząsteczkami, przez co wydajność fluorescencji jest znikoma.

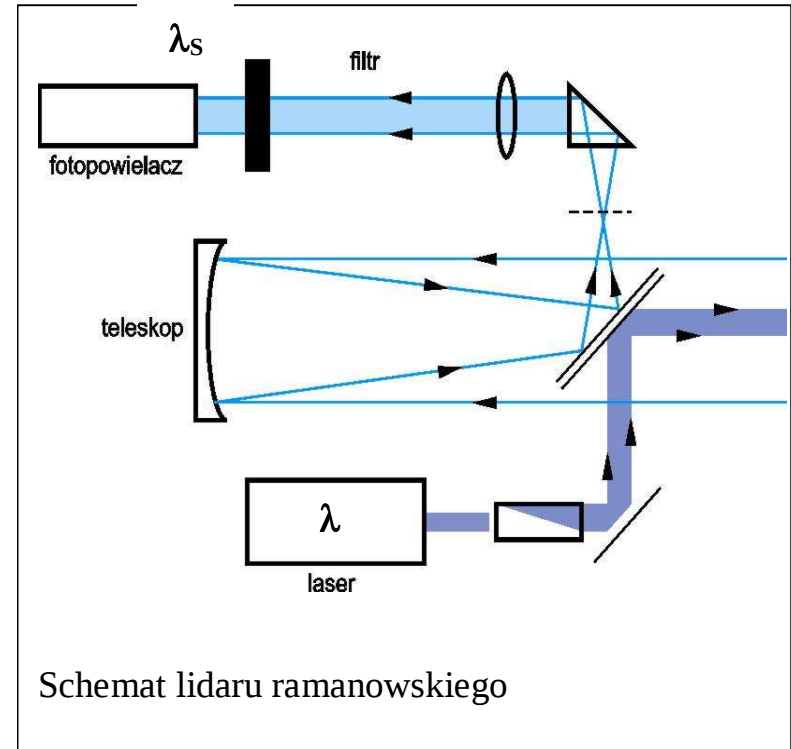


Charakterystyki fluorescencji różnych frakcji ropy naftowej.

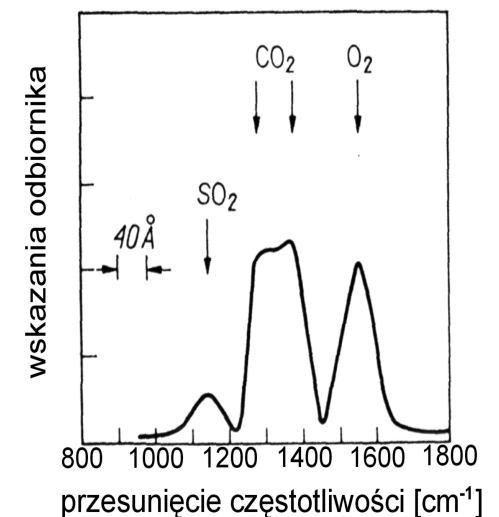
LIDAR RAMANOWSKI

Zasada działania.

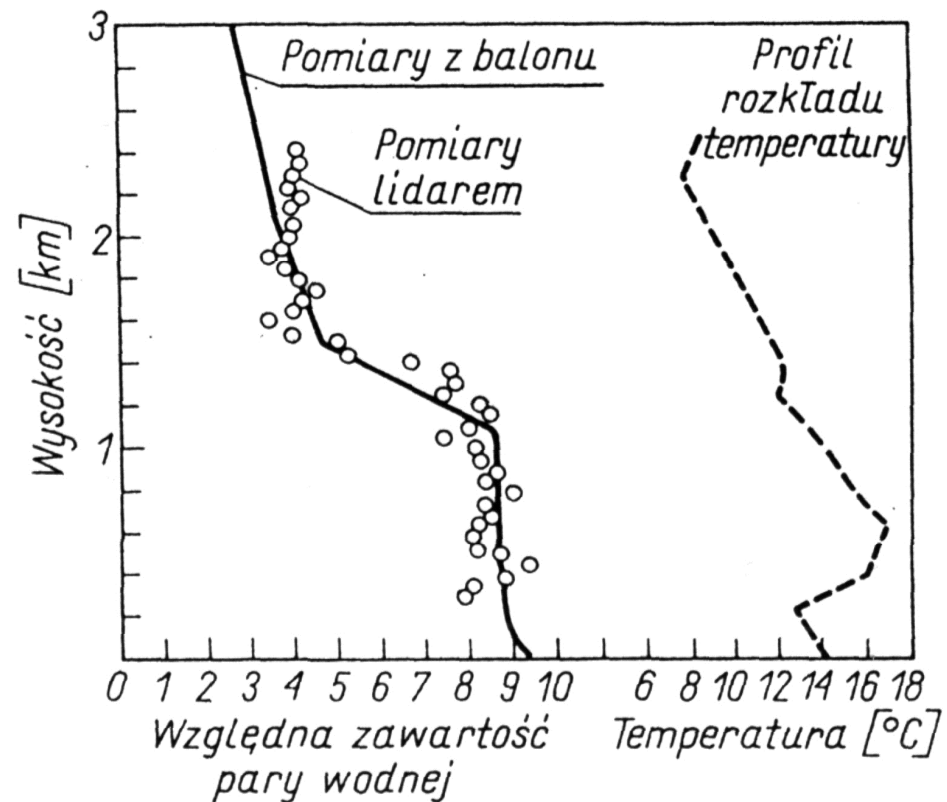
- Lidar ramanowski wykorzystuje pojawiające się wyniku procesu Ramana zjawisko przesunięcia długości fali promieniowania rozproszonego na cząsteczkach gazu.
- Laser lidar wysyła impulsy promieniowania o długości fali λ ;
- Odbiornik odbiera tylko promieniowanie o długości fali λ_s przesuniętej względem długości fali impulsów lasera;
- Przesunięcie to jest charakterystyczne dla każdej substancji.



Lidary ramanowskie mogą być wykorzystane do selektywnego wykrywania gazów występujących w atmosferze w dużych stężeniach, takich, jak: H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 .



Mierząc promieniowanie antystokesowskie (zazwyczaj o znacznie mniejszym natężeniu) można wyznaczyć obsadzenie podpoziomów stanu podstawowego molekuly a tym samym temperaturę atmosfery.

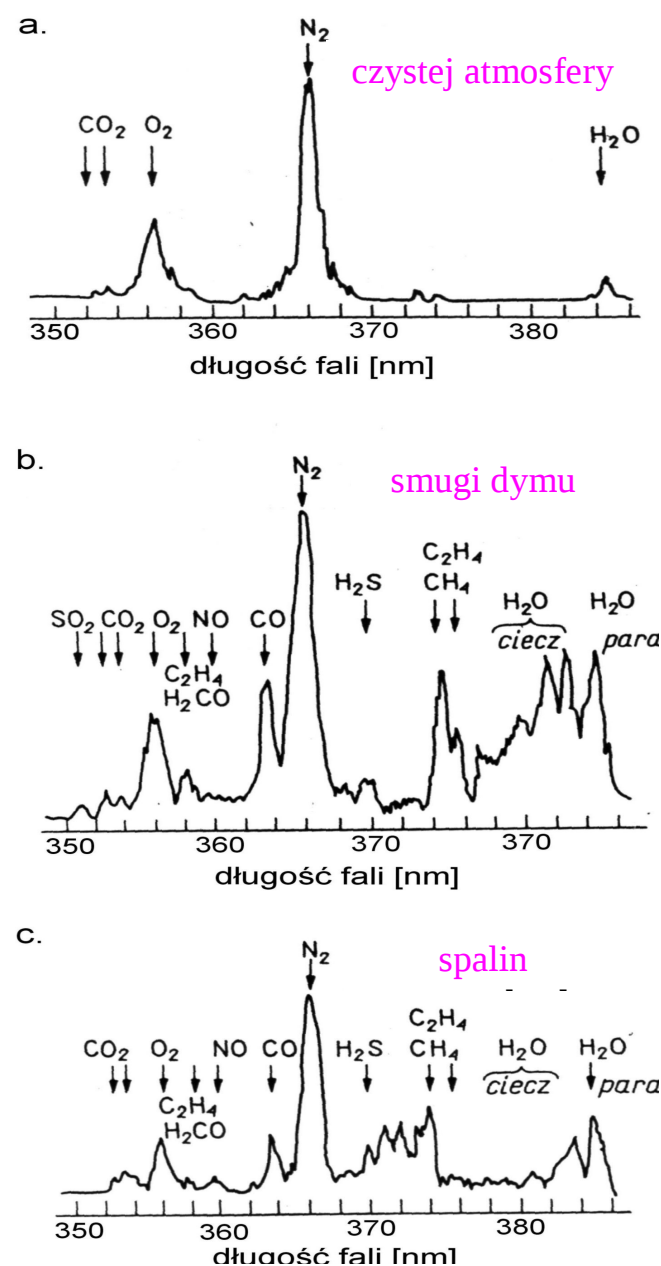


Zależność temperatury atmosfery oraz względnej zawartości pary wodnej od wysokości zmierzona za pomocą lidarów ramanowskich.

Zaletą lidarów ramanowskich jest możliwość wyznaczania absolutnej koncentracji gazów dlatego, że w widmie ramanowskim sygnały dla różnych gazów występują obok sygnałów dla azotu i tlenu (podstawowych składników atmosfery o stałych i dobrze znanych koncentracjach). Stąd wyznaczenie koncentracji analizowanego gazu sprowadza się do porównania sygnałów dla badanego gazu oraz azotu (lub tlenu).

Niedostatki: przekrój czynny na zjawisko Ramana jest zwykle aż o trzy rzędy wielkości mniejszy od przekroju czynnego na rozpraszanie sprężyste światła. Sygnały ramanowskie są słabe, co w praktyce ogranicza zasięg lidarów tego typu do kilkuset metrów. Jedynie w stosunku do podstawowych składników atmosfery, takich jak N_2 czy O_2 zasięg pomiarów jest znacznie większy.

Widma ramanowskie (wzbudzenie laserem azotowym 337 nm):

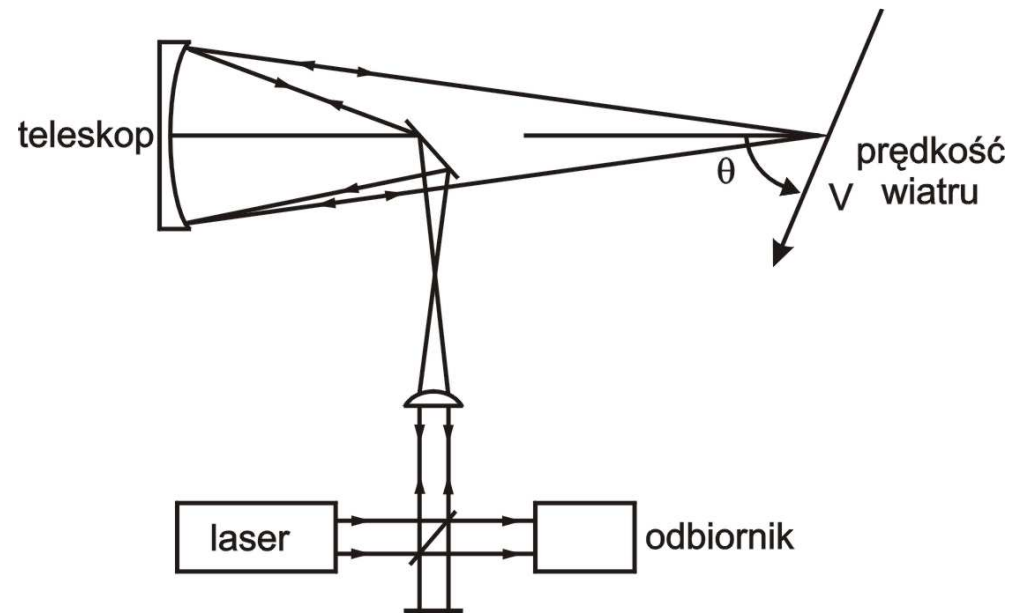


LIDAR DOPPLEROWSKI.

Służy do pomiaru prędkości wiatrów, a także dynamiki różnego rodzaju turbulencji atmosferycznych w funkcji odległości.

Działanie lidar:

- Laser wysyła wiązkę światła która rozprasza się na poruszających się cząsteczkach;
- W wyniku efektu Dopplera częstość promieniowania rozproszonego ulega przesunięciu o $\Delta \nu = \frac{V}{c} \nu_0 \cos \varphi$
- Odbiornik tzw. heterodynowy rejestruje jednocześnie promieniowanie o dwóch częstotliwościach: tzn. częstości laserowej i częstości promieniowania echa (z przesunięciem dopplerowskim).



Przesunięcia dopplerowskie są nieznaczne: dla wiatru o prędkości 100 km/h przesunięcie linii widmowej w bliskim nadfiolecie jest rzędu zaledwie 150 MHz (częstość $\nu_0 \cong 10^{15}$ Hz).

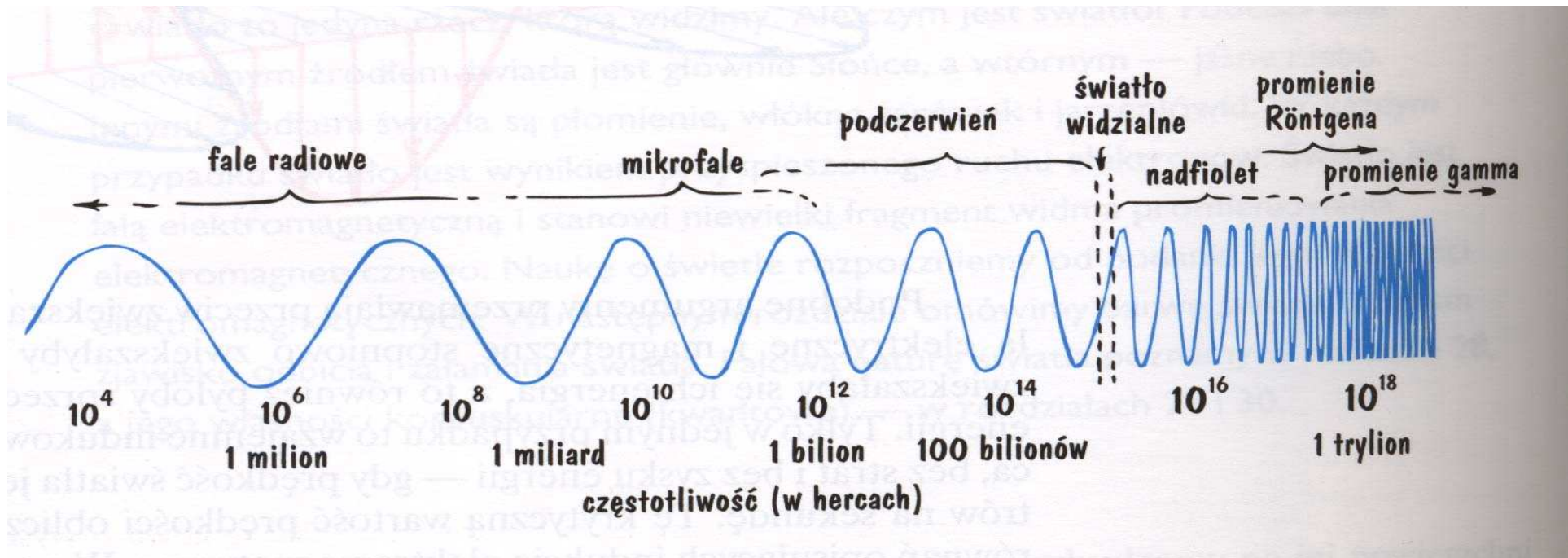
Lidar dopplerowski wymaga lasera o bardzo wąskiej linii: CO₂, argonowe go , azotowego.

Użyteczny zasięg lidar wynosi kilkaset metrów.

Używa się je do badaniach huraganów, ruchu cząsteczek w gazach wylotowych silników, itd.

UZUPEŁNIENIA

FALA ŚWIETLNA (definicja klasyczna) – fala elektromagnetyczna o długości zbliżonej do długości fal widzialnych (λ): **od około 400 nm (fiolet) do około 750 nm (głęboka czerwień)** (częstotliwości ν : od ok. $0,4 \cdot 10^{15}$ do $0,75 \cdot 10^{15}$ Hz).



Współcześnie terminu tego używa się dla znacznie szerszego zakresu długości fal: od nadfioletu do podczerwieni (od kilkuset do kilku tysięcy nanometrów).

Fakt, że światło ma własności fali elektromagnetycznej wykazał w 1865 r. J. C. Maxwell. Teorię światła jako fal po raz pierwszy sformułował Ch. Huygens w 1678 r.

Większość zjawisk z udziałem światła, a w szczególności załamanie i odbicie, interferencja, dyfrakcja, polaryzacja, rozpraszanie i inne, można wyjaśnić na gruncie teorii falowej.

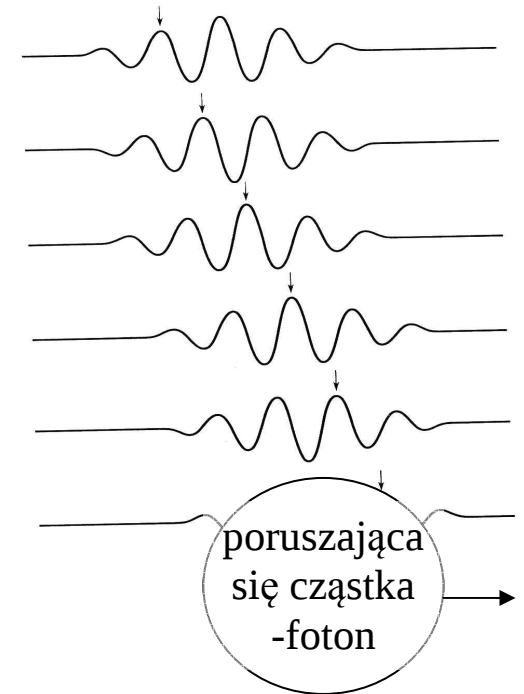
Falowa teoria światła jest uzupełniająca wobec teorii korpuskularnej zaproponowanej w 1704 r. przez I. Newtona.

W 1900 r. Planck stwierdził, że **światło propaguje się w postaci kwantów - porcji energii $E=h\nu=hc/\lambda$ (h – stała Plancka)**. Stało się to impulsem do rozwoju mechaniki kwantowej – jedynej teorii prawidłowo opisującej budowę materii i oddziaływanie z nią promieniowania.

ŚWIATŁO (definicja współczesna:)

Fizyka dokonała syntezy obrazu korpuskularnego i falowego, traktując światło jako strumień cząstek (fotonów) przenoszących energię kwantów $E=h\nu=hc/\lambda$, które można opisać jako paczki fal elektromagnetycznych o długości λ , **rozchodzące się z prędkością $c=299792458$ m/s.**

Paczka falowa w różnych chwilach czasu



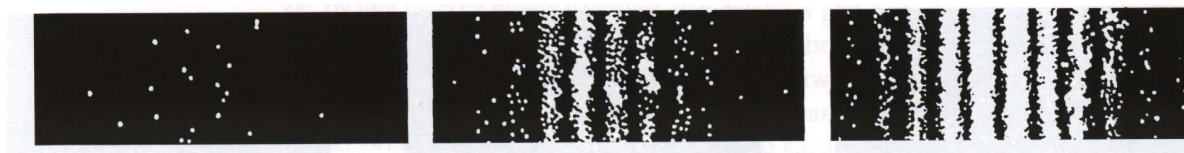
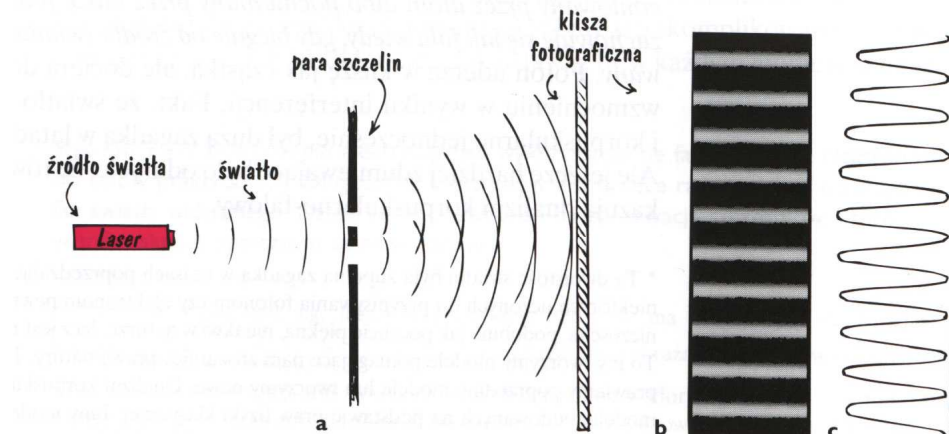
DUALIZM KORPUKULARNO –FALOWY

Dwoistą naturę światła można potwierdzić doświadczalnie.

Tak jak wszystkie fale, światło podlega dyfrakcji i interferencji.

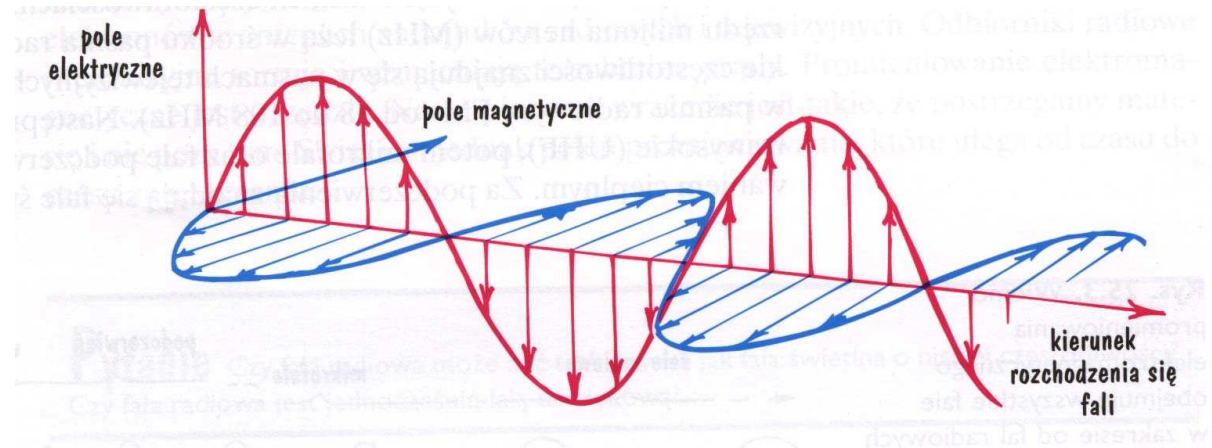
Obserwować to można np. w doświadczeniu Younga – dyfrakcji na dwóch szczelinach. Obraz dyfrakcyjny składa się z prążków.

1. Można to stwierdzić wizualnie, lub mierząc natężenie fali.
2. Prążkowy obraz dyfrakcyjny widoczny jest także za pomocą czułych fotodetektorów zliczających pojedyncze cząstki światła (fotony): fotopowielaczy lub fotodiod lawinowych.



FALA ELEKTROMAGNETYCZNA - skorelowane ze sobą, oscylujące (wzajemnie

się indukujące), prostopadłe względem siebie pola elektryczne $\vec{E}$ i pole indukcji magnetycznej $\vec{B}$. Oba pola są prostopadłe względem kierunku propagacji fali.



Funkcja opisująca oscylacje pola

elektrycznego harmonicznego fali elektromagnetycznej spolaryzowanej liniowo

(pionowo) : $\vec{E} = \vec{A} \cos(\omega t - kr + \alpha)$, gdzie:

- ω jest częstością kątową: $\omega = 2\pi\nu$, gdzie ν oznacza częstość fali;
- k - liczbą falową: $k = 2\pi/\lambda$, gdzie λ oznacza długość fali;
- r - odległością liczoną wzdłuż kierunku rozchodzenia się fali;
- α - fazą fali, $\vec{A}$ - jej amplitudą;
- **prędkość fali elektromagnetycznej** $c = 299792 \text{ km/s} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

ŚWIATŁO NA GRANICY OŚRODKÓW

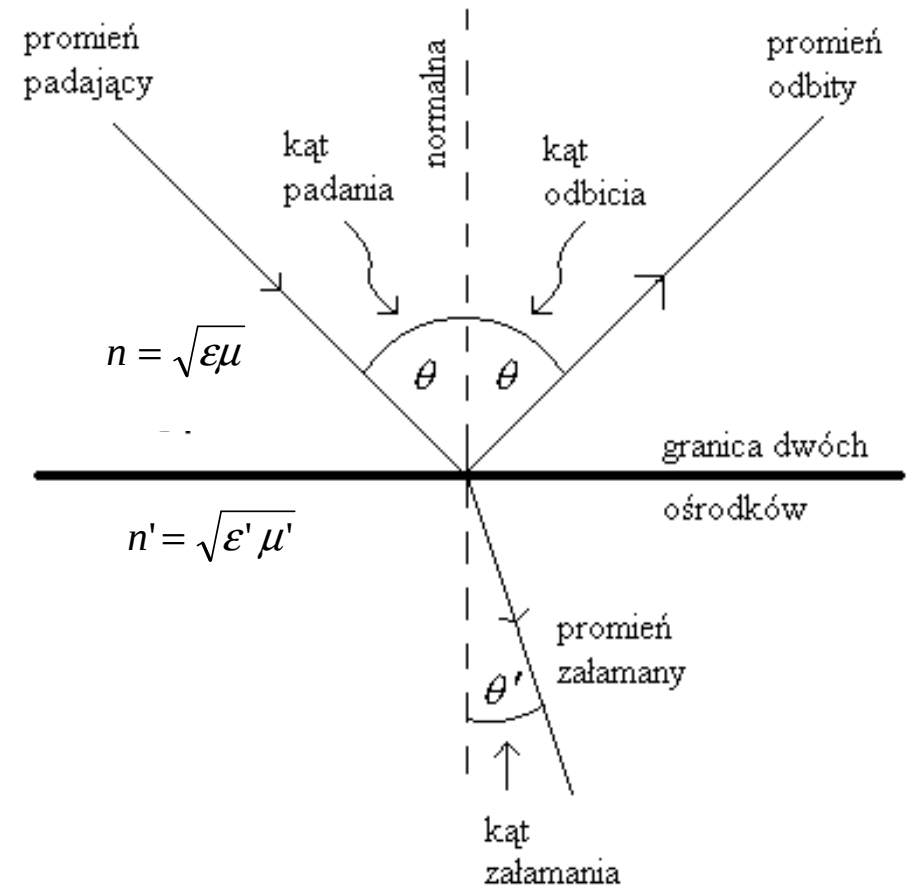
Fala przechodząca przez granicę dwu ośrodków ulega częściowemu załamaniu i częściowemu odbiciu.

Prawa załamania:

- wiązki fal padająca, odbita i załamana leżą w jednej płaszczyźnie;
- stosunek sinusów kątów padania i załamania fal jest równy odwrotności stosunku prędkości fal w tych ośrodkach, czyli stosunkowi [współczynników załamania](#) tych ośrodków, czyli względnemu współczynnikowi załamania. **Jest to prawo Snella:**

$$\frac{\sin \theta}{\sin \theta'} = \frac{n'}{n} = n_{12};$$

- -prawa te nie stosują się do ośrodków anizotropowych - dwójłomnych.
- -prawa te nie stosują się także gdy $n > n'$ i gdy kąt padania θ jest większy od kąta granicznego θ_G , określonego wzorem: $\sin \theta_G = n'/n$. Zachodzi wtedy [całkowite wewnętrzne odbicie](#).
- **kąt padania i kąt odbicia są sobie równe.**



PROPAGACJA ŚWIATŁA W OŚRODKACH PRZEZROCZYSTYCH

Fenomenologicznie fizykę propagacji promieniowania w materii opisuje się za pomocą współczynnika załamania n zdefiniowanego jako stosunek prędkości fali świetlnej w próżni c do prędkości fazowej fali w danym ośrodku V : $n = c/V$. Zgodnie z teorią Lorenza współczynnik załamania: $n = \sqrt{\epsilon\mu}$.

Zadanie :

Fala świetlna o częstotliwości ν i długości fali λ_0 (w próżni) rozchodzi się w ośrodku o współczynniku załamania n . Jak zmieni się jej długość w tym ośrodku?

Rozwiązanie:

W próżni: $c = \nu \lambda_0$. Ponieważ $\lambda_0 = \frac{c}{\nu}$ więc w ośrodku o współczynniku załamania $n = \frac{c}{v}$

prędkość fazowa fali jest równa $v = \frac{c}{n}$. Stąd długość fali:

$$\lambda = \frac{V}{\nu} = \frac{c/n}{\nu} = \frac{c}{\nu} \cdot \frac{1}{n} = \lambda_0 \cdot \frac{1}{n} = \frac{\lambda_0}{n}$$

Odpowiedź:

Długość fali świetlnej w ośrodku o współczynniku załamania n jest n razy mniejsza w porównaniu z jej długością w próżni.

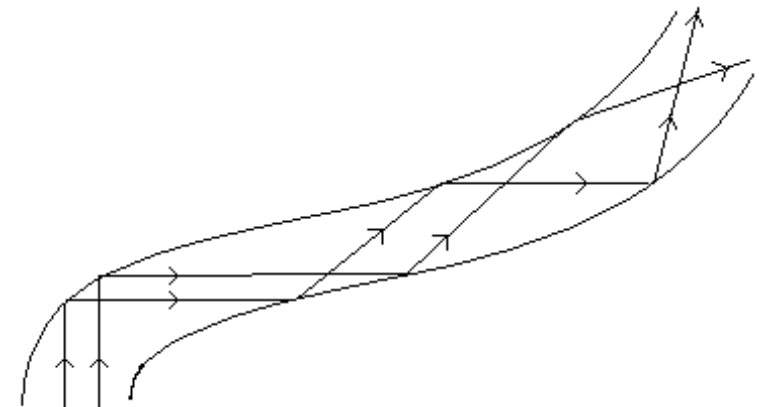
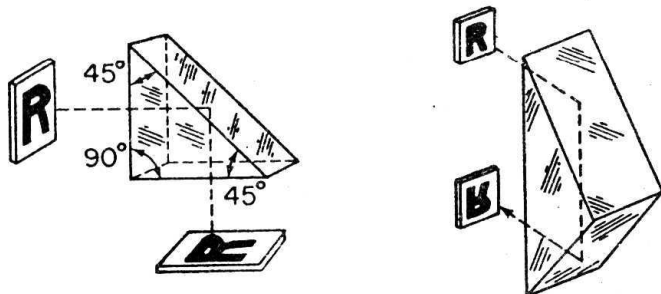
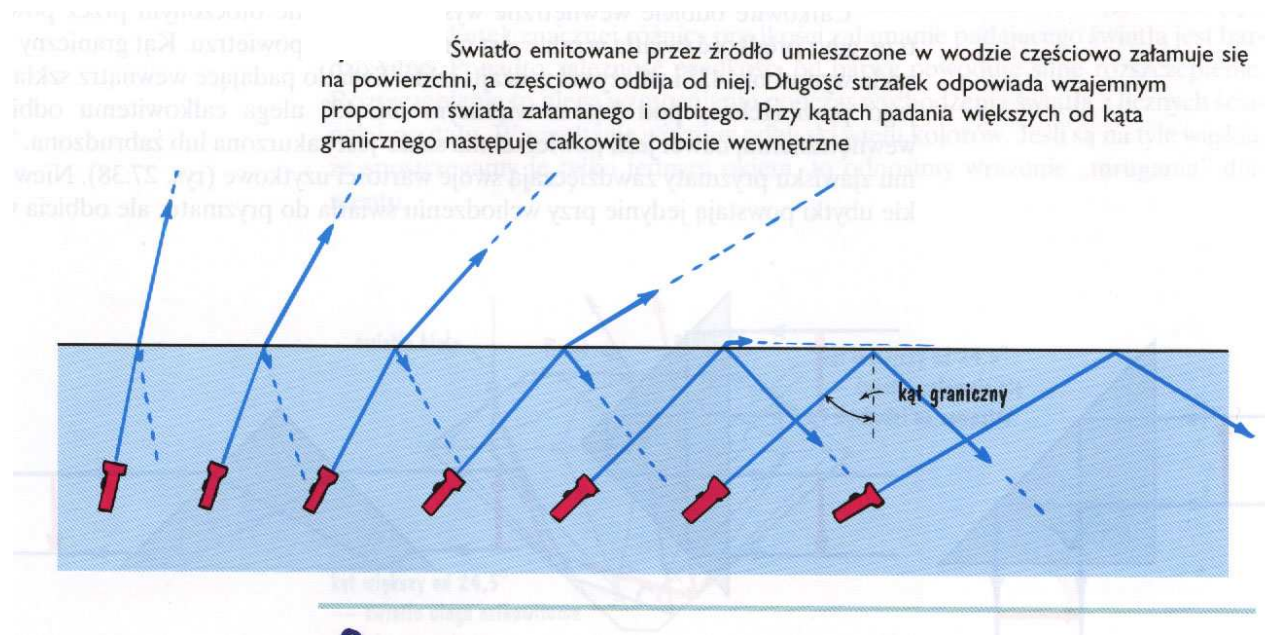
CAŁKOWITE WEWNĘTRZNE ODBICIE

Gdy $n > n'$ i gdy kąt padania θ jest większy od kąta granicznego

$$\theta_G = \arcsin n_{21}$$

zachodzi całkowite wewnętrzne odbicie. Charakteryzuje się ono wielką sprawnością.

Zjawisko to wykorzystywane jest w niektórych pryzmatach (np. typu „dach”) oraz w światłowodach :



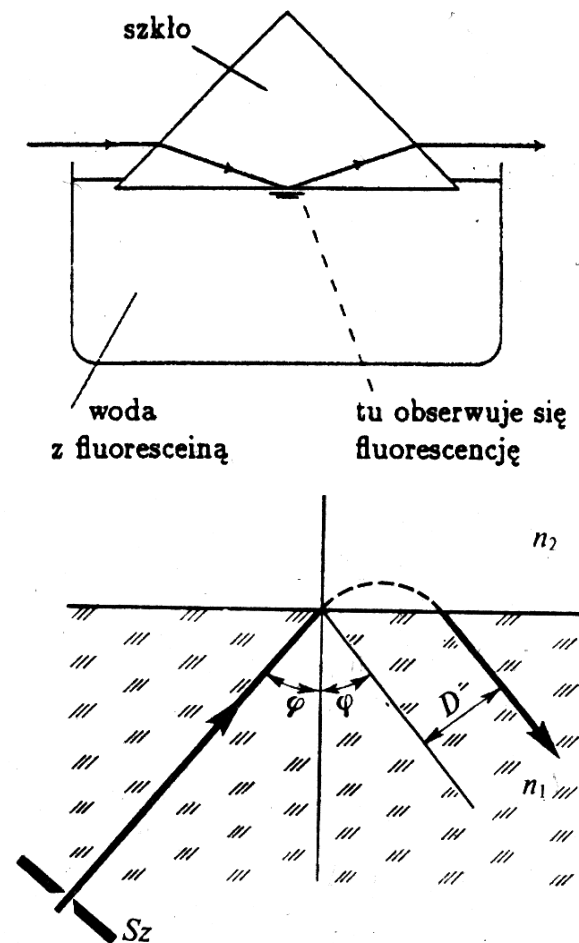
FALA WYKŁADNICZA ZANIKAJĄCA PRZY CAŁKOWITYM WEWNĘTRZNYM ODBICIU. (EVANESCENTNA)

Wykonując doświadczenie jak na rysunku obok zaobserwuje się świecenie roztworu fluoresceiny.

Przyczyną tego zjawiska jest **fala wykładnicza zanikająca** pojawiająca się przy całkowitym wewnętrznym odbiciu (**fala evanescentna**) w ośrodku o mniejszym współczynniku załamania, a więc poza granicą rozdziału ośrodków i poza hipotetyczną płaszczyzną odbicia. Fala ta wnika na głębokość porównywalną z jej długością. W optyce to zjawisko często jest zanedbywane. Jeżeli ośrodek o mniejszym współczynniku odbicia charakteryzuje się także pewnym współczynnikiem absorpcji, fala może być w nim pochłaniana. W tym przypadku pochłaniana energia fali jest zużywana na wywołanie świecenia fluoresceiny.

Jak widać na rysunku obok, przy całkowitym wewnętrznym odbiciu na skutek wnikania fali evanescentnej do ośrodka o mniejszym współczynniku załamania następuje przesunięcie odbitego promienia świetlnego.

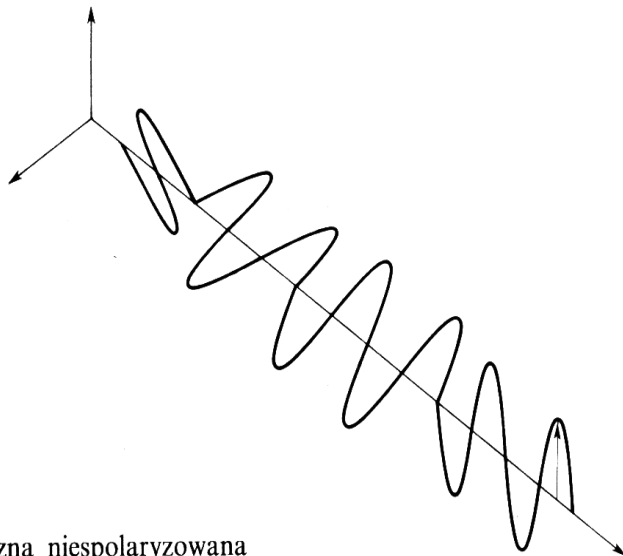
e.



Rys. VIII.49. Zjawisko Goosa i Hänchena

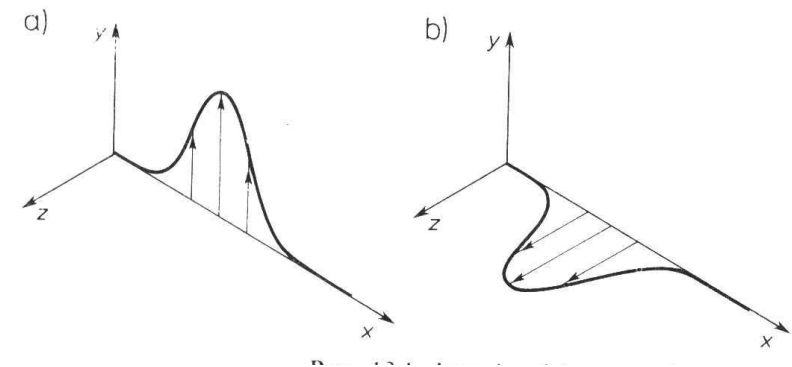
POLARYZACJA

Płaszczyzną (kierunkiem) polaryzacji fali elektromagnetycznej nazywa się płaszczyznę drgań wektora pola elektrycznego.

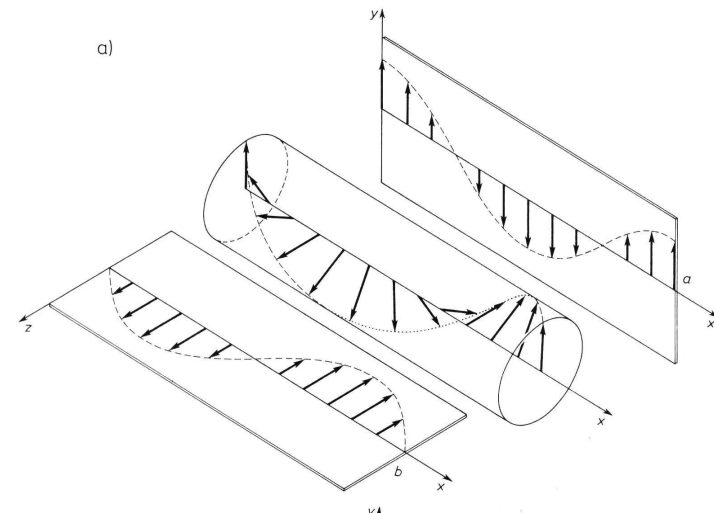


poprzeczna niespolaryzowana

Przykład fali niespolaryzowanej.



Liniowa polaryzacja fali elektromagnetycznej: a) pionowa, b) pozioma.



Specyficznym rodzajem polaryzacji jest polaryzacja kołowa. Na drodze równej jednej długości fali płaszczyzna polaryzacji dokonuje pełnego obrotu wokół kierunku jej propagacji.

ROZPRASZANIE ŚWIATŁA.

Przybliżenie Rayleigha - rozpraszanie promieniowania na obiektach o rozmiarach znacznie mniejszych od długości fali.

Dla światła małymi obiektami są atomy, molekuly, drobne pyły (dym papierosa, małe cząstki aerozolu), micelle mydła, lokalne fluktuacje koncentracji gazów (tym samym współczynnika załamania – zjawisko Tyndalla).

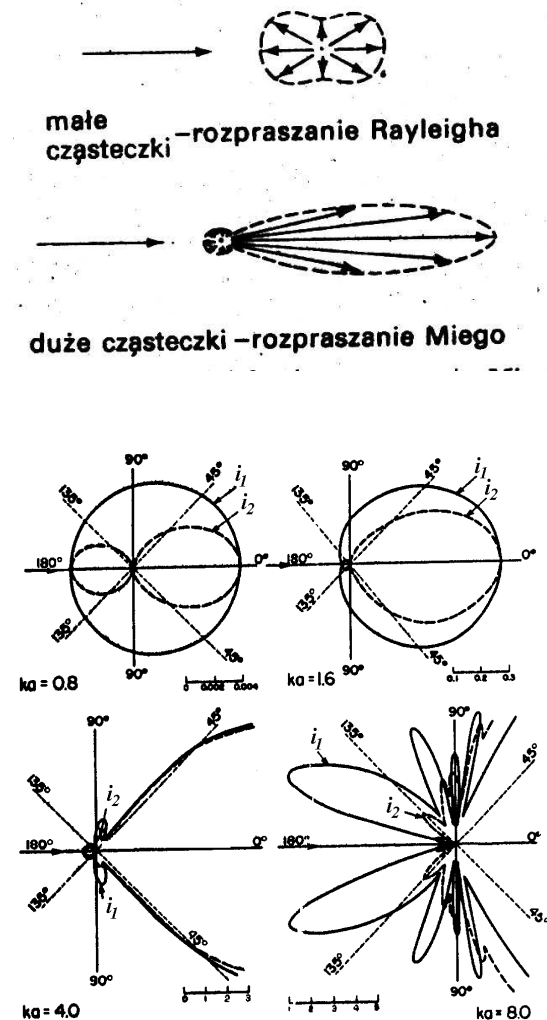
Wydajność rozpraszania na małych obiektach jest odwrotnie proporcjonalna do czwartej potęgi długości fali promieniowania.

Światło niebieskie jest rozpraszane wydajniej niż światło czerwone – **dlatego niebo jest niebieskie.**

Jeżeli cząstki rozpraszające są duże, należy uwzględnić interferencję fal rozproszonych na poszczególnych częściach obiektu (**rozpraszanie Mie**), a dodatkowo korelację ruchu ładunków w poszczególnych częściach obiektu.

Charakter rozpraszania Mie zależy od kształtu cząstki, jej współczynnika załamania i absorpcji.

Rozpraszanie światła na obiektach asferycznych (np., ziarnach piasku, kryształkach lodu) powoduje depolaryzację fali.

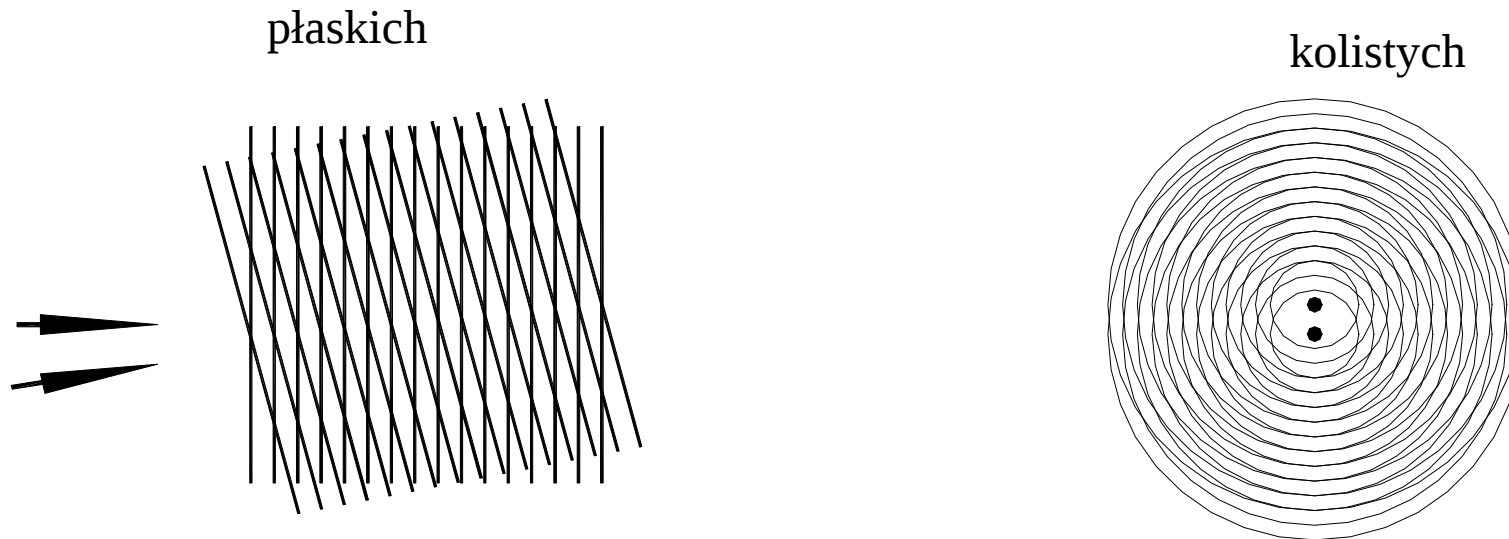


Kątowe rozkłady natężenia światła rozproszonego w przypadku rozpraszania Rayleigha (a) i Mie (b).

INTERFERENCJA ŚWIATŁA

Interferencją fal nazywamy nakładanie się fal sinusoidalnych o jednakowej częstotliwości. Jednakową częstotliwość mogą mieć tylko fale pochodzące z tego samego źródła

Interferencja na płaszczyźnie dwu fal:

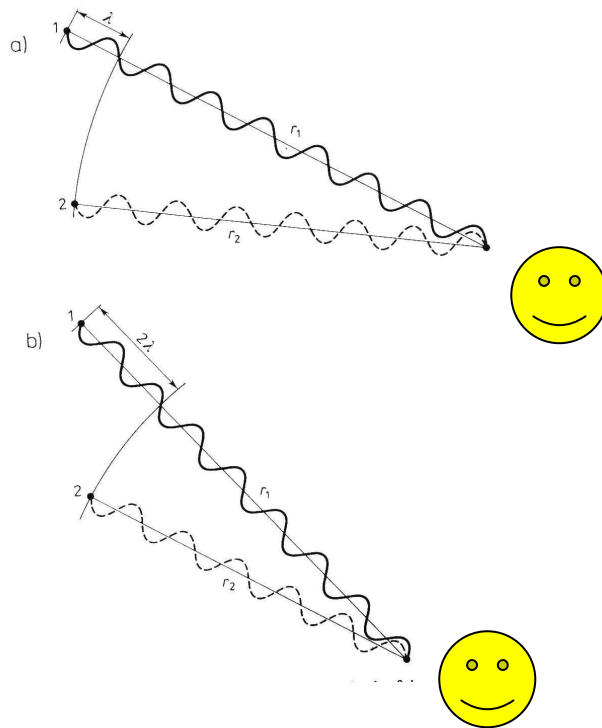


W wyniku interferencji obserwuje się:

- ♦ obszary, w których drgania ośrodka są większe niż w przypadku pojedynczej fali – **tzw. obszary interferencji konstruktywnej** ;
- ♦ obszary, w których drgania ośrodka zostały wygaszone – **tzw. interferencji destruktywnej**.

Warunki interferencji:

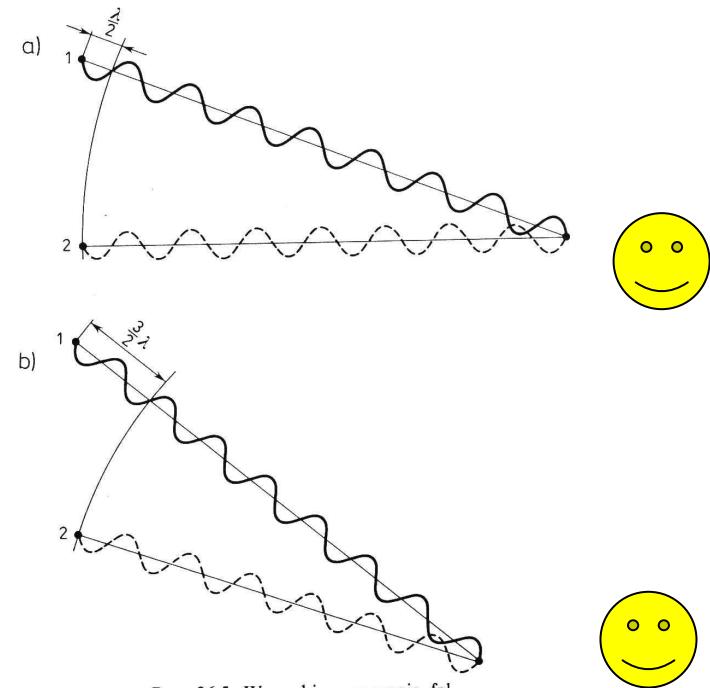
konstruktywnej



$$r_1 - r_2 = k\lambda.$$

Różnica dróg optycznych jest równa wielokrotności fali.

destruktywnej



$$r_1 - r_2 = (k + \frac{1}{2})\lambda.$$

Różnica dróg optycznych jest równa nieparzystej wielokrotności połówek fali.

DYFRAKCJA ŚWIATŁA

Dyfrakcja to odstępstwo od prostoliniowego rozprzestrzeniania się fal (w przestrzeni jednorodnej).

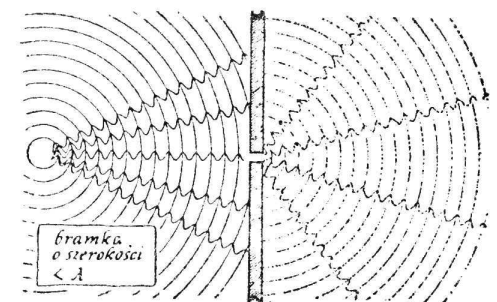
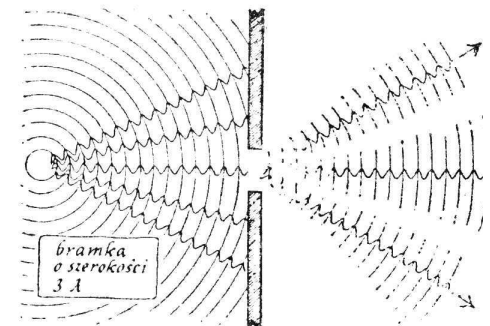
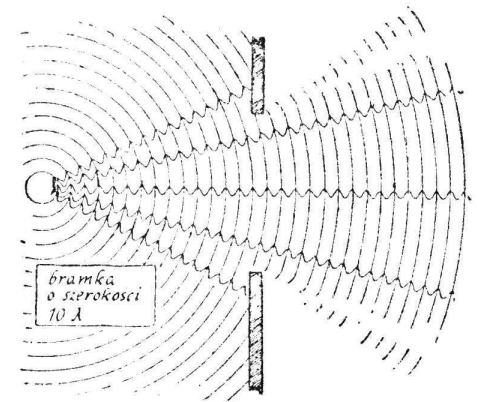
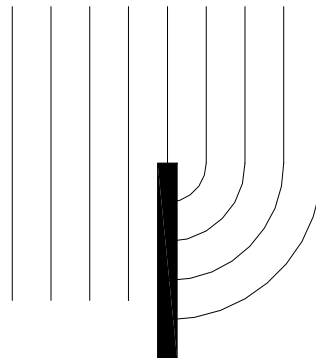
Dyfrakcja na szczelinie →

Po przejściu przez przegrodę zafalowanie pojawiło się w obszarach oddzielonych od źródła przesłoną. Jest to wynik dyfrakcji (i interferencji).

W niektórych obszarach położonych wzdłuż linii prostych względem źródła nie ma zafalowania. Jest to wynik dyfrakcji i interferencji destruktywnej.

Dyfrakcja na ścianie

(półpłaszczyźnie) →

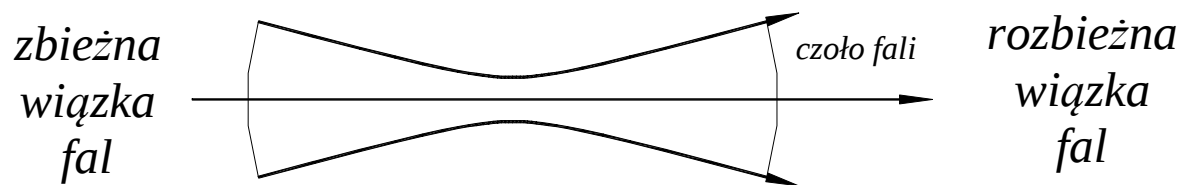


DYFRAKCJA: interpretacja Huygensa :

Każdy punkt ośrodka po dojściu doń fali staje się źródłem fali kulistej. Wypadkowa fala rozprzestrzeniająca się w ośrodku jest wynikiem interferencji tych fal kulistych

Fala o nieograniczonym froncie falowym nie ulega dyfrakcji.

Wnioski : Zjawiska dyfrakcyjne obserwuje się nie tylko przy oddziaływaniu fali z przeszkodami materialnymi. Przykład: dyfrakcja swobodnej wiązki fal jest przyczyną, że nie można zogniskować wiązki światła do punktu:

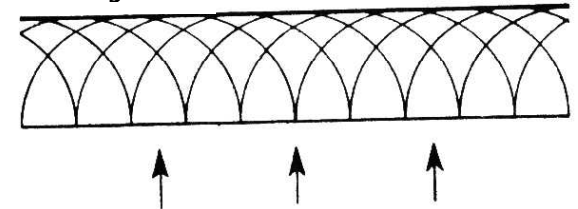


Dyfrakcja jest tym silniejsza im mniej szeroki (w stosunku do długości fali) jest front falowy.

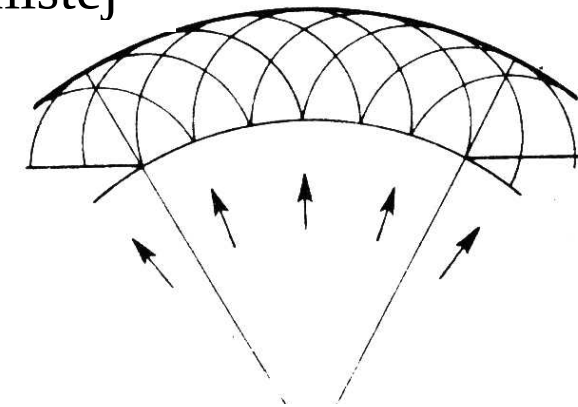
Zasada Huygensa pomaga wyjaśnić wiele zjawisk jak odbicie fali, załamanie, dyfrakcja czy propagacja fali.

Konstrukcja Huygensa dla propagacji fali :

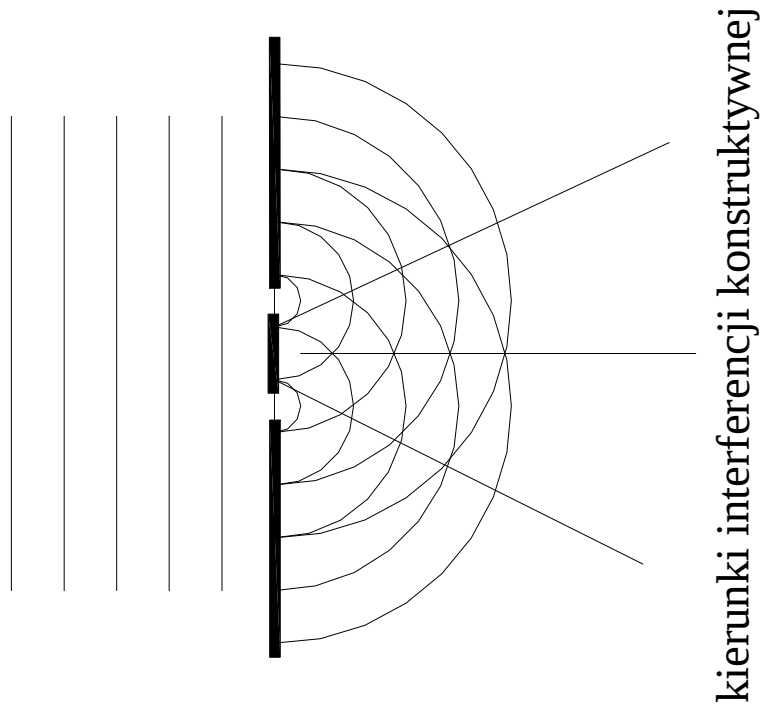
płaskiej



kulistej

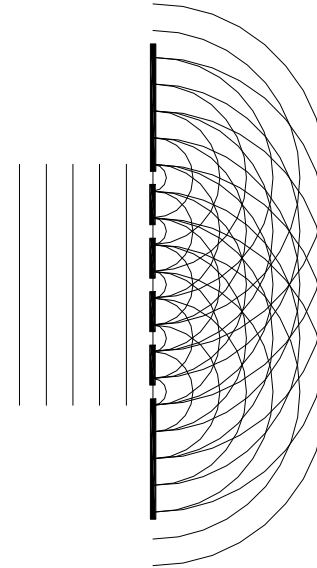


Doświadczenie Younga: dyfrakcja na dwóch szczelinach



..

Dyfrakcja na wielu szczelinach



Wynik – pojawienie się prążków interferencyjnych.

SIATKA DYFRAKCYJNA - układ n – szczelin.

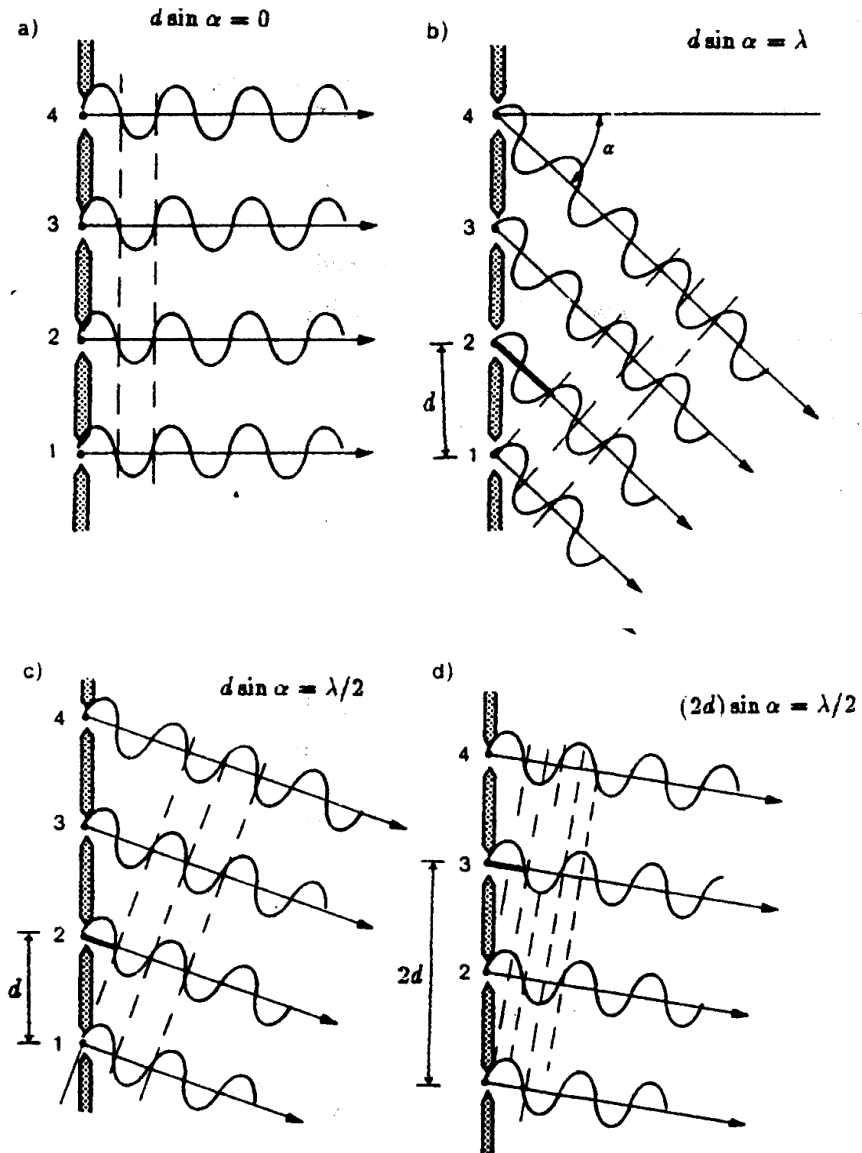
Warunki wzmocnienia światła :

$$d \sin \alpha = m \lambda$$

α - kierunek wiązki ugiętej,

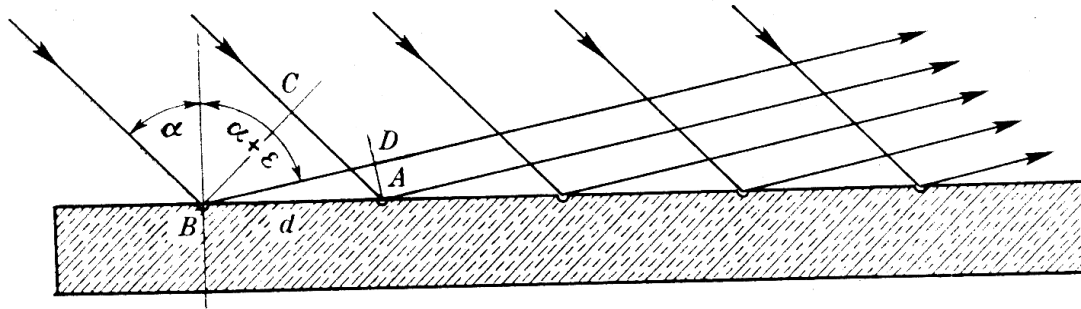
d – „stała siatki” - odległość między szczelinami

m – liczba naturalna – **rząd widma**.



Warunki osłabienia światła :

Znakomita większość używanych dzisiaj siatek to siatki odbiciowe.



Warunek interferencji konstruktywnej : $d [\sin \alpha + \sin(\alpha + \varepsilon)] = n\lambda$

Widmo światła białego wytwarzane przez siatkę:



Widmo to różni się od widma wytwarzanego przez pryzmat.

ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA Z MATERIA

Emisja spontaniczna :

Wzbudzony układ kwantowy (w stanie o energii E_2)
rozpada się na układ w stanie podstawowym (E_1) oraz
foton o energii $E_f = h\nu = E_2 - E_1$.

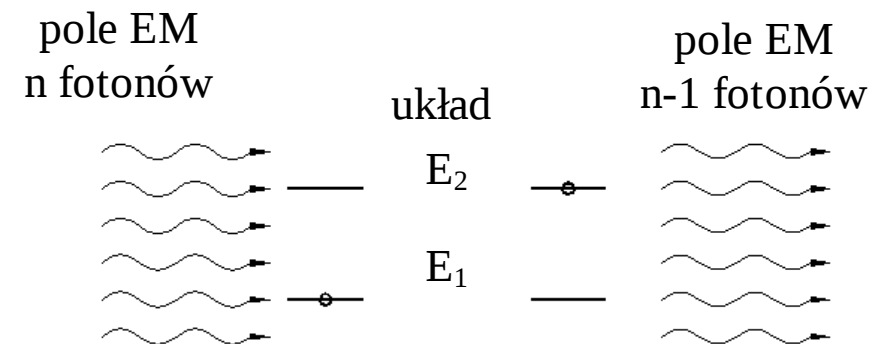
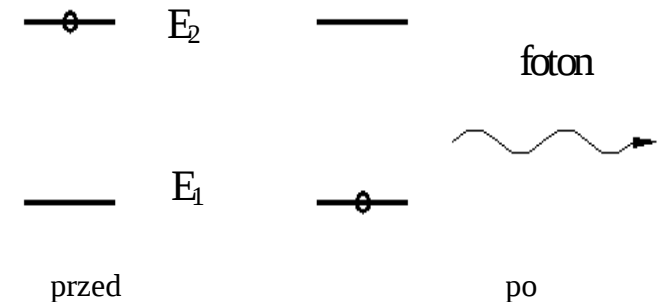
Moment emisji fotonu, jego kierunek i polaryzacja są
przypadkowe.

Emisja spontaniczna jest zjawiskiem, dzięki któremu otrzymuje się światło ze źródeł
konwencjonalnych. Jest ona przyczyną fluorescencji i
fosforescencji

Absorpcja :

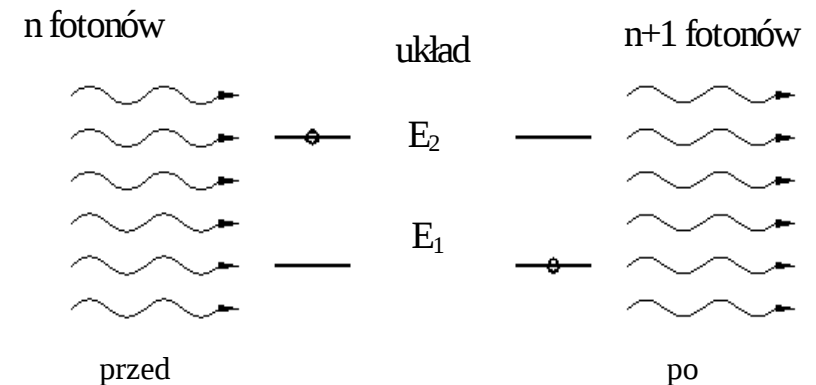
na układ znajdujący się w stanie o energii E_1
oddziałuje pole n fotonów o energii $E_f = h\nu = E_2 - E_1$.

W wyniku pochłonięcia jednego z fotonów układ
przechodzi do wyżej wzbudzonego poziomu o energii E_2 .



Emisja wymuszona

Na układ znajdujący się w stanie o energii E_2 oddziałuje pole n fotonów o energii $E_f = h\nu = E_2 - E_1$. W wyniku emisji wymuszonej układ przechodzi do poziomu o energii E_1 , a pole wzbogaca się o jeden foton.



W emisji wymuszonej z największym prawdopodobieństwem emitowane są fotony, których :

- kierunek poruszania się,
- energia (tym samym częstotliwość),
- faza i
- polaryzacja

są zgodne z parametrami charakteryzującymi pole wymuszające.

- Prawdopodobieństwo emisji wymuszonej jest proporcjonalne do natężenia fali wymuszającej.

Emisja wymuszona jest elementarnym procesem wzmacniania promieniowania. Wykorzystując to zjawisko buduje się optyczne wzmacniacze i generatory promieniowania, czyli lasery.

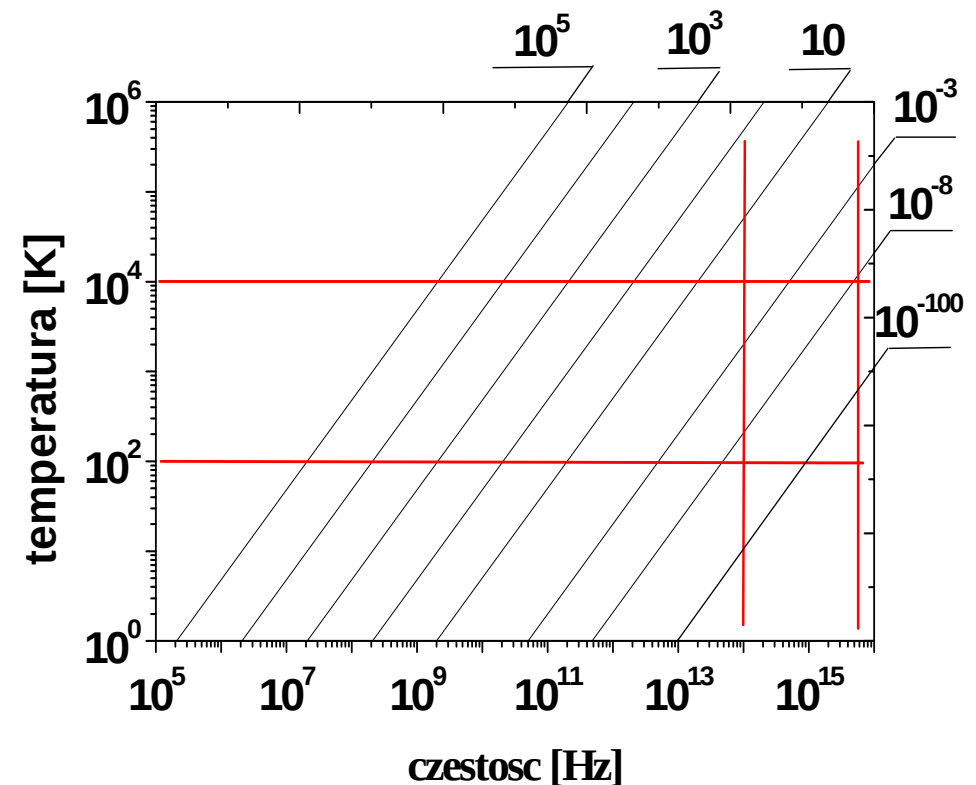
W zwykłych warunkach emisja spontaniczna silnie dominuje nad emisją wymuszoną.

Jednak:

- wydajność emisji wymuszonej jest proporcjonalna do liczby obiektów w stanie wzbudzonym E_2 ;
- wydajność absorpcji jest proporcjonalna do liczby obiektów w stanie podstawowym E_1 ;
- Jeżeli w ośrodku istnieje inwersja obsadzeń (liczba obiektów w stanie o energii E_2 jest większa od liczby obiektów w stanie o energii E_1) emisja wymuszona może dominować nad absorpcją.

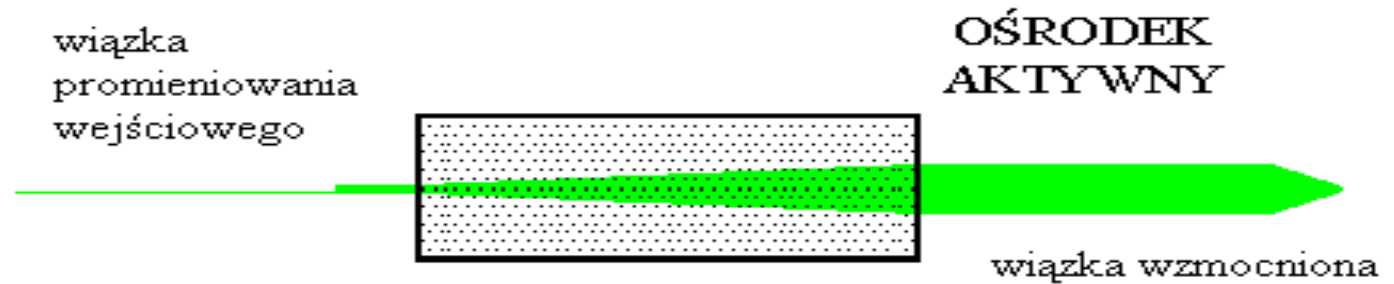
Jest to warunek konieczny do zaobserwowania wzmocnienia promieniowania na skutek emisji wymuszonej

Prawdopodobieństwo wystąpienia emisji wymuszonej w stosunku do emisji spontanicznej w ciele doskonale czarnym.



**Light
Amplification by
Stimulated
Emission of
Radiation**

Laser jest wzmacniaczem optycznym działającym dzięki wymuszonej emisji promieniowania.

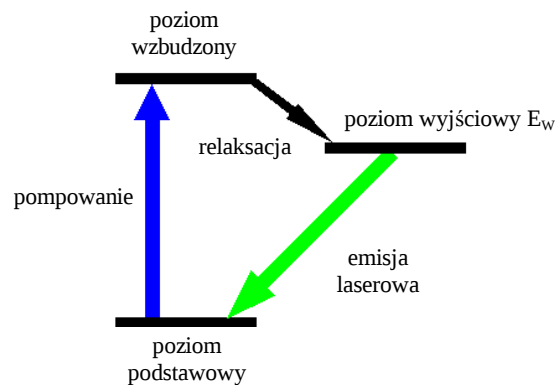


Aby w ośrodku aktywnym dominowała emisja wymuszona należy osłabić proces konkurencyjny jakim jest absorpcja promieniowania.

- Emisja wymuszona jest proporcjonalna do liczby obiektów w stanie wzbudzonym;
- Absorpcja jest proporcjonalna do liczby obiektów w stanie podstawowym;

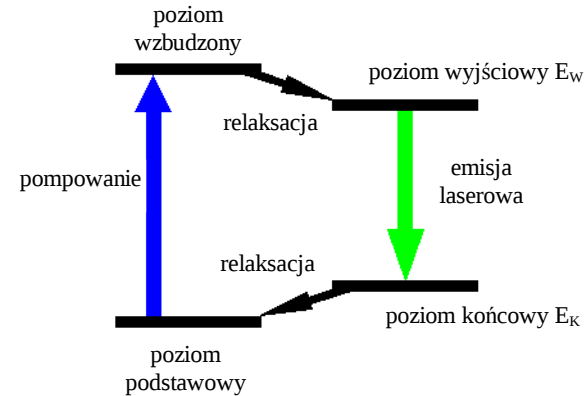
Aby emisja wymuszona dominowała nad absorpcją w ośrodku aktywnym niezbędna jest inwersja obsadzeń: liczba obiektów w stanie wzbudzonym musi być większa niż liczba obiektów w stanie niewzbudzonym.

Proces pobudzania ośrodka, dzięki któremu wytwarza się inwersję obsadzeń nazywa się pompowaniem.



Laser: trójpoziomowy

i



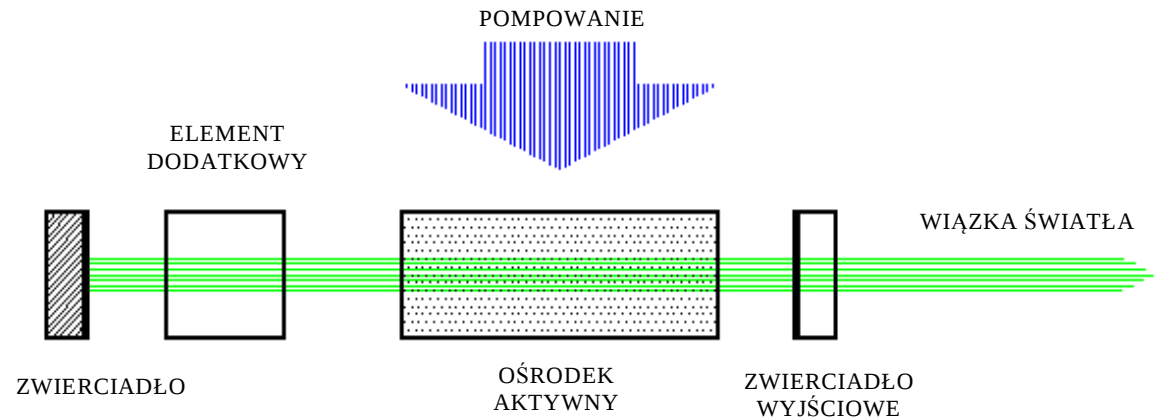
czteropoziomowy.

Uzyskanie inwersji obsadzeń jest warunkiem koniecznym do zaobserwowania wzmocnienia na skutek emisji wymuszonej

Laser - generator optyczny

Ośrodek aktywny umieszczony jest w **rezonatorze** – czyli między dwoma równoległymi do siebie ustawionymi

zwierciadłami. Zapewniają one sprzężenie zwrotne. Wiązka światła wielokrotnie przechodzi przez ośrodek wzmacniający, dzięki czemu uzyskuje się duże wzmocnienie efektywne. Wytworzone w ten sposób światło wydostaje się z rezonatora przez zwierciadło o częściowo przepuszczające.



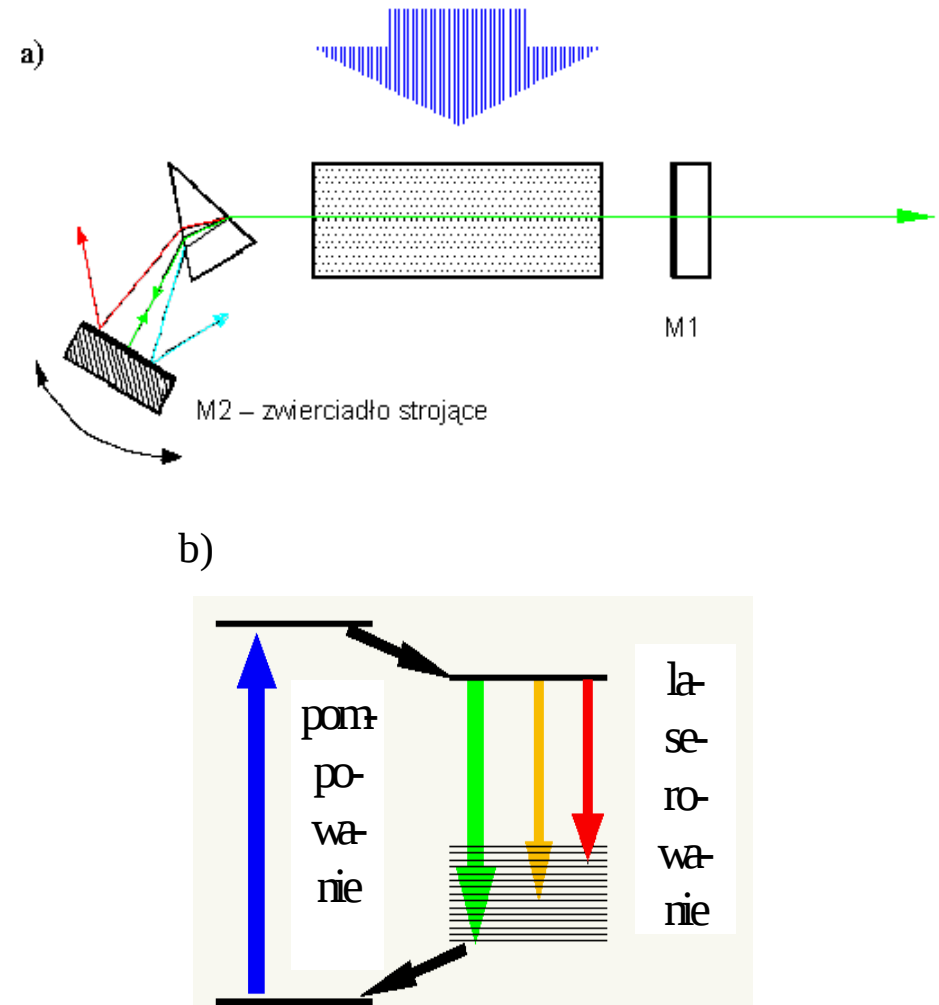
Dzięki zastosowaniu emisji wymuszonej i sprzężenia zwrotnego w laserze można kontrolować :

- kierunek emisji światła,
- czas emisji - rodzaj pracy : ciągły lub impulsowy (czasy trwania impulsów od 10^{-3} do $6 \cdot 10^{-15}$ s),
- częstotliwość promieniowania (nawet z dokładnością < 1 MHz),
- szerokość widma emisji (nawet < 1 MHz).

W spektroskopii szczególną rolę odgrywają **lasery przestrajalne** :

- barwnikowe : zakres $0.33 - 1 \mu\text{m}$,
- półprzewodnikowe : $0.37 - 30 \mu\text{m}$,
- na ciele stałym : TiSa : $0.66 - 1.1 \mu\text{m}$,
aleksandryt : $0.73 - 0.85 \mu\text{m}$
Co:MgF₂ : $1.7 - 2.3 \mu\text{m}$,
- na dwutlenku węgla : $9.2 - 9.7$ i $10.2 - 10.7 \mu\text{m}$,
- inne.

Ośrodki aktywne laserów przestrajalnych charakteryzują się szerokimi widmami emisji. Długość fali generowanego promieniowania kontroluje się za pomocą elementu dyspersyjnego (pryzmatu, siatki dyfrakcyjnej lub innego filtru) umieszczonego w rezonatorze.



Porównanie własności konwencjonalnych źródeł światła i laserów.

Źródła o pracy ciągłej:	lampa spektralna	laser jednomodowy
szerokość linii	1000 MHz	1 MHz
moc wyjściowa	0.1 W	0.1 W
moc w użytecznym kącie bryłowym	0.01 W	0.1 W
obszar oświetlony (w zależności od ogniskowania)	10 cm ²	10 ⁻⁴ cm ²
natężenie spektralne	10 ⁻⁶ W/(cm ² ·MHz)	10 ³ W/(cm ² ·MHz)
Źródła impulsowe:	lampa błyskowa	laser impulsowy
szerokość linii	500 000 GHz	10 GHz
Energia impulsu	1 J	1 – 10 ⁻³ J
Czas trwania impulsu	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁶ s	10 ⁻⁸ – 10 ⁻¹⁴ s
Moc	10 kW	10 ⁵ – 10 ¹¹ W
Natężenie	10 ⁵ W/cm ²	10 ¹¹ – 10 ¹⁷ W/cm ²
Natężenie spektralne	0.2*10 ⁻¹⁰ W/(cm ² Hz)	10 ⁻⁵ – 10 ¹ W/(cm ² Hz)
natężenie spektralne po zogniskowaniu	0.2*10 ⁻¹⁰ W/(cm ² Hz)	10 ¹ – 10 ⁷ W/(cm ² Hz)

Najczęściej spotykane typy laserów

Nazwa	Ośrodek aktywny	sposób pompowania	rodzaj pracy	własności spektralne	typowa moc [energia impulsu]	zastosowania
helowo-neonowe	mieszanina He-Ne	przepływ prądu elektrycznego w gazie (1-100 mA)	ciągły	szereg linii w zakresie widzialnym i w podczerwieni; najczęściej stosowane: 0.63, 1.15, 3.39 μm (nieprzestrzalny)	1-100 mW	telemetria, holografia medycyna, spektroskopia
jonowe	plazma gazów szlachetnych Ar, Kr, Xe	przepływ prądu elektrycznego o dużym natężeniu 20-1000 A	ciągły i impulsowy	linie leżące w ultrafioletowej i widzialnej części widma (nieprzestrzalne)	od kilkudziesięciu miliwatów do setek watów	spektroskopia, medycyna do pompowania innych laserów
neodymowe	jony Nd^{3+} umieszczone w różnych matrycach stałych: szkło, granat, itrowo-aluminiowy (YAG)	lampami błyskowymi, lampami o wyładowaniu ciągłym, laserami półprzewodnikowymi, macierzami diod świecących	ciągły i impulsowy	emisja w bliskiej podczerwieni, długość fali zależy od zastosowanej matrycy (1.06 μm dla YAG), nieprzestrzalny	typowo od 0.1 do 10 J w impulsie, specjalne konstrukcje - 10^5 J, w pracy ciągłej - setki watów	obróbka materiałów lidary, medycyna wyższe harmoniczne - do pompowania innych laserów
barwnikowe	ciekłe (rzadziej stałe) roztwory barwników organicznych	optyczne, promieniowaniem innych laserów lub lampami błyskowymi	ciągły i impulsowy	lasery przestrzalne w zakresie od około 0.33 do 1.1 μm w zależności od barwnika	impulsowe - do kilku J, ciągłe 0.1-10 W	spektroskopia laserowa, generacja ultrakrótkich impulsów
tytanowo-szafirowe	jony tytanu umieszczone w matrycy szafirowej	optyczne, promieniowaniem innych laserów lub lampami błyskowymi	ciągły i impulsowy	laser przestrzalny w zakresie od 0.67 do 1.1 μm	impulsowe - do kilku J, ciągłe 0.1-10 W	lidary, spektroskopia laserowa, generacja ultrakrótkich impulsów
Ekscimerowe	mieszanki ksenonu, kryptonu lub argonu z chlorem lub fluorem	wyładowania elektryczne w gazie lub wiązka elektronów	impulsowy	XeCl - 0.308; XeF - 0.352; KrCl - 0.222; KrF - 0.249; ArF - 0.193 μm	do kilkudziesięciu dżuli w impulsie	obróbka materiałów, pompowanie innych laserów, spektroskopia
CO_2	dwutlenek węgla z domieszką azotu i gazu szlachetnego	wyładowanie elektryczne	ciągły i impulsowy	laser przestrzalny, emisja w okolicach 9.6 i 10.6 μm	w pracy ciągłej osiągają pojedyncze kilowaty	obróbka materiałów, teledetekcja (lidary), spektroskopia w podczerwieni
półprzewodnikowe (diodowe)	heterozłącza z arsenku, galu, azotku galu	przepływ prądu elektrycznego o dużej gęstości przez złącze półprzewodnikowe	ciągły i impulsowy	ogólnie dostępne pokrywają szereg zakresów spektralnych od podczerwieni do fioletowej części widma; niektóre z nich – przestrzalne. Ostatnio opracowano lasery pracujące w UV	od pojedynczych miliwatów do kilkudziesięciu watów; niektóre z nich są najbardziej wydajnymi źródłami światła o sprawności dochodzącej do 50 %.	bardzo wszechstronne: telekomunikacja, medycyna, spektroskopia, sprzęt powszechnego użytku; do optycznego pompowania innych laserów

Spójne promieniowanie przestrzalne uzyskuje się również za pomocą nieliniowego przetwarzania światła laserowego.

OPTYKA NIELINIOWA

Wszystkie zjawiska optyczne, z jakimi mamy do czynienia na codzień, jak [absorpcja](#), odbicie światła, jego rozpraszanie, załamanie itd. zależą od natężenia fali, która im podlega, w sposób liniowy. Na przykład, natężenie fali przechodzącej przez ośrodek absorbujący, jest proporcjonalne do natężenia fali padającej. Reguła ta dotyczy jednak tylko światła o stosunkowo niewielkim natężeniu, np. dla światła uzyskiwanego ze źródeł klasycznych. Dla światła [laserowego](#) o dużej mocy zjawiska optyczne mogą charakteryzować się nieliniową zależnością od natężenia fali. Zajmująca się tymi efektami **optyka nieliniowa** jest nauką prężnie rozwijającą się od chwili wynalezienia laserów, czyli od 1960 roku.

W optycznych technikach monitoringu środowiska z metod nieliniowych wykorzystuje się najczęściej :

- [wytwarzanie II harmonicznej](#),
- [mieszanie częstości](#)
- [generację parametryczną](#)
- [absorpcję dwufotonową](#)
- [rozpraszanie Ramana](#)
- inne

Wytwarzanie drugiej harmonicznej

Jeżeli fala elektromagnetyczna o częstości ω pada na ośrodek, powstaje w nim wektor polaryzacji elektrycznej który dla niewielkich natężeń światła jest liniową funkcją pola:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}.$$

Jednak gdy stosuje się światło laserowe o dużym natężeniu, należy uwzględnić nieliniową zależność między polem elektrycznym a polaryzacją, którą można zapisać :

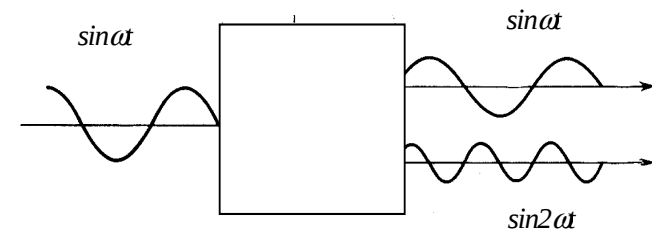
$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} (1 + \alpha_1 E + \alpha_2 E^2 + \dots)$$

Jeżeli na układ pada fala elektromagnetyczna opisana przez $E = E_0 \exp(i\omega t)$, to w przybliżeniu dla wyrazów kwadratowych polaryzacja wyrażać się będzie przez :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi [E_0 \exp(i\omega t) + \alpha_1 E_0^2 \exp(2i\omega t) + \dots].$$

Jak widać, wektor polaryzacji zawiera składową oscylacji o częstości 2ω . Ponieważ oscylujący wektor polaryzacji jest źródłem pola elektrycznego, w ośrodku powstaje fala elektromagnetyczna o częstości podwojonej. Zjawisko to nazywane jest **wytwarzaniem drugiej harmonicznej (SHG – Second Harmonic Generation)**.

Z powyższego równania wynika, że **natężenie drugiej harmonicznej jest proporcjonalne do kwadratu natężenia fali padającej**.



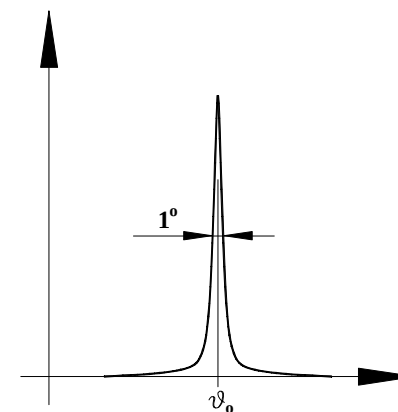
Schemat doświadczenia, w którym wytwarzana jest II harmoniczna.

W praktyce do wytwarzania wyższych harmonicznych stosuje się odpowiednie dwójłomne kryształy nieliniowe. Wydajna generacja II harmonicznej następuje w nich po starannym dobraniu kąta ustawienia osi optycznej kryształu tak, by prędkości fali I i II harmonicznej były sobie równe (**tzw. dopasowanie fazowe**).

Techniki nieliniowe są powszechnie stosowane we współczesnej optyce. Pozwalają one przetwarzać światło laserowe i uzyskiwać promieniowanie spójne o częstościach trudnych do generacji za pomocą konwencjonalnych technik laserowych.

Do często stosowanych technik należą nieliniowe **mieszanie częstości** i **generacja parametryczna**.

Zależność wydajności generacji II harmonicznej od kąta ustawienia osi optycznej kryształu.



W wyniku zmieszania częstości dwu wiązek laserowych ω_1 i ω_2 powstaje wiązka światła o częstości $\omega_1 + \omega_2$ lub $\omega_1 - \omega_2$.	W wyniku generacji parametrycznej z wiązki laserowej o częstości ω powstają wiązki światła o częstościach ω_1 i ω_2 takich, że $\omega_1 + \omega_2 = \omega$.
---	--

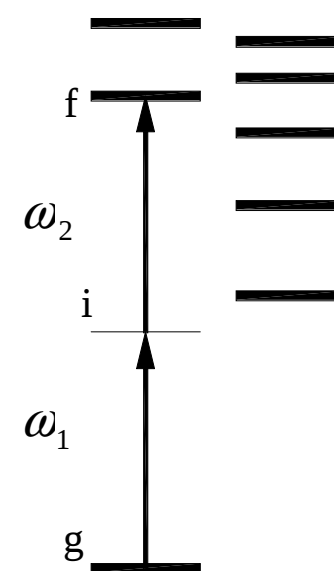
Przejścia dwufotonowe.

Zakładamy, że ośrodek oświetlają dwie wiązki laserowe, o częstości odpowiednio ω_1 i ω_2 ¹, przy czym suma energii fotonów jest równa energii przejścia między dwoma poziomami energetycznymi²:

$$\hbar(\omega_1 + \omega_2) = E_f - E_g$$

W przypadku słabych natężeń, a więc w przybliżeniu liniowym, promieniowanie przenika przez ośrodek, nie ulegając zaabsorbowaniu. **Jednak gdy natężenie fal jest duże, należy brać pod uwagę proces zwany absorpcją dwufotonową**, w wyniku którego układ w stanie wyjściowym g absorbując po jednym fotonie z każdej z wiązek laserowych znajdzie się w stanie wzbudzonym f .

W praktyce można spotkać różne rodzaje przejść dwufotonowych: **absorpcję dwufotonową, jonizację dwufotonową** i inne. **Prawdopodobieństwo procesów dwufotonowych (w ogólności wielofotonowych) jest o wiele rzędów wielkości mniejsze niż jednofotonowych.**



Absorpcja dwufotonowa.

¹ Żaden z fotonów nie jest dopasowany do przejścia między dwoma poziomami. „i” oznacza tzw. poziom wirtualny, nie odpowiadający rzeczywistemu poziomowi energetycznemu atomu lub molekule.

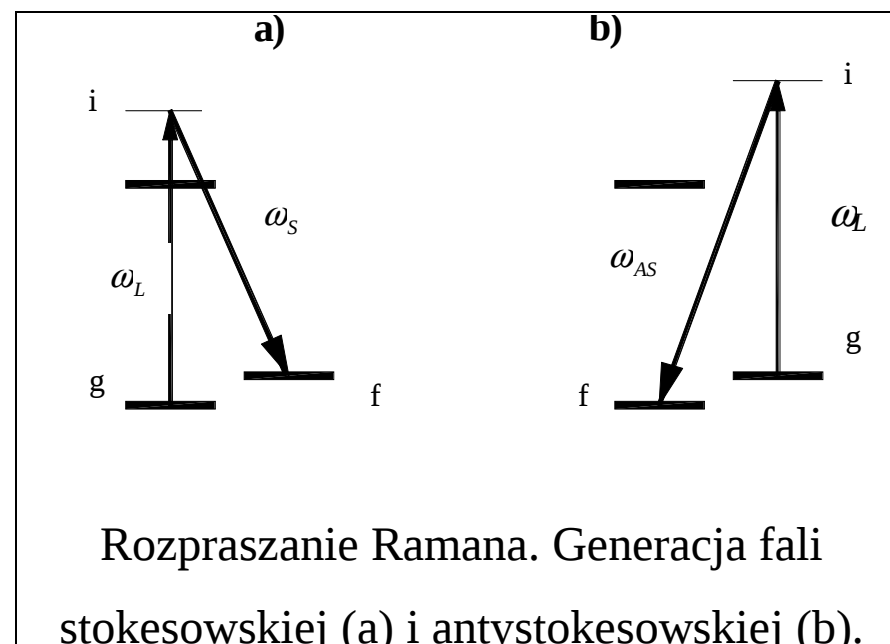
² $\hbar$ oznacza stałą Plancka podzieloną przez 2π (tzw. „h – kreślone”).

ROZPRASZANIE RAMANA.

Obok pokazano specyficzny rodzaj przejścia dwufotonowego, zwany ramanowskim rozpraszaniem światła. Jest ono inicjowane fotonami [lasera](#) o częstości ω_L ³. W wyniku rozpraszania światła na cząstkach w stanie g powstaje promieniowanie o częstości $\omega_S = \omega_L - \omega_{gf}$, gdzie $\omega_{gf} = (E_f - E_g)/\hbar$, a cząstki przechodzą do stanu f . Promieniowanie to nazywane jest **falą Stokesa** (rys. a). Gdy poziom wyjściowy g jest wzbudzony, może dojść do wytworzenia

fali antystokesowskiej, o częstości $\omega_{AS} = \omega_{gf} + \omega_L$ (rys. b). **Prawdopodobieństwo procesów ramanowskich jest o wiele rzędów wielkości mniejsze od procesów jednofotonowych.**

Zjawisko Ramana szeroko wykorzystuje się we współczesnej spektroskopii atomowej i molekularnej jak również w spektroskopii ciała stałego. **Pozwala ono np. badać przejścia między poziomami, dla których na częstości ω_{gf} promieniowanie nie oddziałuje z materią, dla których fala o tej częstości nie może się propagować przez ośrodek (na skutek silnej absorpcji lub w wyniku innych mechanizmów), lub leży w zakresie częstości fal trudnych do detekcji.**



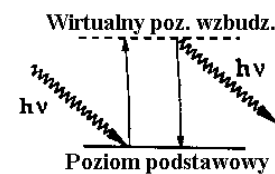
³ „i” oznacza tzw. poziom wirtualny, nie odpowiadający rzeczywistemu poziomowi energetycznemu atomu lub molekule.

PODSTAWOWE PROCESY ODDZIAŁYWANIA ŚWIATŁA Z MATERIA⁴

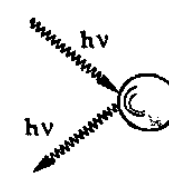
1. O **rozpraszaniu sprężystym** mówimy, gdy foton oddziałując z atomem, molekułą, cząstką itd. zmienia kierunek, zachowując energię. Rozróżnia się rozpraszanie:

- Rayleigha** - na cząstkach małych w porównaniu z długością fali;
- Mie** - na dużych obiektach;
- rezonansowe** - gdy energia fotonu jest dopasowana do różnicy energii między dwoma poziomami energetycznymi układu rozpraszającego.

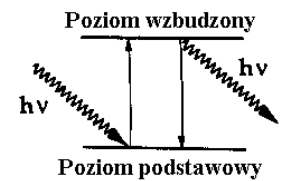
Rozpraszanie Rayleigh'a



Rozpraszanie Mie



Rozpraszanie rezonansowe



Rozpraszanie Ramana



Fluorescencja



2. **Rozpraszanie nieelastyczne (Ramana)** – rozpraszanie, w którym część energii fotonu jest tracona na energię wzbudzenia molekuly (proces stokesowski), lub gdy energia fotonu rozproszonego jest zwiększa się dzięki energii wzbudzenia molekuly (proces antystokesowski).

3. **Fluorescencja** – wzbudzony (np. w wyniku absorpcji fotonu lub zderzenia z elektronem itp.) do stanu o energii E_2 atom lub cząsteczka przechodzi do stanu o niższej energii (E_1) emitując kwant promieniowania o energii (częstości) $E = h\nu = E_2 - E_1$.

4. Absorpcja⁵: kwant promieniowania o energii (częstości) $E = h\nu = E_2 - E_1$ oddziałując z atomem (molekułą lub innym układem kwantowym) w stanie o energii E_1 zostaje pochłonięty; układ przechodzi do stanu o energii E_2 .



⁴ Na rysunku linie poziome oznaczają poziomy energetyczne. Strzałki pionowe – przejścia między poziomami energetycznymi. Linie faliste – kwanty promieniowania, h – stała Plancka

PRAWO LAMBERTA – BEERA – BOURGERA.

Zmiana natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha' I$$

gdzie:

α' – liniowy współczynnik **ekstynkcji**⁶, przy czym :

$\alpha' = bc$, gdzie c jest stężeniem obiektów

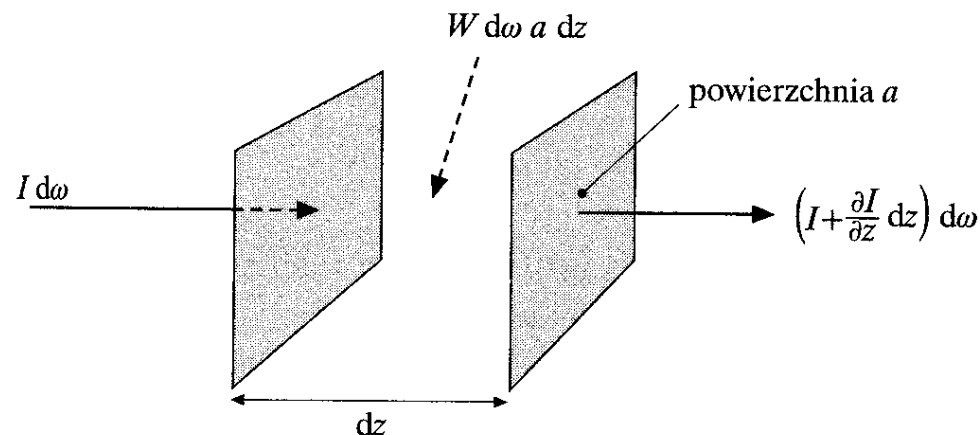
powodujących ekstynkcję, a b współczynnikiem

ekstynkcji na jednostkę stężenia nie zależnym od c

Całkując równanie różniczkowe dla przypadku absorpcji otrzymujemy **prawo Lamberta - Beera - Bourgera**:

$$I(z) = I(0)e^{-|a|z} = I(0)e^{-|bc|z}$$

Prawo Lamberta - Beera - Bourgera pozwala wyznaczyć stężenie c substancji o znanym współczynniku ekstynkcji b .



⁵ Procesy podobne – **fotojonizacja** lub **fotodysocjacja**, gdy pochłonięcie fotonu prowadzi do rozpadu atomu lub cząsteczki.

⁶ Ekstynkcja – osłabienie światła przy przechodzeniu przez materię na skutek absorpcji, rozpraszania i innych zjawisk. Jeżeli ekstynkcja jest spowodowana przez wiele zjawisk, a każde z nich charakteryzuje się współczynnikiem α_i wypadkowy współczynnik ekstynkcji ma wartość $\alpha' = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots + \alpha_i$.

**Prawidłowy opis obiektów takich jak atomy, molekuły lub kryształy
może być dokonany tylko na gruncie mechaniki kwantowej.**

ATOM WODORU.

W początkach XX wieku **Niels Bohr** **podał** tzw. planetarny model budowy atomu wodoru zawierający pewne elementy fizyki kwantowej. Zakłada on, że:

- a) elektrony poruszają się po ściśle określonych orbitach wokół jądra - protonu.
- b) moment pędu elektronu może przyjmować tylko wartości równe wielokrotności stałej Plancka:

$$\hbar = h / 2\pi = (6.62 \cdot 10^{-34} / 2\pi) J \cdot s .$$
- c) Rozwiązując równania modelu otrzymano orbity o dyskretnych promieniach spełniających warunek :

$$r_n = a_H n^2 ,$$

gdzie wielkość $a_H = 0.529171 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ jest nazywana promieniem orbity Bohra; n jest liczbą naturalną.

- d) elektrony poruszające się po orbitach mają energie: $E_n = \mathfrak{R} / n^2$, gdzie $\mathfrak{R} = 13.6 \text{ eV}$, zwana jest stałą Rydberga.

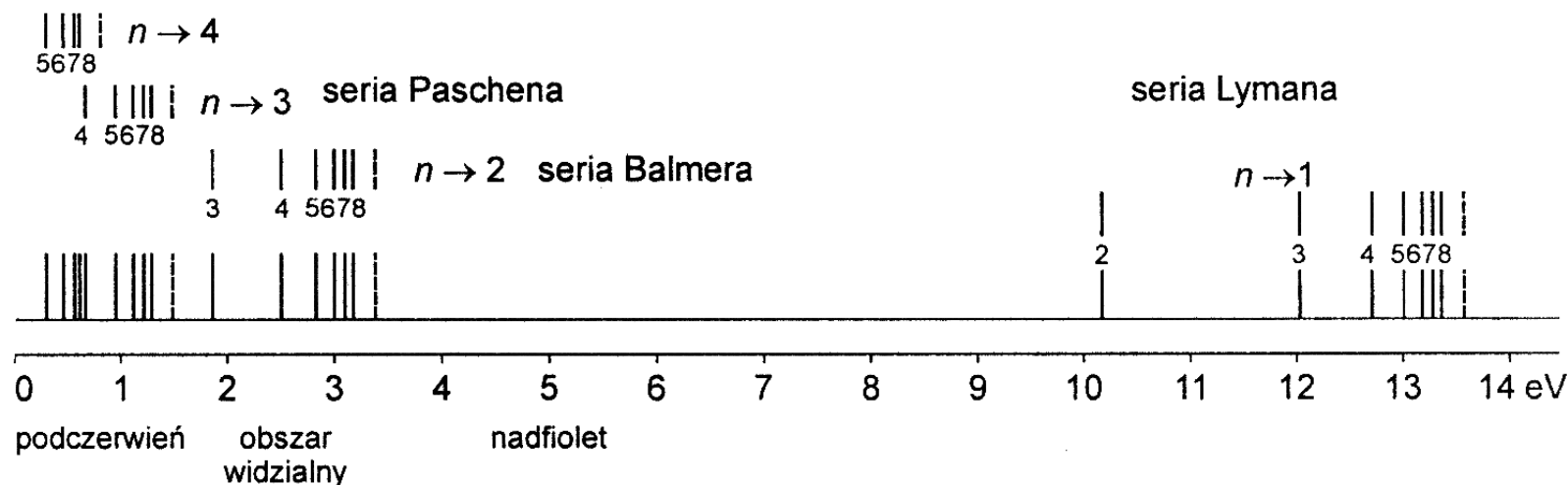
Z punktu widzenia mechaniki kwantowej założenie a) – tym samym model Bohra - są nieprawidłowe. Model ten ma dzisiaj znaczenie tylko historyczne.

Mimo to model wyjaśniał widma absorpcji i fluorescencji atomu wodoru.

Ponieważ założono, że emisja/absorpcja fotonu jest związana z przeskokiem elektronu pomiędzy dwoma orbitami określonymi liczbami n i n' , z zasady zachowania energii otrzymano że atom wodoru może emitować/absorbować promieniowanie o energiach (częstościach, długościach fal) określonych wzorem:

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = \mathfrak{R} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Potwierdzono w ten sposób wzór Rydberga znany w spektroskopii z końca XIX w. Widmo emisji/absorpcji atomu wodoru składa się z dyskretnych linii określonych tym wzorem.



Energie fotonów obserwowanych w widmie atomu wodoru. Przejścia zachodzą ze stanów oznaczonych liczbą n do stanów oznaczonych liczbami : $n'=1, 2, 3, 4...$

Prawidłowy opis atomu wodoru zakłada, że:

- jądro o masie M , w skład którego wchodzi proton o ładunku $+e$,
- oddziałuje z elektronem o masie m_e i ładunku e ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C),
- za pośrednictwem potencjału kulombowskiego :
$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} .$$

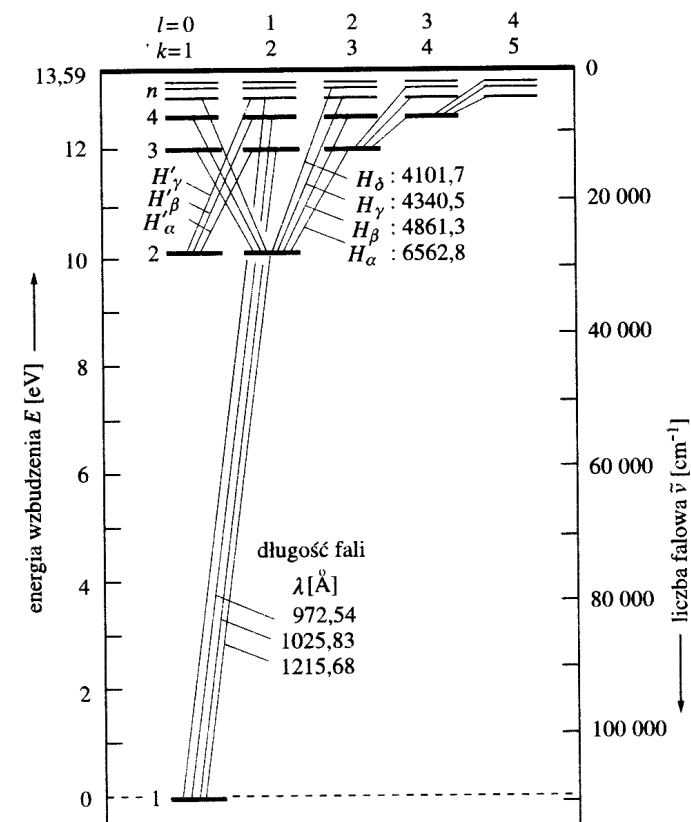
Rozwiązanie **równania Schrödingera** dla takiego przypadku i uwzględnienie poprawek na efekty relatywistyczne pozwala znaleźć:

- stany atomu opisane czterema liczbami kwantowymi : n, l, s, j ;
- odpowiadające im energie: $E_n = \mathcal{R} / n^2$;
- odpowiadające im momenty pędu;

Znajomość stanów pozwala określić rozkład ładunku elektronowego, prawa przejść między stanami kwantowymi i prawa oddziaływania atomów z promieniowaniem, zewnętrznymi polami, innymi obiektami kwantowymi

Zazwyczaj atom znajduje się w stanie podstawowym. Widma absorpcji atomu wodoru dotyczą więc przejść z poziomu o głównej liczbie kwantowej $n=1$. Absorbując odpowiednią porcję energii może się znaleźć w stanie wzbudzonym.

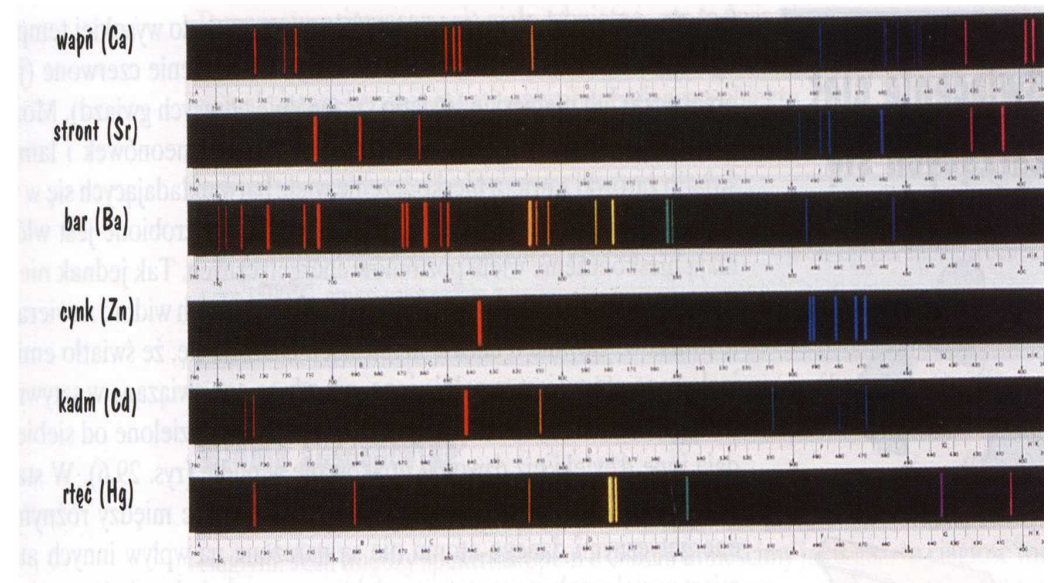
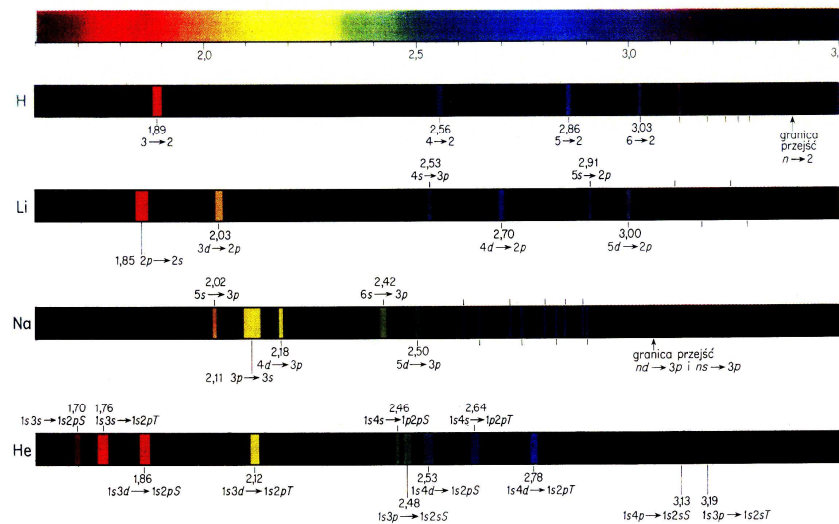
Na ogół atom wzbudzony w krótkim czasie ($10^{-6} - 10^{-9}$ s) przechodzi do stanu o niższej energii (podstawowego) emitując odpowiedni kwant promieniowania – kwant **fluorescencji**.



Energie stanów atomu wodoru dla różnych liczb kwantowych nl . Oznaczono także przejścia z udziałem promieniowania pomiędzy stanami i odpowiadające im długości fal fotonów.

ATOMY WIELOELEKTRONOWE

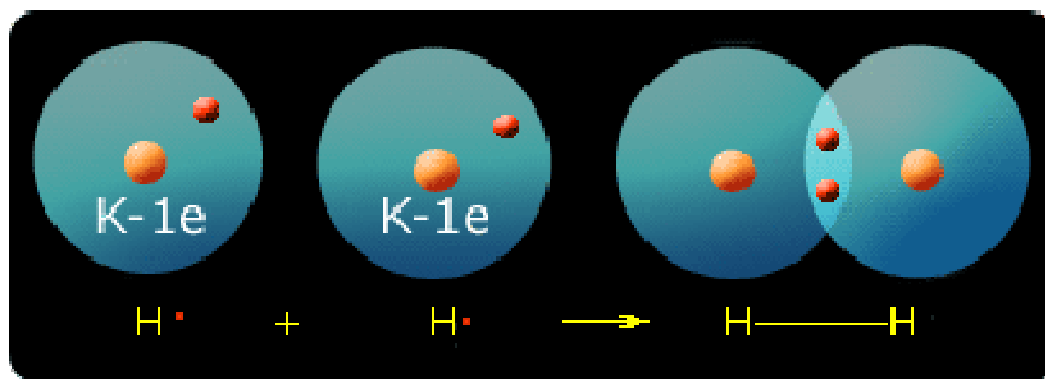
Budowa atomów wieloelektronowych jest znacznie bardziej złożona niż atomu wodoru – odpowiednio bardziej złożona jest struktura ich poziomów energetycznych i struktura ich widma.



Widma niektórych pierwiastków w obszarze widzialnym.

- Atomowe widma absorpcji i fluorescencji mają charakter liniowy;
- układ linii jest charakterystyczny dla każdego pierwiastka i może służyć do jego detekcji.

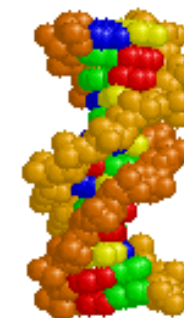
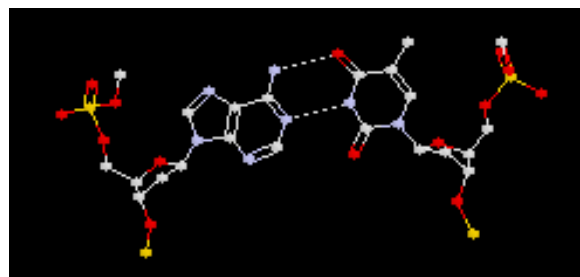
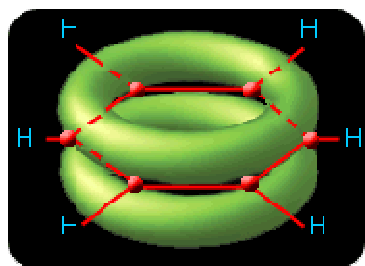
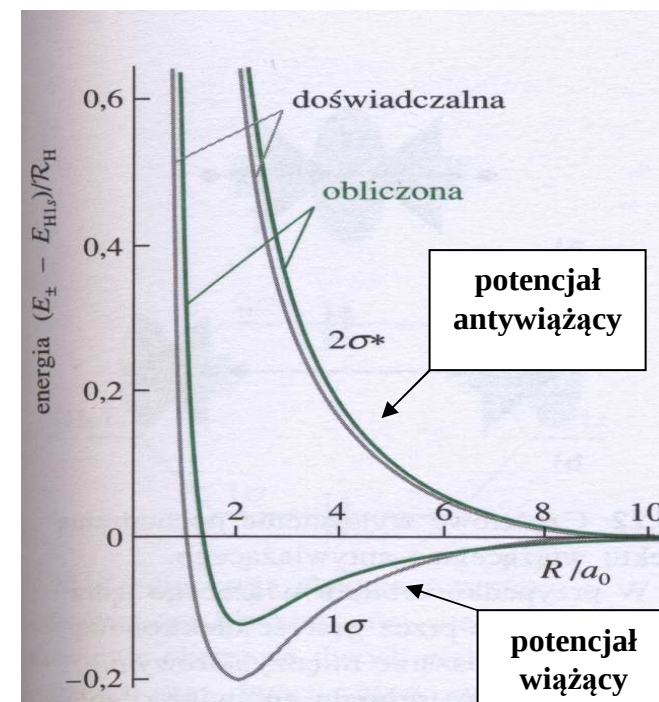
CZĄSTECZKI



Model powstawania cząsteczki H_2

Cząsteczki powstają ze **zrębów atomowych** powiązanych **elektronami**.

Cząsteczka może powstać, gdy zależność jej potencjału wiązania od odległości między zrębami (R) posiada minimum. Ciężkie, w porównaniu z elektronami, **zręby oscylują** wokół odległości minimum (a_0), mogą też **rotować** wokół środka swego ciężkości. Elektrony wiążące zręby mogą mieć różne rozkłady – czemu odpowiadają różne **stany elektronowe cząsteczek**.



Energie stanów

cząsteczek

składają się z trzech składników:

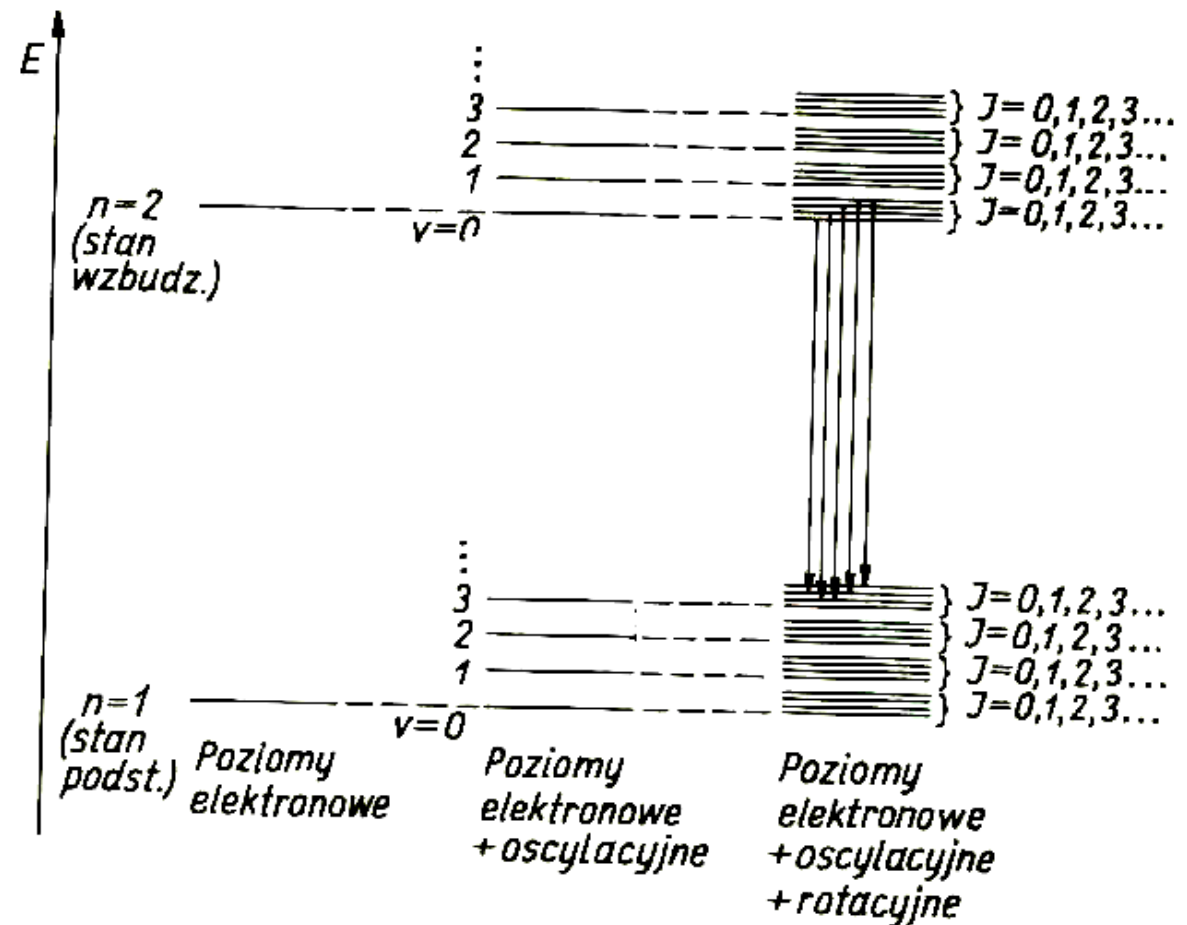
1. energii **stanów elektronowych**

– rzędu **elektronowoltów**;

2. energii **oscylacji jąder**

(**zrębów**) wchodzących w skład
cząsteczki - rzędu **dziesiątych
części elektronowolta**;

3. energii **rotacji cząsteczek** – rzędu **tysięcznych części elektronowolta**.



PRZEJŚCIA ROTACYJNE W CZĄSTECZKACH

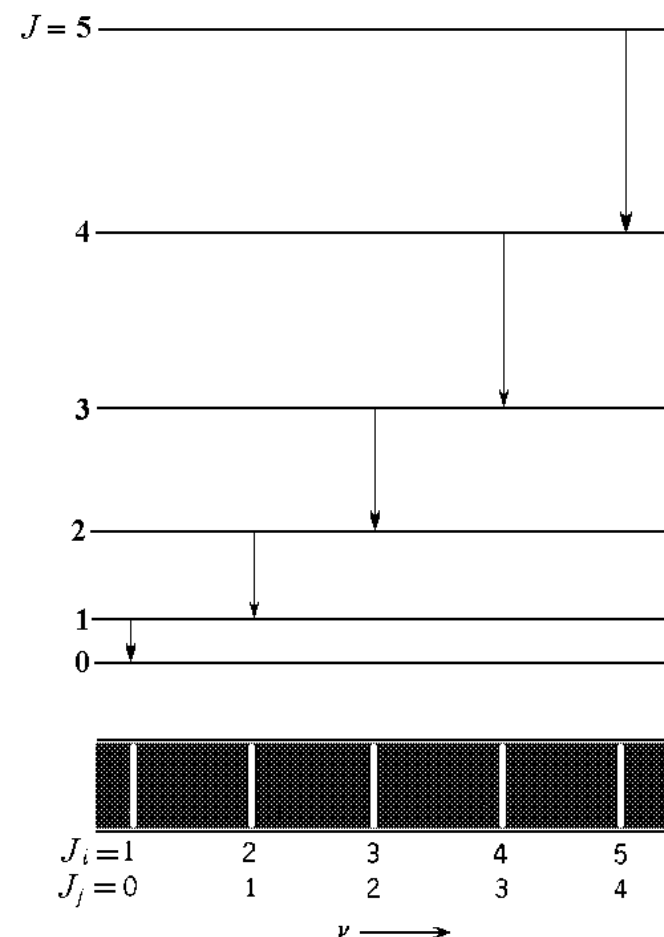
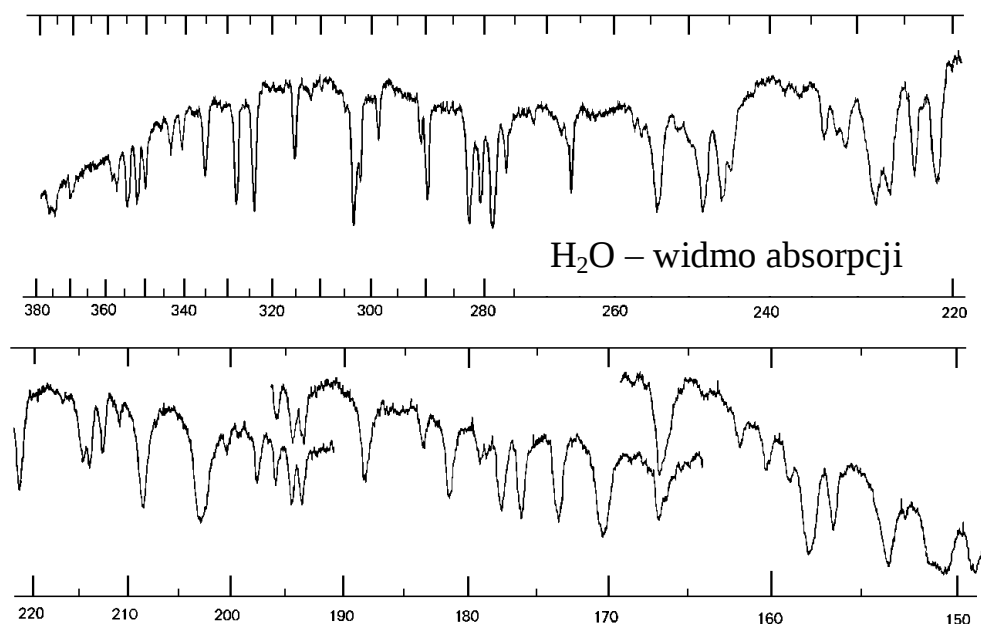
Energie poziomów rotacyjnych cząsteczek o symetrii sferycznej (jak CH_4) lub o symetrii liniowej (CO_2 , HCl) w ramach jednego pasma i jednego poziomu oscylacyjnego są opisane wzorem :

$$E_J = \frac{L^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I},$$

gdzie : I – moment bezwładności molekuly, J – liczba kwantowa ($J = 0, 1, 2, \dots$) określająca wartość moment pędu molekuly $L^2 = J(J+1)\hbar^2$.

Reguły wyboru określają, że przy przejściach z udziałem promieniowania liczba J może się zmieniać : $\Delta J = \pm 1$.

Przejściom między rotacyjnymi poziomami energetycznymi odpowiadają równo odległe linie widmowe leżące w dalekiej podczerwieni (kilka – kilkadziesiąt mikronów).



Bardziej skomplikowane są widma rotacyjne cząstek asymetrycznych o bardziej złożonych momentach bezwładności.

PRZEJŚCIA OSCYLACYJNO – ROTACYJNE W CZĄSTECZKACH

Energia poziomów oscylacyjno – rotacyjnych :

$$E_{\nu, J} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + hcBJ(J + 1)$$

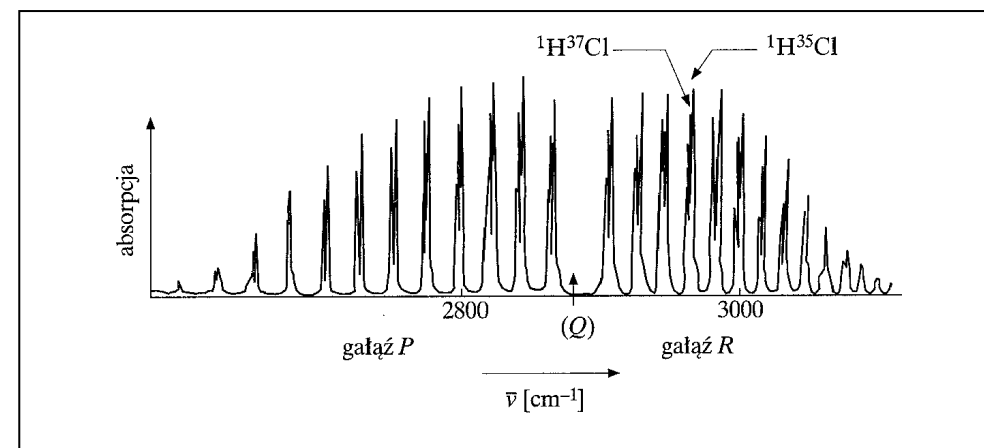
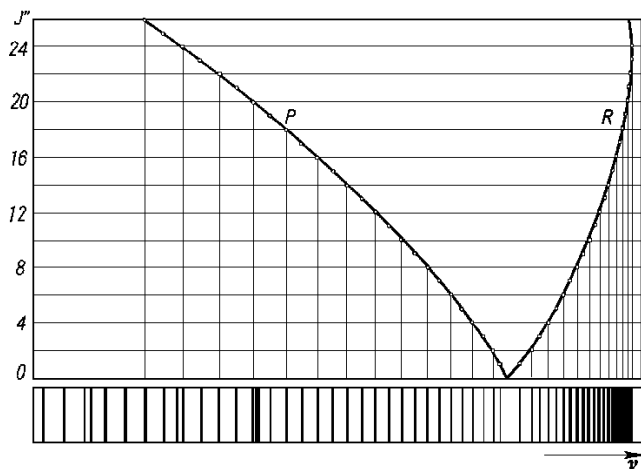
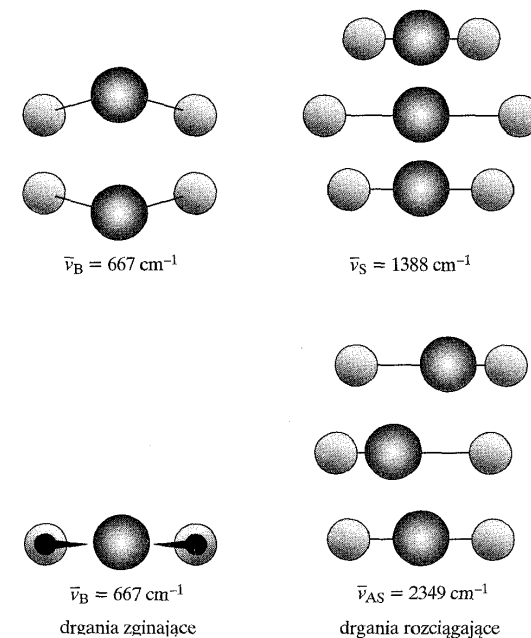
gdzie liczba $\nu = 0, 1, 2, \dots$ opisuje energię oscylacji, a $J = 1, 2, \dots$ – liczba opisująca energię rotacyjną cząsteczki

Reguły wyboru przy przejściach między tymi poziomami:

$$\Delta \nu = \pm 1 \quad \text{i} \quad \Delta J = \pm 1$$

W widmie przejść między tymi poziomami (odpowiadające absorpcji /emisji w bliskiej podczerwieni) powstają więc dwie gałęzie: P (dla $\Delta J = -1$) i R ($\Delta J = 1$).

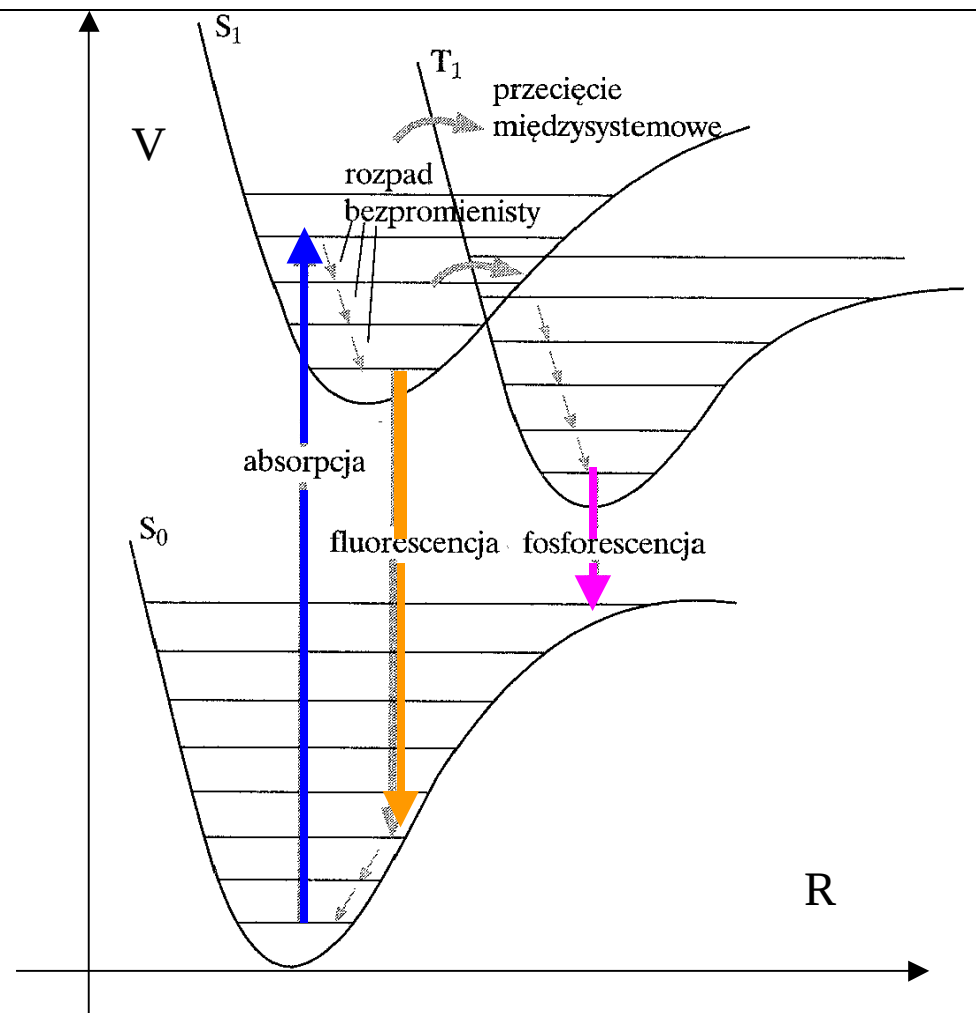
Przykłady oscylacji jąder w cząstkach



Przejścia elektronowo- oscylacyjno – rotacyjne leżą w świetle widzialnym i UV.

Wzbudzenie cząsteczki odpowiada przejściu z dna stanu podstawowego (S_0) do pewnego poziomu oscylacyjno – rotacyjnego stanu wzbudzonego (S_1). Zazwyczaj (szczególnie w gęstych ośrodkach) po wzbudzeniu, w krótkim czasie ($\sim 10^{-14}$ s) następuje bezpromienista relaksacja do dna stanu wzbudzonego, skąd może zająć **fluorescencja**: promieniste przejście kwantowe do jednego z podpoziomów stanu podstawowego. Typowy czas rozpadu stanu wzbudzonego ze względu na fluorescencję wynosi $10^{-8} - 10^{-9}$ s. Może także nastąpić (w czasie około 10^{-7} s) zmiana symetrii wzbudzonego stanu elektronowego do T_1 wyniku przecięcia międzysystemowego. Prawdopodobieństwo przejścia promienistego ze stanu T_1 do stanu S_0 jest niewielkie (typowy czas rozpadu – około 10^{-4} s). Takie świecenie cząsteczki nazywane jest **fosforescencją**.

Zgodnie z **zasadą Francka - Condon** przejścia optyczne między stanami elektronowymi są na tyle szybkie, że wzajemne położenie jąder tworzących cząsteczkę nie zmieniają się.

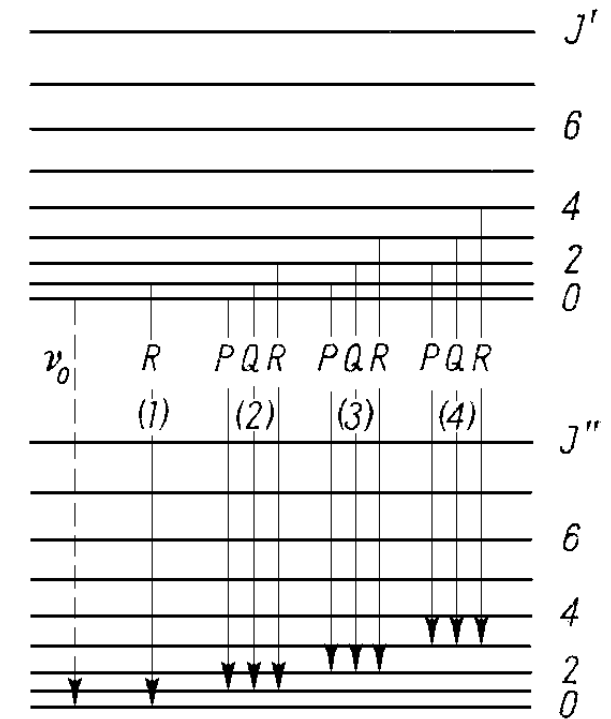
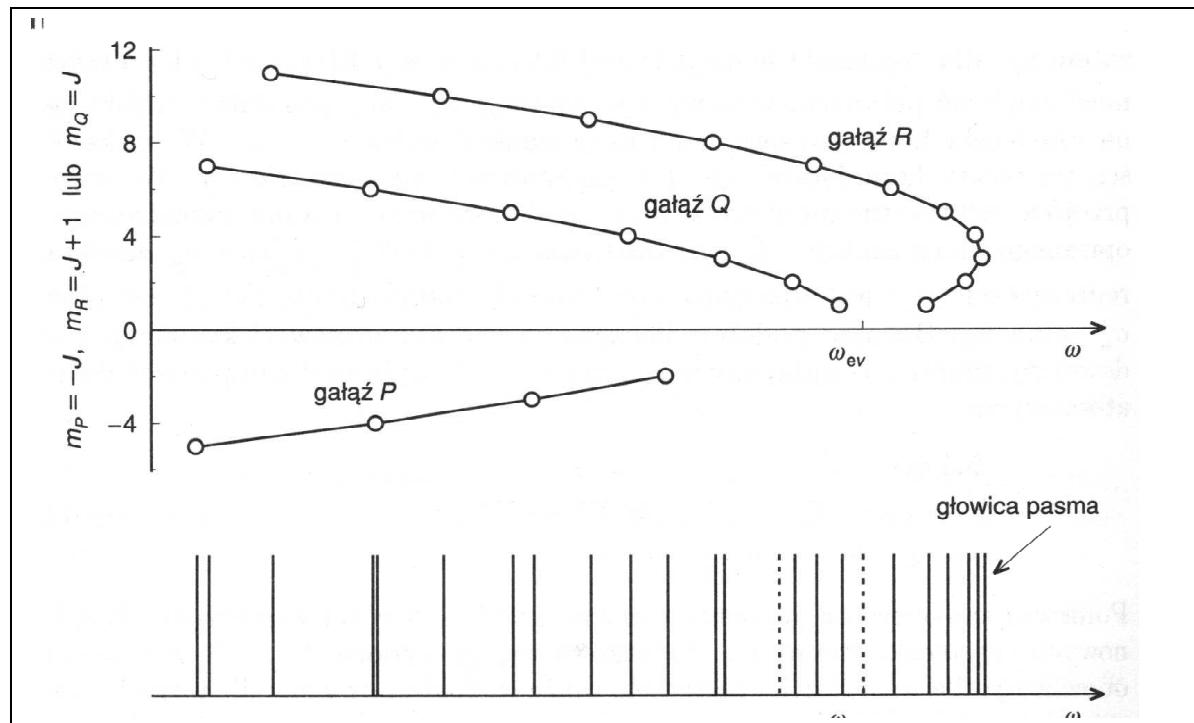


Potencjały wiążące cząsteczkę w funkcji odległości R między jej jądrami dla różnych stanów kwantowych. Linie poziome oznaczają kwantowe stany oscylacyjne.

Dla przejść elektronowo- oscylacyjno – rotacyjnych

w przeciwieństwie do przejść oscylacyjno – rotacyjnych, nie obowiązuje zasada ograniczająca zmianę liczby opisującej stany oscylacyjne poziomu wyjściowego i końcowego – czyli $\Delta\nu$ może przyjąć dowolną wartość.

Natomiast zmiana liczby opisującej stany rotacyjne może przyjąć wartości $\Delta J = 0, \pm 1$, z wyłączeniem przejścia $0 - 0$. W widmach elektronowo – oscylacyjno – rotacyjnych pojawiają się trzy gałęzie linii, zwane: R ($\Delta J = -1$), P ($\Delta J = +1$) i Q ($\Delta J = 0$). Pojawiają się główce pasm.



Powstawanie gałęzi R, P i Q w przejściach między poziomami oscylacyjno – rotacyjnymi różnych stanów elektronowych molekuly

TYPOWE WIDMA ABSORPCYJNE I FLUORESCENCYJNE

Widmo absorpcji i widmo fluorescencji molekuł mają charakter pasmowy.

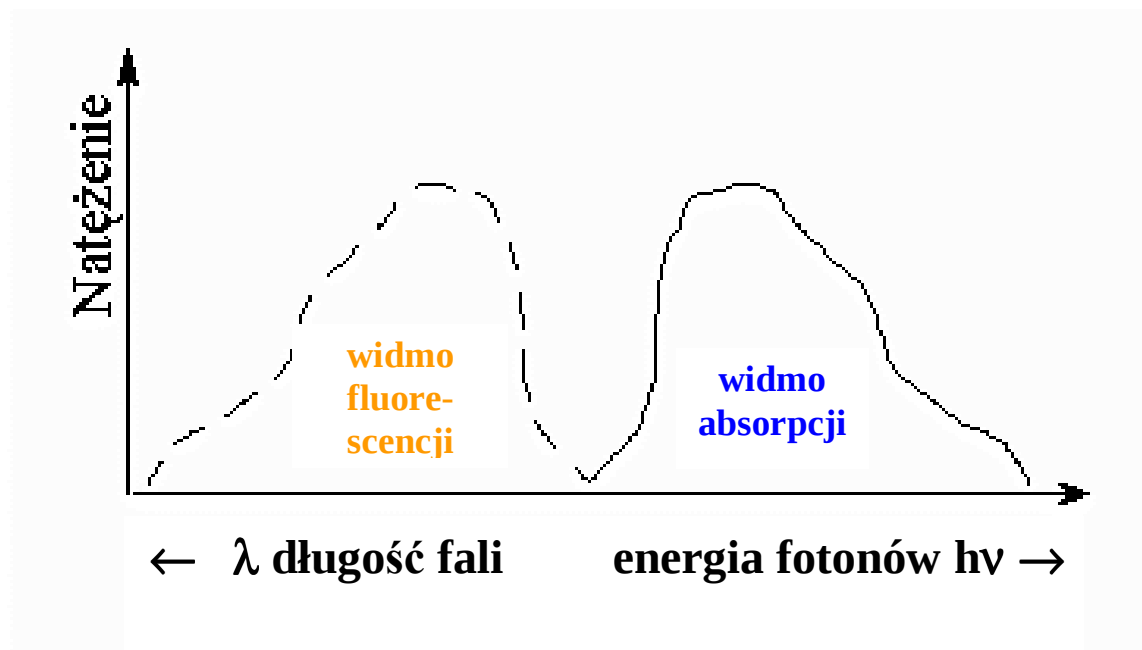
Energia poziomów elektronowo - oscylacyjno – rotacyjnych :

$$E = E_E + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + hcBJ(J + 1)$$

Odległości między poziomami rotacyjnymi oraz między poziomami oscylacyjnymi są niewielkie w porównaniu z energiami

elektronowymi E_E . Przy przejściach między stanami elektronowymi powstają grupy linii zwane pasmami. W molekułach złożonych, oddziałujących dodatkowo z gęstymi gazami lub rozpuszczalnikami, pasma mają charakter niemal ciągły.

Widmo wzbudzenia cząsteczek jest na ogół położone w falach krótszych niż widmo ich fluorescencji.



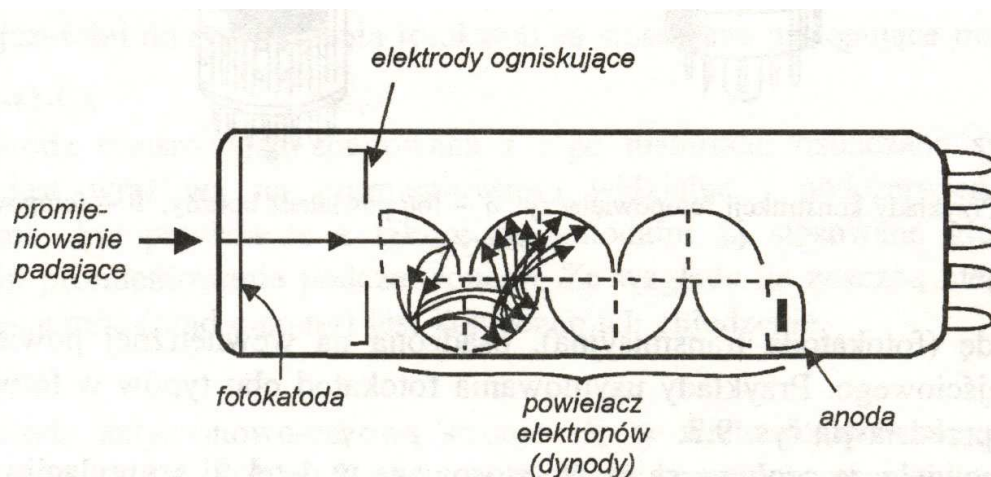
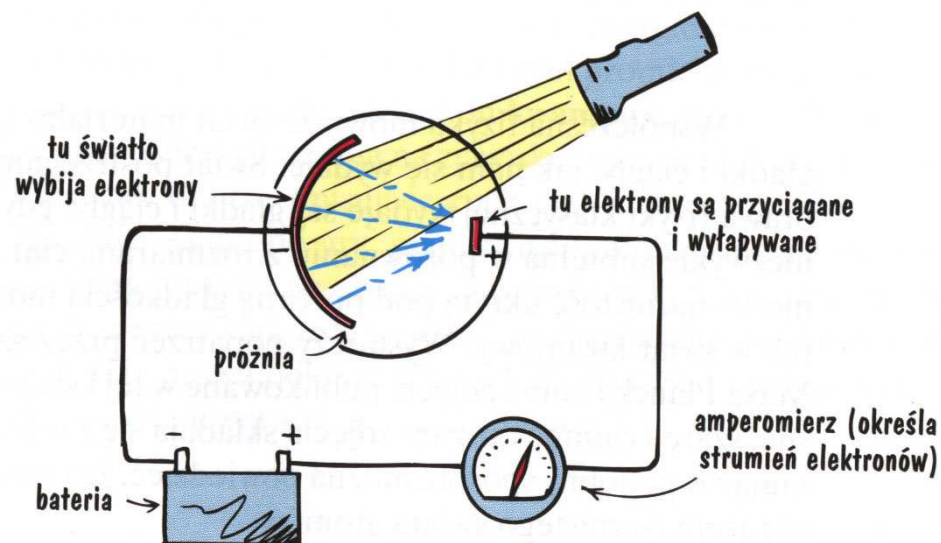
FOTODETEKTORY

Najstarszym detektorem światła jest oko oraz klisza fotograficzna.

W I połowie XX w. zaczęto używać **fotokomórek**, w których wykorzystuje się zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne. Zjawisko to ma charakter kwantowy. Elektrony są wybijane z fotokatody przez kwanty światła, o ile energia tych kwantów jest większa od pracy wyjścia elektronów: $h\nu > W$

Umieszczając w bańce fotokomórki powielacz elektronów zbudowano **fotopowielacz**. Jest to do dziś najczulszy detektor światła.

Zakres spektralny fotokatod – od ultrafioletu do $1.8\ \mu\text{m}$.



Do detekcji fotoelektrycznej wykorzystuje się także detektory termiczne: **termopary**, **detektory Golaya** itp.

Do detekcji światła wykorzystuje się również zjawisko fotoelektryczne wewnętrzne. Polega ono na wytwarzaniu w półprzewodnikach przez kwanty światła nośników prądu (par elektron dziura).

Wykorzystuje się to w **fotorezystorach** (zakres spektralny od UV do $25\text{ }\mu\text{m}$).

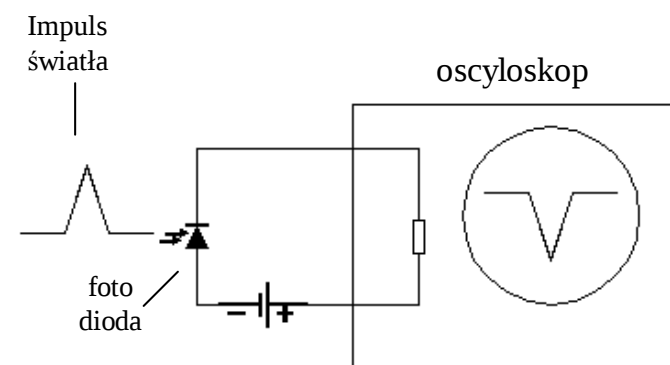
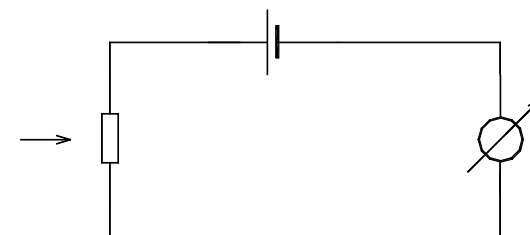
W celu redukcji szumów fotodetektory pracujące w dalekiej podczerwieni schładza się, niektóre do temperatury ciekłego azotu.

Do fotodetekcji można wykorzystać także zjawisko wytwarzanie par elektron dziura w złączu półprzewodnikowym pn (w diodzie półprzewodnikowej).

W **fotodiodach** daje ono możliwość czulej i szybkiej (z rozdzielczością do 10^{-11} s) detekcji.

Niespolaryzowane oświetlone złącza pn mogą stać się źródłem prądu elektrycznego. Mogą być wykorzystywane zarówno jako detektory jak i źródła energii elektrycznej (**fotoogniwa**).

Fotorezystor



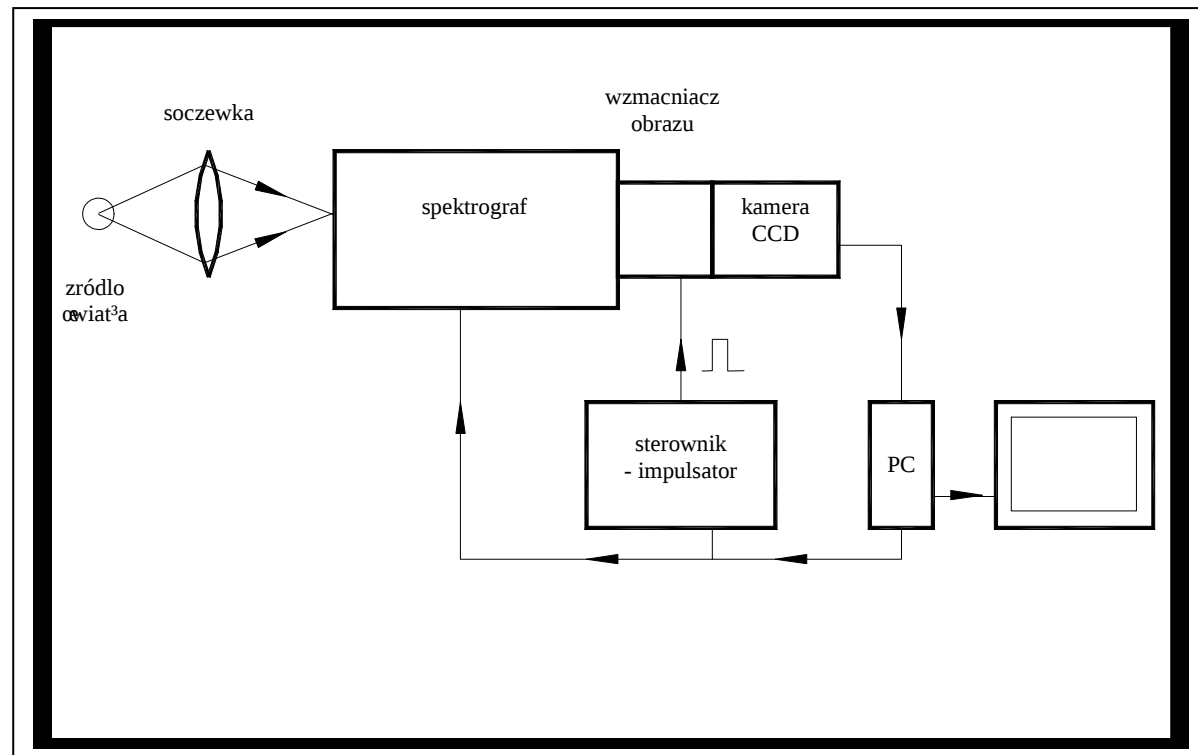
Specjalne fotodiody pracujące pod wysokim napięciem – fotodiody lawinowe – charakteryzują się czułością jednofotonową, gdyż mechanizm kreacji nośników za pomocą światła jest wspomagany przez powielanie ich dzięki przyspieszaniu w silnym polu elektrycznym.

Fotodetekcję można również przeprowadzać za pomocą **fototranzystorów**, charakteryzujących się dobrą czułością.

Macierze fotodetektorów są wykorzystywane jako **kamery**.

Do najpowszechniej używanych należą **kamery CCD**.

Kamery CCD ze wzmacniaczami obrazu należą do najczulszych detektorów światła i charakteryzują się nanosekundową rozdzielczością czasową.



PRZYRZĄDY SPEKTRALNE.

Monochromator służy głównie do wytworzenia światła o wąskim widmie spektralnym, czyli **światła monochromatycznego**.

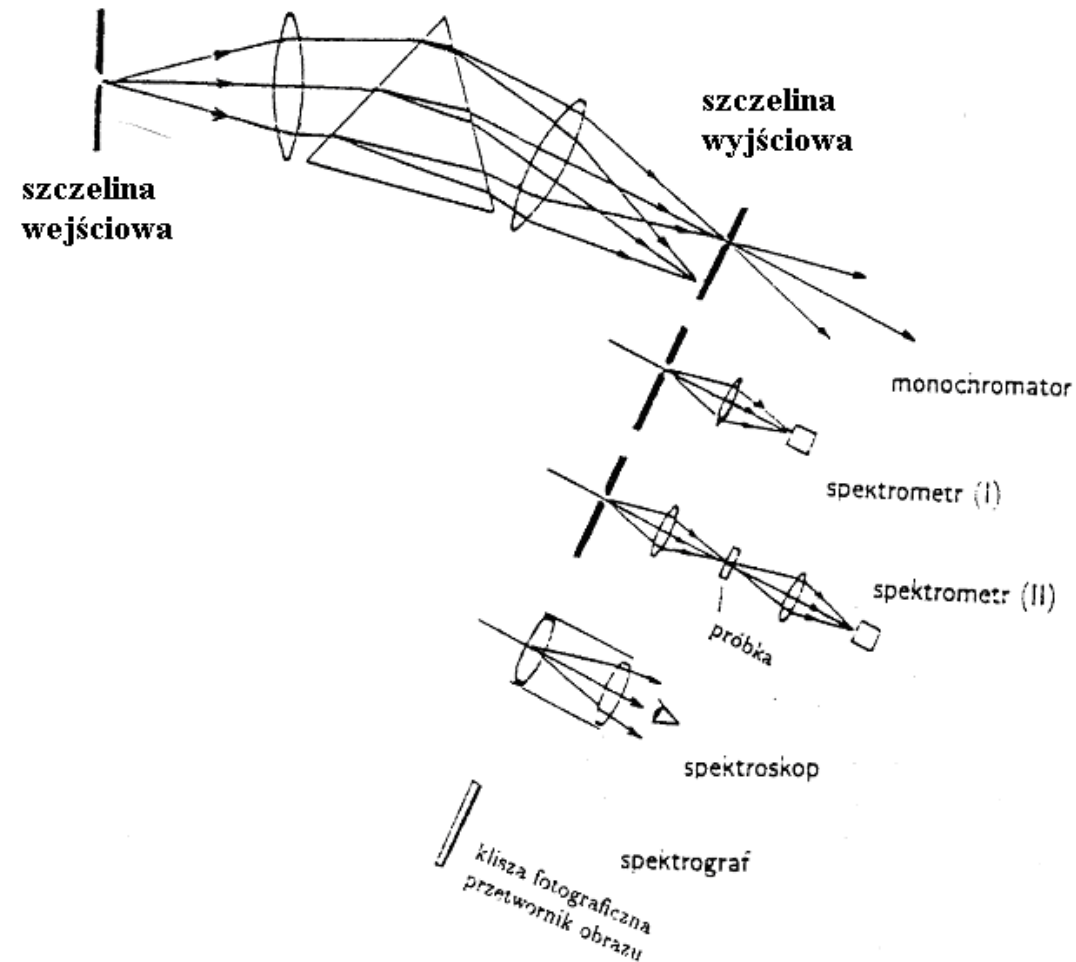
Wykalibrowanych monochromatorów z detektorami **(spektrometrów)** używa się głównie do rejestracji natężenia promieniowania i pomiaru długości jego fali.

Spektroskopy stosowane bywają do demonstracji i wizualnej oceny widma.

Spektrograf służy do rejestracji widma promieniowania za pomocą kamery elektronicznej ([CCD](#))– dawniej fotograficznej

Wyspecjalizowane, skomputeryzowane spektrografy wyposażone w **kamery ze wzmacniaczami obrazu** służące do wielokanałowej analizy widm noszą nazwę **OMA - Optical Multichannel Analyzer**.

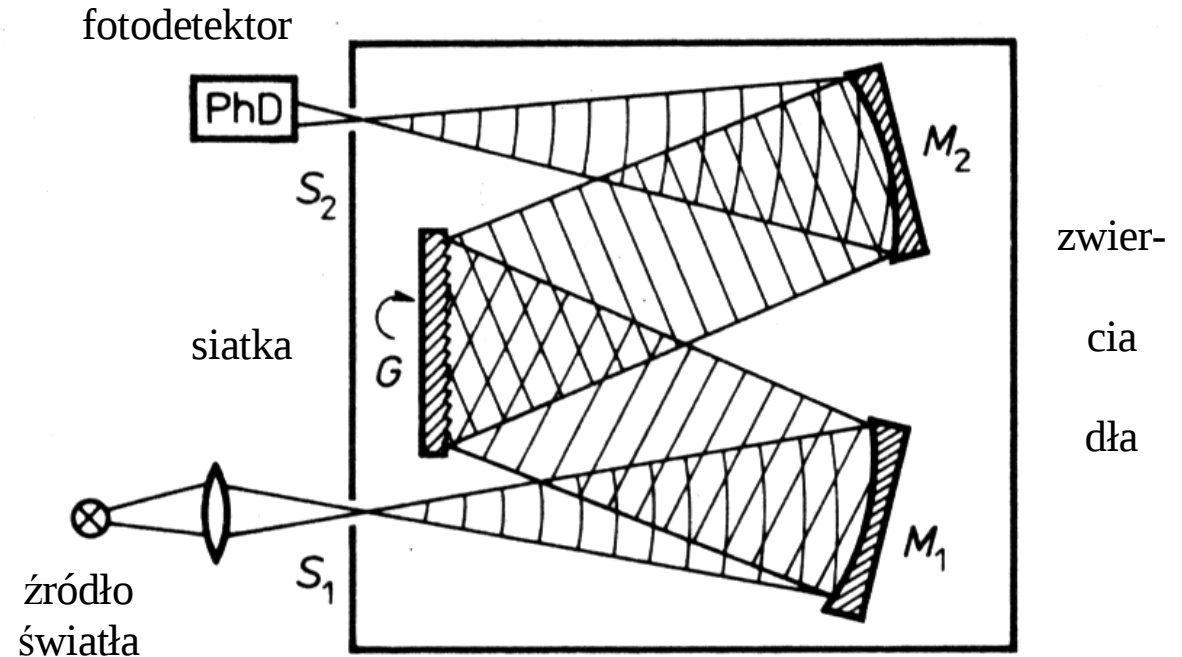
Pozwalają one np. na rejestrację widm w funkcji czasu z rozdzielczością nanosekundową .



PRZYRZĄDY SPEKTRALNE mogą być pryzmatyczne lub siatkowe.

Przykład spektrometru siatkowego →

Analizowane światło ze źródła jest ogniskowane na szczelinie S_1 . Układ dwóch zwierciadeł wklęsłych M_1 i M_2 (lub soczewek) służy do odwzorowania obrazu tej szczeliny w płaszczyźnie S_2 . Siatka G rozszczepia światło tak, że w płaszczyźnie S_2 powstają obrazy szczelin odpowiadające kolejnym długościom fali. Za pomocą szczeliny S_2 można wybrać światło o określonej długości fali. Zmiana długości fali odbywa się przez obrót siatki.



Przyrządy siatkowe zazwyczaj mają znacznie większą rozdzielczość spektralną niż pryzmatyczne.

Jeszcze większą rozdzielczość oferują interferometry.

DYSPERSJA WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA – zależność współczynnika załamania od długości fali

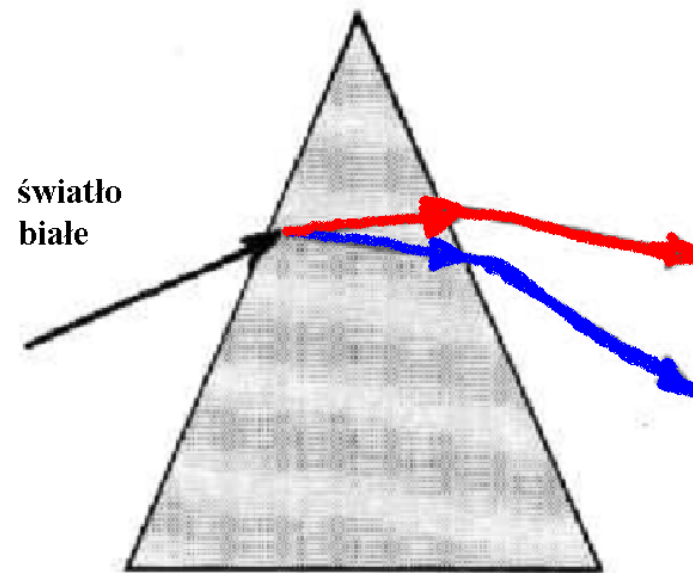
Dla materiałów optycznych – im krótsza fala (większa częstość) –

- tym większy współczynnik załamania.

Pryzmat rozszczepiający:

Dzięki dyspersji współczynnika załamania w pryzmacie promień niebieski ulega silniejszemu odchyleniu niż promień czerwony.

Pryzmaty tego rodzaju używane są w urządzeniach spektralnych.



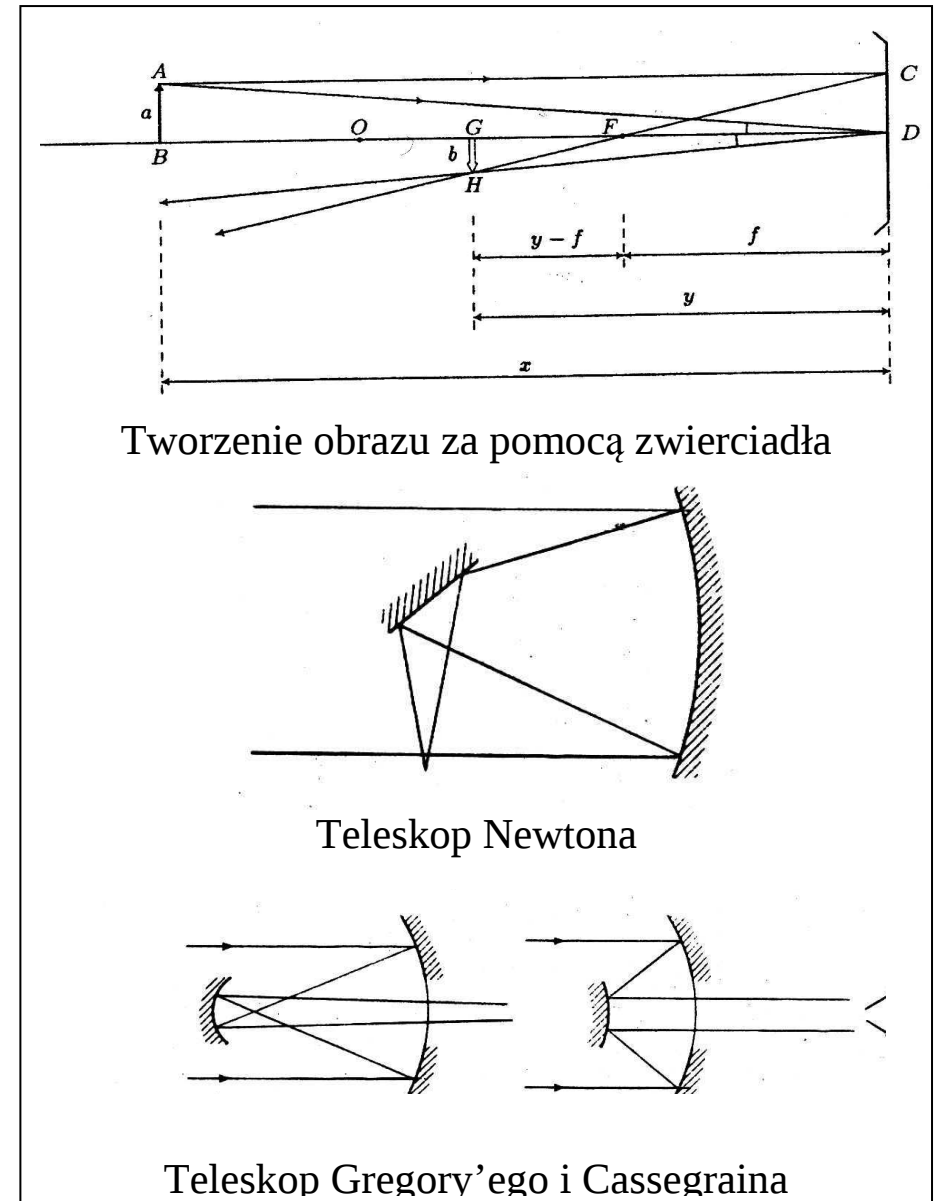
ZWIERCIADŁA WKŁĘSŁE.

Najczęściej stosuje się wklęsłe zwierciadło kuliste. Jest ono wycinkiem sfery o promieniu r . Wiązka promieni równoległych do osi (osi optycznej) odbita od zwierciadła w przybliżeniu⁷ skupia się w punkcie F zwanym **ogniskiem zwierciadła**. Jest ono odległe od zwierciadła o $f = r/2$. Równanie zwierciadła :

$$\frac{1}{x} + \frac{1}{y} = \frac{1}{f}$$

- x – odległość przedmiotu od zwierciadła;
- y – odległość obrazu;
- f – ogniskowa zwierciadła.

Precyzyjne zwierciadła mają **kształt paraboloidy obrotowej**. Są często wykorzystywane do budowy **teleskopów**.



Tworzenie obrazu za pomocą zwierciadła

Teleskop Newtona

Teleskop Gregory'ego i Cassegraina

⁷ Przybliżenie to dotyczy tylko promieni przyosiowych, a więc wiązki światła o szerokości niewielkiej w porównaniu z promieniem sfery.

SOCZEWKI

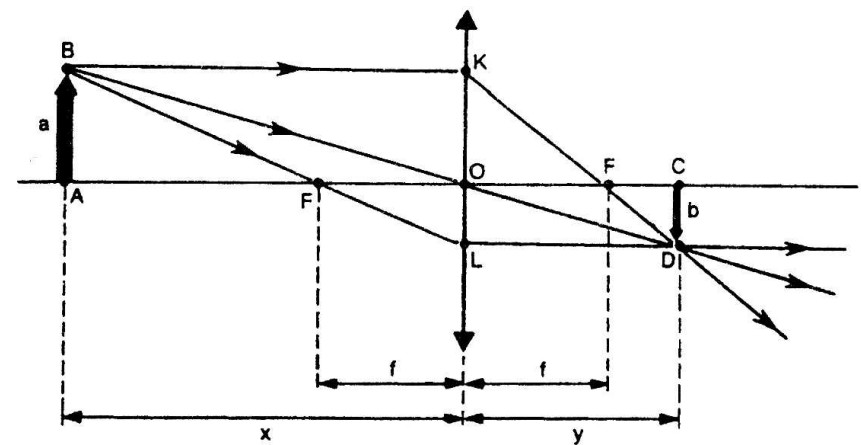
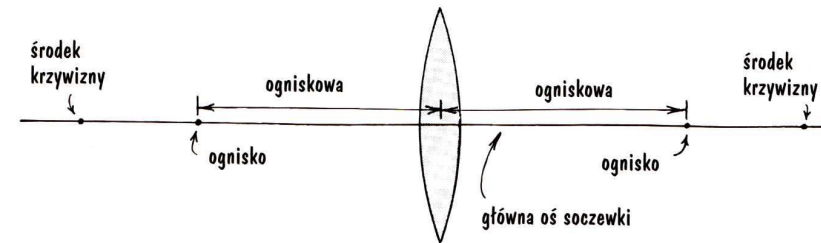
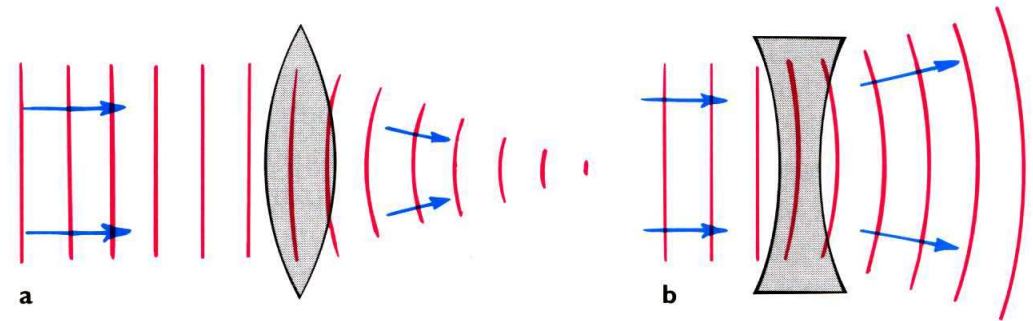
skupiająca (a) i rozpraszająca (b)

WZÓR SOCZEWKOWY

$$\frac{1}{x} + \frac{1}{y} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{1}{f}$$

gdzie:

- x – odległość przedmiotu od soczewki;
- y – odległość obrazu od soczewki;
- R_1 i R_2 – promienie krzywizny powierzchni;
- n – współczynnik załamania materiału
- f – ogniskowa soczewki:
 - dodatnia dla skupiającej;
 - ujemna dla rozpraszającej.

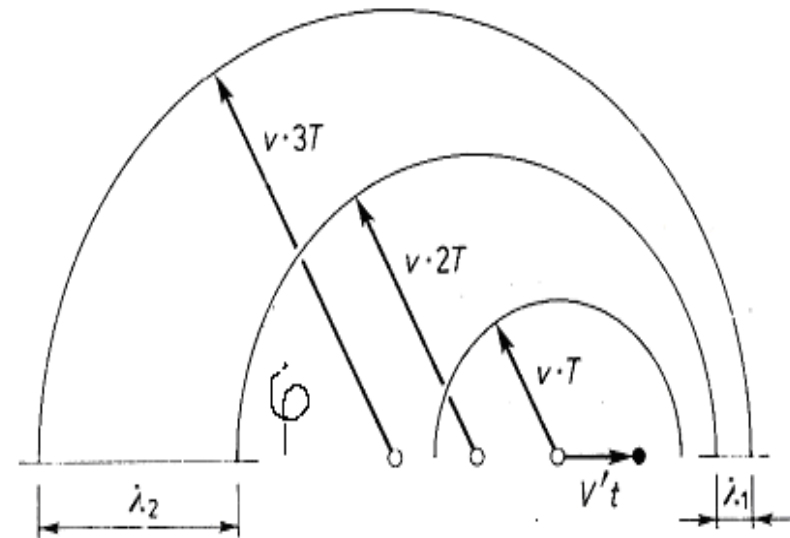


EFEKT DOPPLERA

Fala emitowana (rozpraszana) przez obiekt poruszający się z prędkością V ma częstość przesuniętą w stosunku do fali emitowanej/rozpraszanej (o częstości ν_0), gdy obiekt pozostaje w spoczynku o:

$$\Delta\nu = \frac{V}{c} \nu_0 \cos \varphi.$$

φ jest kątem między kierunkiem obserwacji a kierunkiem ruchu obiektu.



Fluorescencja plazmy wzbudzonej laserem -

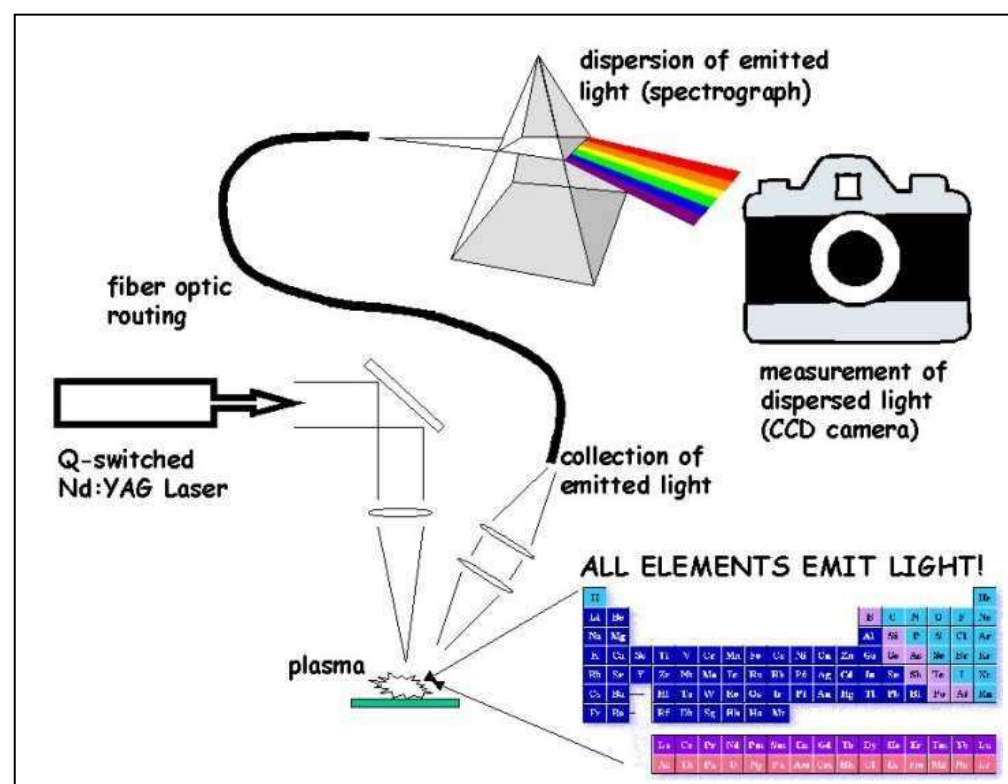
LIBS (Laser Induced breakdown Spectroscopy)

LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy)

Stosowana do badania ciał stałych, rzadziej cieczy

1. Laser impulsowy o dużej energii impulsu napromieniowuje próbkę,
2. odparowując i jonizując niewielką ilość jej materiału (wytwarzając plazmę).
3. zachodzi atomizacja części materiału próbki i jego rozkład na prostsze molekuły (rodniki)
4. składniki te pobudzone w plazmie fluoryzuja
5. fluorescencja plazmy jest wychwytywana przez układ optyczny
6. dokonywana jest analiza spektralna fluorescencji
7. kamera rejestruje widmo fluorescencji.

Analiza widma pozwala określić składniki próbki



Spektroskopia w plazmie

1. Plazma jest wytwarzana w gazie nośnym (szlachetnym) za pomocą:
 - a) wyładowania w polu prądu stałego
 - b) w polu wysokiej częstotliwości
 - c) w płomieniu
 - d) w łuku elektrycznym
 - e) przy różnych ciśnieniach..... itd
2. Do gazu nośnego przepływającego przez generator plazmy dodawany jest badany gaz lub próbka pary badanego roztworu
3. W plazmie wskutek zderzeń z elektronami następuje fragmentacja składników i ich częściowa atomizacja
4. pobudzone składniki fluoryzują, fluorescencja jest wychwytywana przez układ optyczny
5. pojawiają się też linie absorpcyjne komponentów
6. dokonywana jest analiza widma fluorescencji/absorpcji, która pozwala określić, jakie składniki występują w plazmie.
7. Spektroskopia optyczna jest często wspomagana spektrometrią mas.

KONIEC

skorowidz

	str
absorpcja	58
atom wodoru	76
atom wodoru - model Bohra	74
atomy wieloelektronowe - widma	77
całkowite wewnętrzne odbicie	47, 48
CRDS	22
cząsteczki	78
depolaryzacja światła lidarowego	10
detektory światłowodowe	26
DIAL	27
DOAS	20
dualizm korpuskularno - falowy	43
dyfrakcja	53
dyspersja	89
efekt Dopplera	92
emisja spontaniczna	58
emisja wymuszona	59
fala elektromagnetyczna	44
fala evanescentna	48
fala świetlna	41
fotodetektory	84

fotodioda	85
foton	42
fotopowielacz	84
fototranzystor	86
generacja parametryczna	69
II harmoniczna	68
interferencja	51
kamery CCD	86
kwant	42
laser	61
lidar	4
lidar - odległościomierz (rangefinder)	11
lidar dopplerowski	39
lidar fluorescencyjny	33
lidar mikroimpulsowy	12
lidar ramanowski	36
lidar wieloczęstościowy	13
mieszanie częstości	69
monochromator	87
optyka nieliniowa	67
polaryzacja	49
prawa załamania	45
prawo Lamberta - Beera	73
prawo odbicia	45
prawo Snella	45

prędkość światła	42, 44
pryzmat "dach"	47
pryzmat rozszczepiający	89
przejścia rotacyjne	79
przejścia dwufotonowe	70
przejścia elektronowo - oscylacyjno - rotacyjne	81
przejścia oscylacyjno - rotacyjne	80
rozkłady rozmiarów cząstek	15
rozpraszanie Mie	50
rozpraszanie Ramana	71
rozpraszanie Rayleigha	50
rozpraszanie sprężyste	72
równanie lidarowe	6
siatka dyfrakcyjna	56
soczewka	91
spektrofluorymetr	32
spektrofotometr	17
spektrograf	87
spektrometr	87
spektroskop	87
spektroskopia wieloprzejsciowa	21
sygnał lidarowy	4
światłowód	47
teleskop	90
widma atomu wodoru	75
współczynnik załamania	46
zasada Francka - Condon	81

zasada Huygensa	54
zwierciadło wklęsłe	90