

Laserem indukovaná fluorescenční spektrometrie s časovým rozlišením

P. Urban
Gymnázium Nad Štolou, Praha
patrik.urb@gmail.com

Abstrakt:

Zabývali jsme se měřením specifického spektrálního záření směsi sloučenin uranu, vybuzených laserovým paprskem. Pomocí dvou různých metod jsme zjišťovali zastoupení jednotlivých složek.

1 Úvod

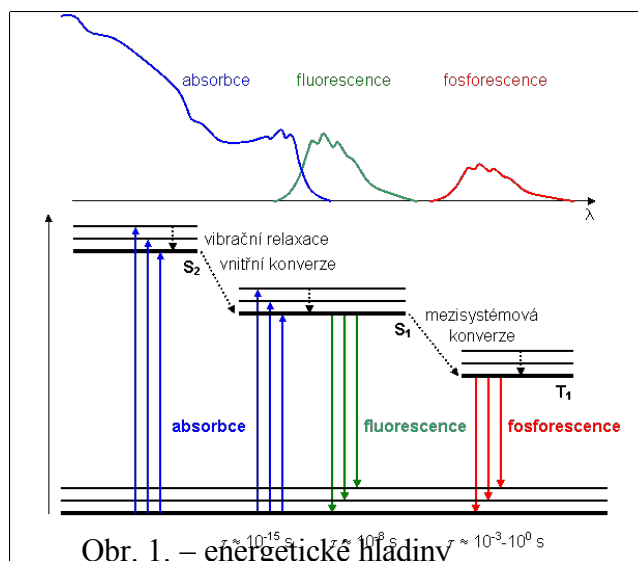
Fluorescenční spektrometrie je založena na detekci spekter záření látky, která je excitována na vyšší energetickou hladinu a při zpětné deexcitaci ztrácí získanou energii v podobě záření-fluorescence. Excitace sloučenin uranu byla navozena laserovým pulsem, fluorescenční záření pak bylo zachytávanou ICCD kamerou. ICCD kamera nám umožňovala softwarově nastavit zpoždění mezi průchodem laserového paprsku vzorkem a zaznamenáním záření. Tímto způsobem jsme se tedy vyhnuli detekci rozptýleného paprsku laseru a záření, které jsme dále zpracovávali bylo pouze fluorescenčního původu. Měření spektra a jeho intenzity v závislosti na čase umožňuje při zpracovávání výsledků určit, kolik složek v roztoku fluoreskuje a jaké konkrétní látky to jsou. Díky tomu je poté možné určovat, jak jsou jednotlivé složky ve vzorku zastoupeny, což je důležitá informace například pro chemiky.

2 Fluorescence

Fluorescence je jev, při kterém se uvolňuje charakteristické záření v průběhu deexcitace elektronů vybuzených do vyšších hladin. K vybuzení elektronů je potřeba dodat excitační energii. Tato energie se různí, podle toho, mezi kterými hladinami elektron přeskakuje. Excitační energii absorbuje elektron z elektromagnetického záření-

$$E = h f,$$

kde h je Planckova konstanta a f je frekvence záření. Pokud je tedy energie záření stejná



Obr. 1. – energetické hladiny $\tau \approx 10^{-15}$ s ; $\tau \approx 10^8$ s ; $\tau \approx 10^{-3} - 10^0$ s

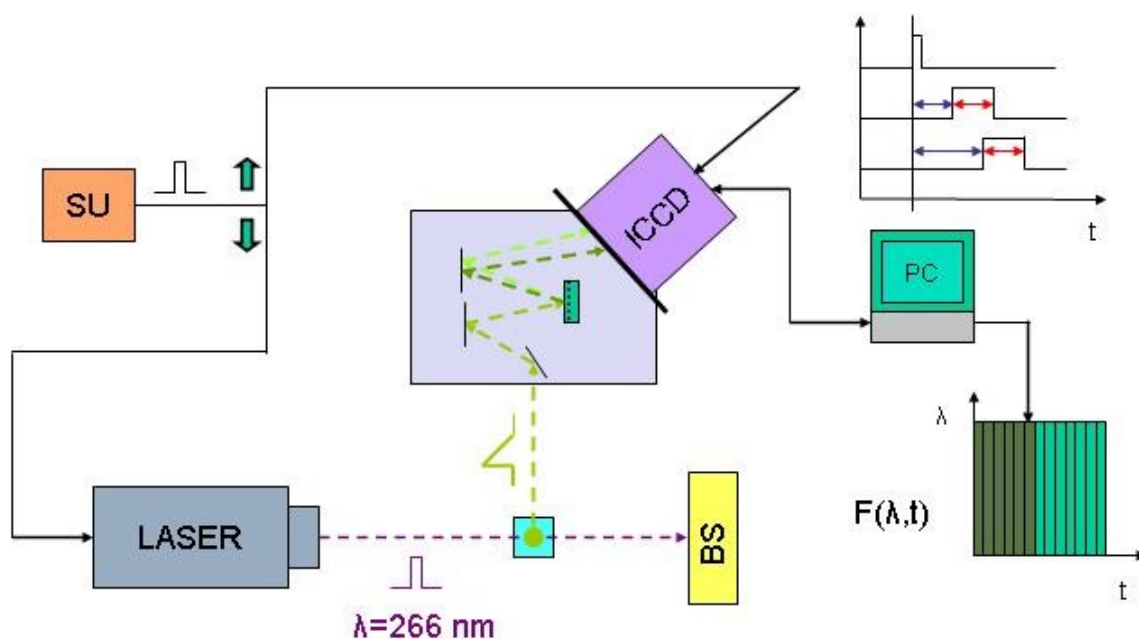
jako je excitační energie elektronu, dojde k absorpci záření, excitaci elektronu a jak elektron postupně klesá přes hladiny zpět na svou původní hladinu vyzařuje fotony při jednotlivých přechodech mezi hladinami.

Fluorescence je charakterizována časem τ (doba vyhasínání), za který 63% excitovaných atomů či molekul přejde do své původní hladiny. Tento čas vyhasínání je u fluorescence v řádech okolo 10^{-8} sekundy. Různé sloučeniny mají ovšem dobu vyhasínání jinak dlouhou, čehož se (kromě různého spektra záření) využívá k jejich identifikaci.

5 Laserový systém

Uspořádání celého experimentu bylo následující:

- laserový puls vybudil vzorek umístěný v kyvetě
- fluorescenční záření z kyvety je soustředěno na spektrograf
- rozložené spektrum bylo detekováno ICCD kamerou
- pro časovou synchronizaci laseru a kamery je zapojena synchronizační jednotka (SU)
- vše bylo ovládáno softwarově z PC



Obr. 2. – experimentální uspořádání

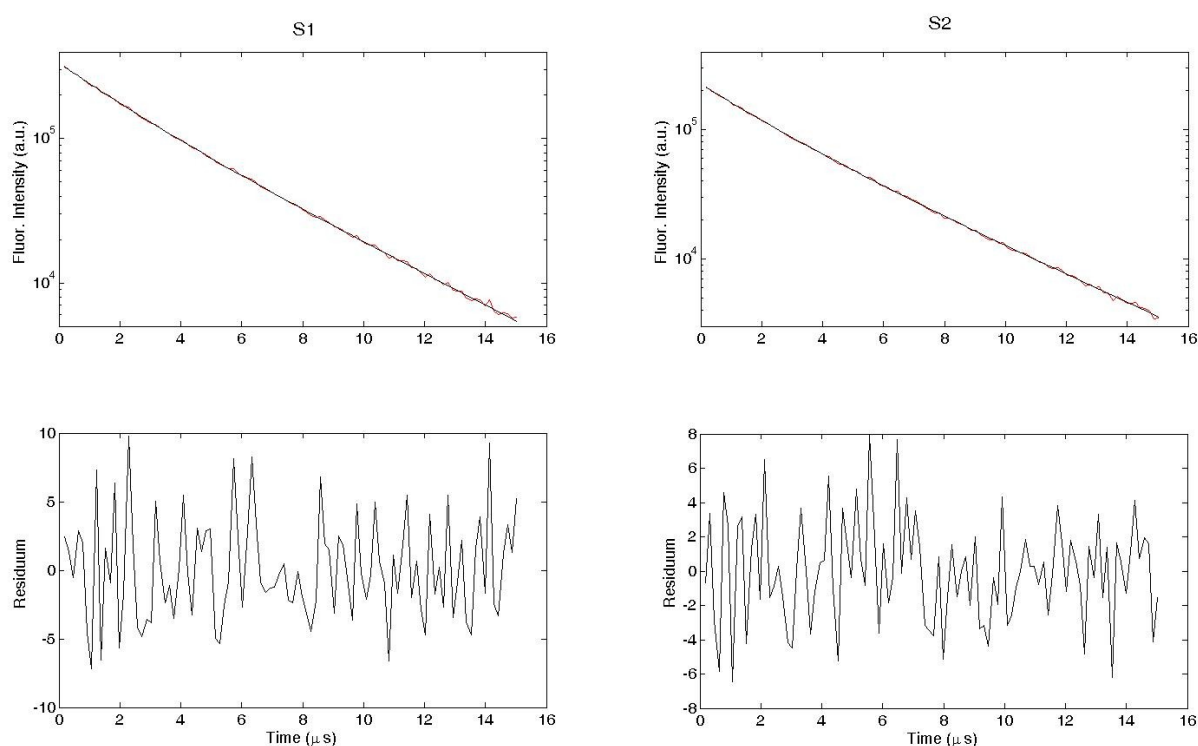
4 Metody práce, zpracování výsledků

Byly měřeny dva vzorky. Pro každý vzorek byla detekována kinetická série fluorescenčních spekter, které byla normována vzhledem k naměřeným energiím pulzů, zpracování dat bylo prováděno v programu MatLab. Byly použity dvě metody analyzování výsledků.

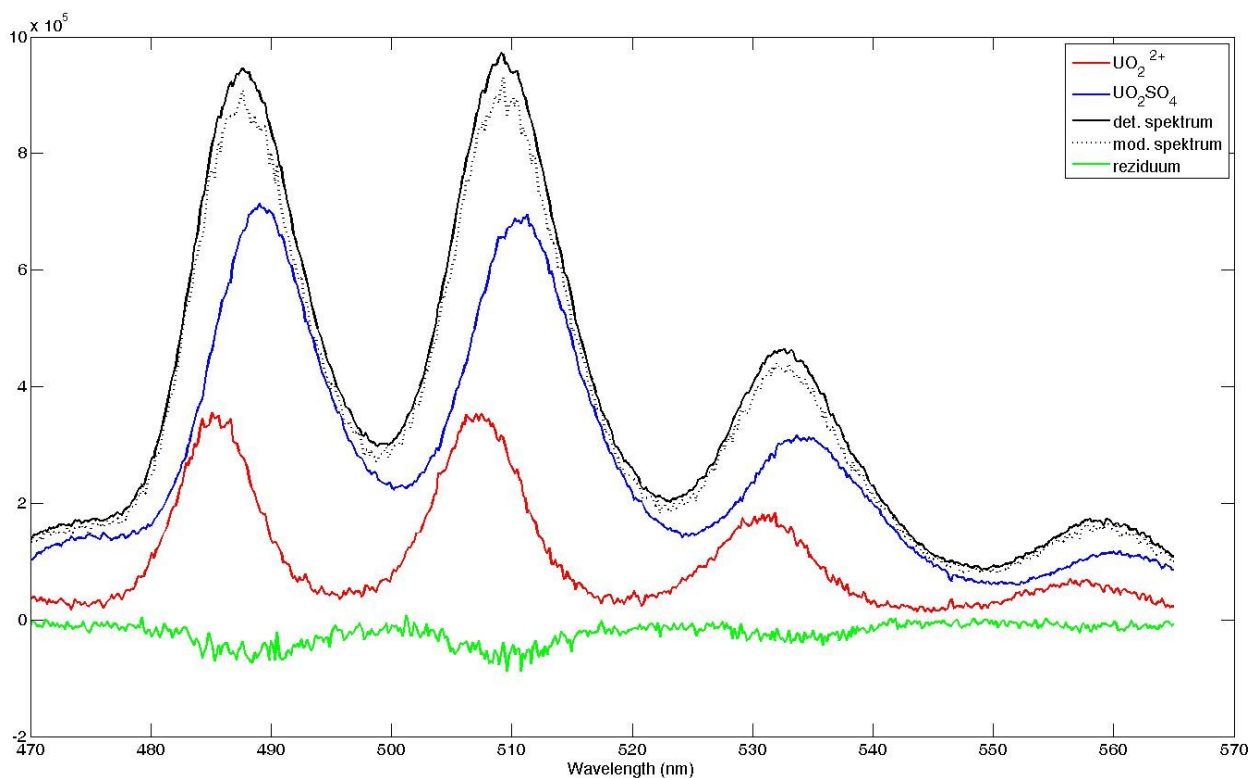
V první metodě byly zprůměrnovány fluorescenční intenzity okolo hlavních peaků, čímž byly získány dva průběhy poklesu fluorescenční intenzity. Tyto dva průběhy byly modelovány biexponenciálním poklesem, což odpovídalo přítomnosti dvou forem uranu. (UO_2^{2+} , UO_2SO_4) Doby vyhasínání těchto složek byly získány naitováním exponenciál na modelová data.

Druhá metoda pracovala jak ve vlnové délce tak v čase. Datová matice (\mathbf{X}) byla rozložena svd algoritmem na tři matice ($\mathbf{U}, \mathbf{S}, \mathbf{V}$), jejichž vzájemný součin dá opět matici původní. \mathbf{S} je diagonální matice s hodnotami na diagonále, které jsou uspořádány sestupně podle velikosti. Jestliže sestrojíme graf zobrazující závislost přirozeného logaritmu těchto hodnot v závislosti na indexu i (pořadí na diagonále), tak obdržíme dvě přímky s odlišnými směrnici. Metoda předpokládá, že body ležící na rychle klesající přímce náleží signálu, body na pomalu klesající přímce obsahují pouze šum. Vezmeme-li tolik prvních sloupců matice \mathbf{U} , kolik je bodů ležících na rychle klesající přímce, měli bychom být schopni reprezentovat signál obsažený v datové matici \mathbf{X} . Sloupce matice \mathbf{V} určují zastoupení příslušných sloupců matice \mathbf{U} v jednotlivých časech. Pro získání dob vyhasínání byly průběhy prvních dvou sloupců také fitovány na dvě exponenciální funkce. Metoda umožňuje navíc oproti první metodě stanovit spektra obou forem uranu.

5 Výsledky, závěr



Obr. 3. - zpracování výsledků první metodou – *vlevo*- proložení poklesu fluorescenční intenzity prvního peaku + reziduum od naměřených hodnot (dole), *vpravo*- proložení poklesu fluorescenční intenzity druhého peaku + reziduum od naměřených hodnot (dole)



Obr. 4. – rozklad prvního spektra kinetické série pomocí druhé metody na jednotlivá spektra forem uranu

Doby vyhasínání jednotlivých složek zjištěné oběma metodami vyšly podobné (konkrétně: UO_2^{2+} M1.: 2,007 μs a M2.:1,8206 μs , UO_2SO_4 M1.:4,055 μs a M2.: 3,9086 μs) a fyzikálně smysluplné. První metoda je jednodušší pro implementaci, avšak na rozdíl od druhé metody neposkytuje spektra jednotlivých forem uranu.

Poděkování

Chtěl bych zde tímto poděkovat svému instruktorovi, Mgr. Aleši Vetešníkovi Ph.D. za vedení miniprojektu. Spolupráce s ním byla skvělá.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Vojtěchu Svobodovi a celému organizačnímu týmu za uspořádání této akce a FJFI ČVUT v Praze za možnost se této akce účastnit.

Reference:

- [1] Lakowicz Joseph R. – Principles of Fluorescence Spectroscopy – 1983 – Plenum Press
- [2] Christian Moulin, Ivan Laszak, Valérie Moulin, Christian Tondre – Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence as a unique Tool for Low Level Uranium Speciation – 1997 – Society for Applied Spectroscopy