



Uniwersytet Jagielloński
Instytut Fizyki
im. Mariana Smoluchowskiego
Zakład Optyki Atomowej



Marek Jan Kasprowicz

**Badanie procesów zachodzących w zjawisku
wyindukowanej światłem desorpcji atomowej**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dra hab. Tomasza Dohnalika

KRAKÓW 2004

Bardzo dziękuję:
panu profesorowi Tomaszowi Dohnalikowi za opiekę w czasie studiów doktoranckich, cenne dyskusje i pomoc na wszystkich etapach powstawania tej pracy,
panu doktorowi Leszkowi Józefowskiemu za udzielenie wielu cennych wskazówek i pomoc w trakcie wyjazdów naukowych,
panu profesorowi Horstowi Guenterowi Rubahnowi za umożliwienie pracy w laboratorium na Uniwersytecie Południowej Danii w Odensie, oraz za cenne wskazówki i pomoc w wykonaniu doświadczeń,
Tomkowi Kawalcowi za czteroletnią współpracę,
wszystkim pracownikom ZOA za okazaną życzliwość,
oraz kochanej żonie Justynce za dużą cierpliwość i wsparcie.

*„A droga wiedzie w przód i w przód,
Skąd się zaczęła, tuż za progiem –
I w dal przede mną mknie na wschód,
A ja wciąż za nią – tak jak mogę ...”*

J.R.R. Tolkien

Spis treści

1	Parę słów o LIADzie	7
1.1	Wstęp	7
1.2	Substancje wykorzystywane jako pokrycia dielektryka	9
1.3	Sposób przygotowywania komórek i próbek do obserwacji LIADu	10
1.4	Właściwości LIADu	13
2	Dynamika wyindukowanej światłem desorpcji atomowej	19
2.1	Jednowymiarowy model dynamiki w LIADzie	19
2.1.1	Światło desorbujące o małym natężeniu	23
2.1.2	Światło desorbujące o dużym natężeniu	26
2.2	Układ doświadczalny do badań dynamiki	28
2.3	Badania dynamiki LIADu	36
2.4	Konkluzje	47
3	Badanie rozkładu prędkości zdesorbowanych atomów	49
3.1	Zestaw pomiarowy do badania efektu LIADu w niestacjonarnych warunkach	49
3.2	Wyindukowana światłem desorpcja	55
3.2.1	Wyindukowana światłem desorpcja termiczna	56
3.2.2	Desorpcja indukowana przez przejścia elektronowe (Desorption Induced by Electronic Transition – DIET)	57
3.3	Wyniki pomiarów	59
3.4	Wnioski	66
4	Badanie współczynnika dyfuzji rubidu w warstwie PDMSu	69
4.1	Metoda pomiaru	69
4.2	Pomiar współczynnika dyfuzji Rb w PDMSie	73
A	Przejścia optyczne linii D_1 w rubidzie	79

B Fala zanikająca (ewanescentna)	81
B.1 Całkowite wewnętrzne odbicie	81
B.2 Analiza całkowitego wewnętrznego odbicia na bazie równań Maxwella	82

Wstęp

Zjawisko wyindukowanej światłem desorpcji atomów polega na silnej emisji atomów alkalicznych z powierzchni dielektryka pokrytej specjalną substancją w trakcie oświetlania nierezonansowym światłem. Efekt ten jest bardzo podobny do zjawiska fotoelektrycznego, w którym pod wpływem światła następuje emisja elektronów z powierzchni. Wyindukowana światłem desorpcja nie jest zjawiskiem termicznym to znaczy nie jest wynikiem silnego i gwałtownego podgrzewania powierzchni powodującego rozrywanie wiązań międzyatomowych.

Pomimo wieloletnich badań mechanizm tego zjawiska wciąż nie jest znany. W niniejszej pracy zostały przedstawione badania dotyczące procesów zachodzących w tym efekcie, takich jak np. dyfuzja wewnątrz warstwy pokrywającej dielektryk.

Badania były przeprowadzone zarówno dla oświetlania powierzchni w reżimie wzbudzenia objętościowego jak i zanikającego. Eksperymenty zostały przeprowadzone przy użyciu specjalnie przygotowanych komórek oraz przy użyciu płytek szklanych umieszczonych w komorze próżniowej.

Głównym celem tej pracy było wyznaczenie współczynnika dyfuzji atomów rubidu wewnątrz warstwy PDMSu - warstwy pokrywającej dielektryk, oraz zbadanie rozkładu prędkości zdesorbowanych atomów rubidu.

W rozdziale pierwszym zostały przedstawione podstawowe własności zjawiska wyindukowanej światłem desorpcji atomowej, przedstawiono materiały, które wykorzystywane są do budowy komórek, oraz zaprezentowano sposób przygotowywania komórek i próbek do eksperymentu. Na końcu pierwszego rozdziału zostały porównane właściwości efektu zaobserwowane dla dwóch różnych sposobów oświetlania komórek wykorzystywanych do badania wyindukowanej desorpcji, takie jak np. zależność sygnału od mocy i długości fali światła desorbującego.

W drugim rozdziale opisane zostały badania nad dynamiką opisywanego efektu. Została przedstawiona teoria opisująca dynamikę tego zjawiska, oraz porównano kształty sygnałów otrzymywanych w dwóch reżimach pracy (dla dwóch sposobów oświetlania komórek). Przedstawiono także układ doświad-

czalny wykorzystywany w eksperymencie.

Trzeci rozdział prezentuje badania rozkładu prędkości desorbowanych atomów. Na początku rozdziału została opisana aparatura próżniowa i zestaw laserowy wykorzystywany w trakcie pomiarów. W dalszej części rozdziału przedstawiono otrzymane rozkłady prędkości oraz zaprezentowano teorię opisującą otrzymane wyniki.

Czwarty rozdział poświęcony jest badaniom współczynnika dyfuzji atomów rubidu w warstwie PDMSu pokrywającego płytkę szklaną. Z uzyskanych wyników pomiarów został wyznaczony współczynnik dyfuzji, który może zostać wykorzystany do budowy pełnego modelu teoretycznego opisującego wyindukowaną światłem desorpcję atomową.

Rozdział 1

Parę słów o LIADzie

1.1 Wstęp

Zjawisko „wyindukowanej światłem desorpcji atomowej” (LIAD - Light Induced Atomic Desorption) zostało odkryte w 1993 roku przez A. Gozziniego [1] w trakcie badań nad zjawiskiem pompowania optycznego. W badaniach tych wykorzystywano komórkę z atomami sodu, której wewnętrzne ścianki były pokryte związkami chemicznymi o nazwie polydimethylsiloxane (PDMS). Substancja ta jest wykorzystywana w celu uwydatnienia procesu pompowania optycznego przez wydłużenie czasu relaksacji w trakcie zderzeń ze ściankami [2, 3, 4].

W oświetlonej światłem pochodzącym z lasera o częstotliwości dostrojonej do rezonansowego przejścia optycznego ($3s \rightarrow 3p$) „zimnej” komórce zaobserwowano silną fluorescencję (rys.1.1¹). Wielkość fluorescencji odpowiadała gęstości par atomowych o kilka rzędów wielkości większej od spodziewanej w temperaturze pokojowej.

Odkryte zjawisko polega na silnej emisji atomów alkalicznych z dielektryka pokrytego warstwą organiczną, oświetlanego światłem. Jest to zjawisko nierezonansowe i nietermiczne. Można je obserwować nawet przy użyciu światła o małej gęstości mocy np. pochodzącego z latarki kieszonkowej. Efekt ten bardzo różni się od poprzednio obserwowanych zjawisk desorpcji, w których silne pole świetlne powoduje ablację powierzchni.

Dotychczas LIAD został zaobserwowany dla atomów sodu [1, 5], rubidu [6, 7, 8, 9, 10], potasu [1], cezu [9], francu, a także dla dwuatomowych molekuł sodu Na_2 [5]. Substancje wykorzystywane jako pokrycia dielektryków to po-

¹Zdjęcie pochodzi z czasopisma [1].



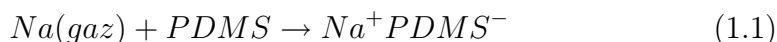
Rysunek 1.1: Fluorescencja atomów sodu obserwowana w temperaturze pokojowej, w komórce, w której ścianki zostały pokryte polydimethylsiloxanem.

lydimethylsiloxane (PDMS)², octamethylcyclotetrasiloxane (OCT), oraz parafiny [11]. Najnowsze badania pokazały, że to samo zjawisko można zaobserwować przy użyciu komórki zbudowanej z porowatego szkła [12, 13, 14]. LIAD był także obserwowany w niestacjonarnych warunkach przy użyciu płytek szklanych pokrytych PDMSem, znajdujących się w komorze próżniowej [15, 16, 17, 18]. Takie badania pozwoliły na zbadanie energii kinetycznej desorbowanych atomów sodu, rozkładu ich prędkości oraz wysokości bariery potencjału jaką muszą pokonać atomy podczas procesu desorpcji.

Podstawowe procesy zachodzące w zjawisku wyindukowanej desorpcji to dyfuzja atomów wewnątrz pokrycia organicznego i desorpcja atomów z powierzchni. Dokładny mechanizm zjawiska wciąż jednak nie jest znany. Jednym z proponowanych mechanizmów wyjaśniających zaobserwowane zjawisko zaproponowane przez grupę naukowców z Pizy [1, 9] jest następujące: Atomy zbliżając się do powierzchni zderzają się elastycznie z grupami metylowymi. Od czasu do czasu atomy posiadają wystarczającą energię żeby przebyć barierę potencjału obecną na powierzchni i przenikają do wnętrza

²W literaturze pojawiają się także inne sposoby zapisu nazwy tego związku chemicznego: poly-dimethylsiloxane lub poly-(dimethylsiloxane).

warstwy silanowej, gdzie oddziałują z krzemem lub tlenem tracąc elektron walencyjny. Tworzą w ten sposób słabe wiązanie z PDMSem.



Wiązanie to jest rozrywane w czasie oświetlania powierzchni światłem³. Atomy są w ten sposób uwalniane i mogą albo opuścić powierzchnię albo związać się ponownie ze swoim sąsiadem.

LIAD otwiera nowe perspektywy badań oddziaływań atomów z powierzchnią dielektryka. Może także zostać wykorzystany do budowy nowych typów źródeł atomów [19] (w szczególności do budowy źródeł rzadkich izotopów), czy też do budowy pułapek magneto-optycznych [20, 21]. Fotodesorpcja z powierzchni metali była także użyta do uzyskania kondensatu Bosego – Einsteina [22].

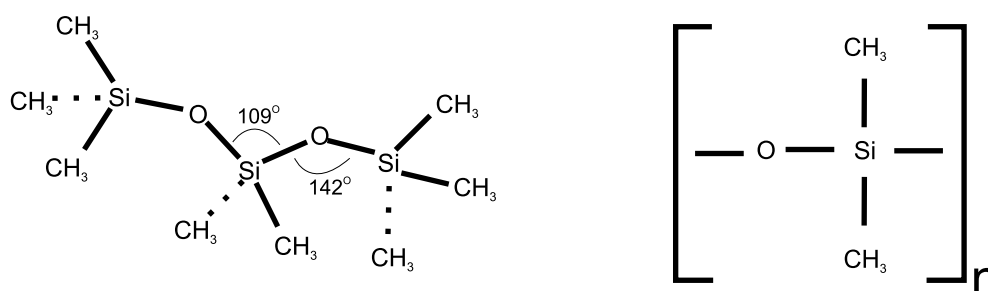
Za pomocą efektu wyindukowanej światłem desorpcji atomowej można również wytłumaczyć niektóre zjawiska astrofizyczne. W niestabilnych atmosferach Księżyca, Merkurego i księżycy Jowisza Europy zaobserwowano znaczącą ilość neutralnych atomów sodu i potasu. Wykryte atomy alkaliczne mogą pochodzić z procesów desorpcji z powierzchni stymulowanej światłem.

1.2 Substancje wykorzystywane jako pokrycia dielektryka

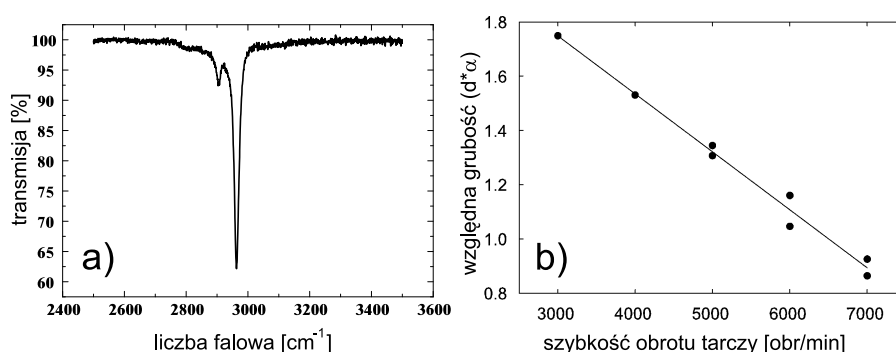
Do obserwacji zjawiska wyindukowanej światłem desorpcji atomowej należy pokryć dielektryk specjalną substancją (wyjątkiem jest tutaj porowate szkło, dla którego efekt obserwujemy bez pokrycia). Najbardziej znaną i najczęściej używaną substancją jest polydimethylsiloxane (PDMS) (rys. 1.2) [23]. Polydimethylsiloxane jest polimerem o długości łańcucha od kilku do setek grup atomowych. Do obserwacji LIADu stosuje się polimery o długości około 50 grup atomowych. PDMS jest przezroczystą dla światła widzialnego substancją [24, 15], wykazującą silną absorpcję dla niektórych długości fali światła w podczerwieni (rys. 1.3). Podstawowe właściwości tego związku chemicznego przedstawione są w tabeli 1.1.

LIAD można również zaobserwować w komórkach, w których wewnętrzne ścianki zostały pokryte octamethylcyclotetrasiloxanem (OCT) (rys. 1.4). Podstawowe właściwości tego związku przedstawione są również w tabeli 1.1.

³Dokładniejszy opis powstawania i zrywania wiązań molekularnych zostanie przedstawiony w rozdziale 3.3 na stronie 63.



Rysunek 1.2: Schemat układu atomów w PDMSie.



Rysunek 1.3: a) Widmo transmisji światła podczerwonego poprzez warstwę PDMSu na płytce szklanej (10% roztwór PDMSu w eterze; 5000 obr/min) b) Zależność iloczynu $d \cdot \alpha$ od szybkości obrotu wirującej tarczy (spincoater'a) dla światła o liczbie falowej 2962 cm^{-1} .

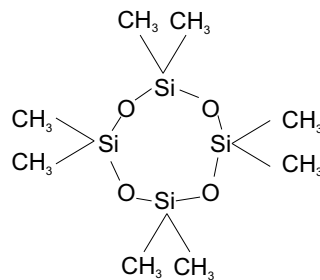
	PDMS	OCT
powtarzająca się grupa atomowa	$-Si(CH_3)_2 - O -$	
temperatura topnienia	od $-49,9^\circ$ do -40°C	$17,5^\circ\text{C}$
średnia gęstość ($T = 300\text{K}$)	$0,97 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$	$0,956 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$
współczynnik załamania	1,4	1.39
kąt pomiędzy Si-O-Si	144°	
kąt pomiędzy O-Si-O	109°	
kąt pomiędzy O-Si-CH ₃	109°	
kąt pomiędzy CH ₃ -Si-CH ₃	109°	

Tablica 1.1: Podstawowe własności PDMS i OCT.

1.3 Sposób przygotowywania komórek i próbek do obserwacji LIADu

Zjawisko wyindukowanej światłem desorpcji atomowej obserwuje się w komórkach dielektrycznych, w których wewnętrzne ścianki pokryte są specjalną

1.3 Sposób przygotowywania komórek i próbek do obserwacji LIADu11



Rysunek 1.4: Schemat układu atomów w OCT.

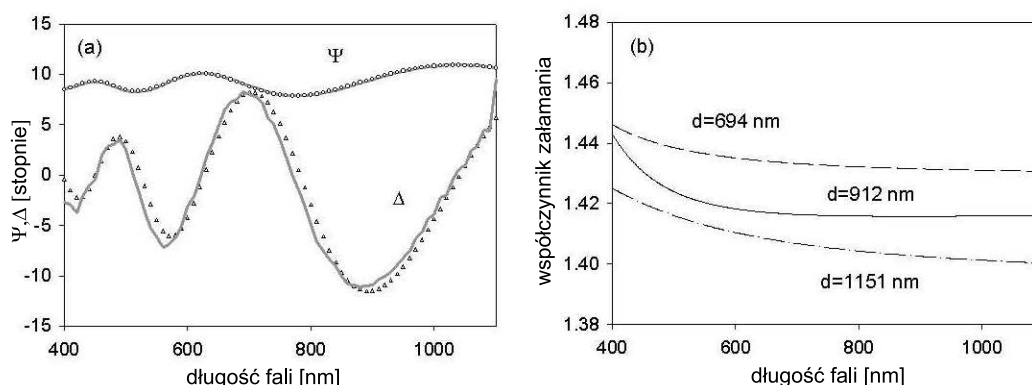
substancją. Sposób przygotowywania takich komórek jest szeroko opisany w publikacjach naukowych i można znaleźć go np. w pracy eksperymentatorów z Pizy [1]. Skrócony opis wytwarzania komórek przedstawia się następująco: cylindryczna lub sferyczna bańka wykonana z pyrexu jest najpierw starannie oczyszczona za pomocą wody destylowanej, alkoholu etylowego oraz 10% roztworu kwasu solnego. Następnie jest odpompowywana i wygrzewana w temperaturze 500° C przez kilka godzin. Roztwór PDMSu (lub OCT) w eterze⁴ wprowadzany jest do zimnej komórki⁵ i rozprowadzany jednorodnie po wszystkich ściankach. Komórka jest ponownie wygrzewana w temperaturze 150° C przez kolejne kilka godzin, aby eter wyparował. Komórka z utrwaloną cienką warstwą organiczną na ściankach jest odpompowywana do ciśnienia 10⁻⁶ Torra. Tak przygotowana jest napełniana alkaliom przez destylację z zewnętrznego rezerwuaru. Przy czym istotne jest żeby destylowany metal nie osiadł na pokrytych ściankach. Komórka z widoczną warstwą metalu na ściankach daje bardzo słaby sygnał fotoemisji. Gotowa (zamknięta) komórka musi parę dni leżeć w ciemnościach aby atomy metali alkalicznych mogły przeniknąć do wewnątrz warstwy organicznej (atomy powinny być rozprowadzone równomiernie w całej objętości pokrycia).

Niestety komórki przygotowane w podobny sposób nie wykazują dokładnie tych samych właściwości. Sygnał fotodesorpcji pochodzący z różnych komórek dla tych samych warunków eksperymentalnych może bardzo się różnić. Prawdopodobnie przyczyną jest różnica w grubości i gładkości warstwy organicznej (rys. 1.6⁶), różnica porowatości szkła, czy też różna ilość przedystylowanego metalu. Grubość warstwy organicznej jest rzędu 1 μm . Dokładne pomiary grubości warstwy są trudne do wykonania ponieważ współczynnik

⁴Stosuje się roztwory 2, 5, 10 i 20 procentowe.

⁵Przez zimną komórkę jest tutaj rozumiana komórka o temperaturze pokojowej.

⁶Rysunek pochodzi z [16].



Rysunek 1.5: a) Pomiar elipsometryczny kątów Ψ i Δ dla cienkiej warstwy PDMSu utworzonej na płytce szklanej. Grubość warstwy wynikająca z równania dopasowanej krzywej wynosi 694 nm. b) Zależność współczynnika załamania od długości fali światła dla trzech różnych grubości warstwy PDMSu.

załamania PDMSu czy OCT (rys. 1.5⁷) jest bardzo zbliżony do współczynnika załamania podkładu szklanego ($n = 1.516$). Można jednak zmierzyć grubość warstwy poprzez pomiary elipsometryczne (rys. 1.5), lub pośrednio poprzez analizę absorpcji w podczerwieni⁸ (rys. 1.3).

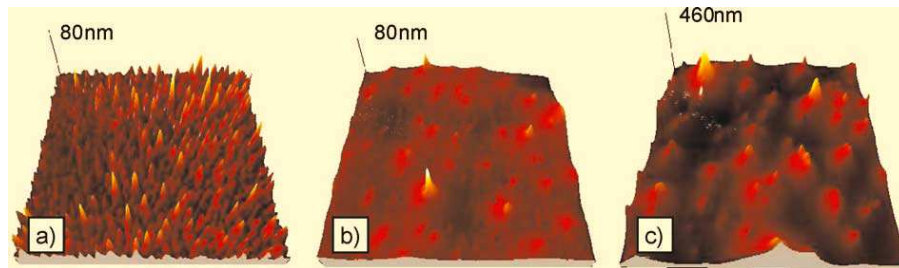
Procedura wytwarzania komórek pokrytych parafinami [11] jest bardzo podobna. Różni się tylko sposobem nakładania parafiny na wewnętrzne ścianki.

Do wytwarzania próbek służących do obserwacji LIADu w niestacjonarnych warunkach w komorach próżniowych używa się od 5 do 20 procentowego roztworu PDMSu w eterze. Na starannie wyczyszczonej płytce szklanej nakłada się parę kropeł roztworu i rozprowadza jednorodnie po powierzchni. Do rozprowadzania często używa się szybko wirującej tarczy na której mocuje się próbkę. W zależności od szybkości kątowej otrzymujemy różne grubości warstwy silanowej. Tak przygotowaną płytkę wygrzewa się w temperaturze 120°C przez pięć godzin. Po wygrzewaniu próbkę można umieszczać w komorze próżniowej gdzie np. za pomocą dyspenzera⁹ można „napełnić” ją atomami metalu.

⁷Wykresy pochodzą z publikacji [25].

⁸Zakładając, że współczynnik absorpcji jest stały i znając grubość pokrycia dla jednej z wartości szybkości obrotu tarczy (dla 10% stężenia PDMSu i 3000 obr/min grubość wynosi 1150 nm [26, 16]) możemy z zależności liniowej z rys. 1.3b) obliczyć grubość warstwy.

⁹Termiczne źródło atomów, które po podgrzaniu przez przepływający prąd wysyła skolimowany strumień atomów.



Rysunek 1.6: Obraz z mikroskopu sił atomowych ($18 \mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$) dla a) 0.05% b) 0.5% i c) 5% roztworu PDMSu w eterze. Próbki zostały przygotowane przez rozprowadzenie kilku kropeł roztworu na powierzchni płytki szklanej (nie używano szybkwirującej tarczy do rozprowadzania roztworu).

1.4 Właściwości LIADu

LIAD jest zjawiskiem nietermicznym i nie ma nic wspólnego z efektami, w których występuje ogromne podgrzanie powierzchni przez silną wiązkę laserową. LIAD można obserwować używając słabego, niekoherentnego i niezrezonansowego światła pochodzącego np. z latarki kieszonkowej czy z lamp oświetlających laboratorium. LIAD nie polega na termicznej desorpcji atomów z powierzchni, bardziej podobny jest do zjawiska fotoelektrycznego. Wyindukowana światłem desorpcja była obserwowana zarówno w niskich (około 240 K) jak i wysokich temperaturach (do około 400 K).

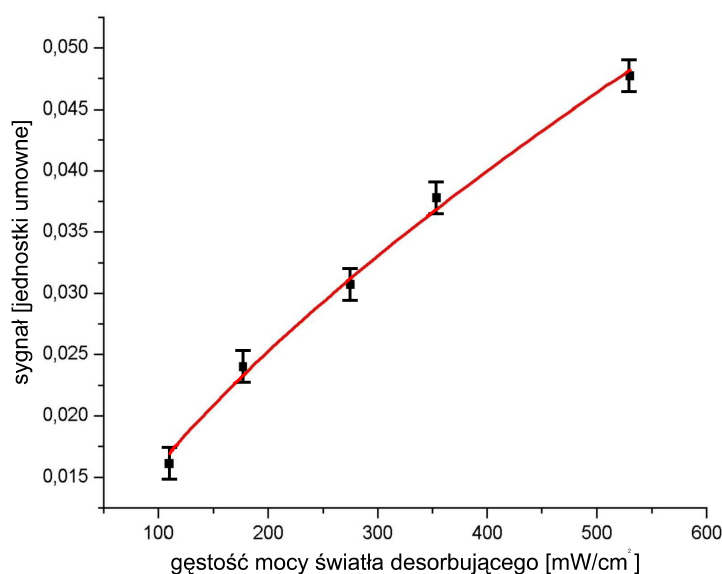
Sygnal wyindukowanej desorpcji dla małych mocy światła desorbującego (SD) zmienia się liniowo wraz z wzrastającym natężeniem tego światła. Dla większych mocy w przybliżeniu sygnał zmienia się wraz z pierwiastkiem natężenia światła desorbującego (wyniki eksperymentalne pokazują, że sygnał LIADu $\delta(I_L)$ ¹⁰ jest proporcjonalny do n-tej potęgi natężenia mocy SD $\delta(I_L) \sim (I_L)^n$, gdzie n ma wartość pomiędzy 0,45 i 0,7). Dla bardzo dużych gęstości mocy występuje efekt nasycenia i sygnał nie zależy od intensywności światła desorbującego, a wykazuje zależność od współczynnika dyfuzji atomów rubidu wewnątrz pokrycia organicznego ($\delta(I_L) \sim \sqrt{D_C}$).

Dotychczas nie zaobserwowano wartości progowej I_L , poniżej której nie występuje zjawisko desorpcji. Dla małych mocy SD stosunek sygnału LIADu do szumów pomiarowych jest bardzo mały i nie można rozstrzygnąć czy występuje zjawisko progowe, czy też po polepszeniu układu detekcyjnego ponownie będziemy mogli obserwować desorpcję.

¹⁰Przez sygnał LIADu rozumiana jest tutaj różnica wielkości absorpcji światła o częstotliwości równej częstotliwości rezonansowej zdesorbowanych atomów przed i w trakcie oświetlania komórki światłem desorbującym.

Ponieważ wyindukowana światłem desorpcja atomowa jest zjawiskiem, którego działanie jest oparte na procesach zachodzących przy powierzchni oraz wewnątrz cienkiego pokrycia ścianek, interesujące jest zastosowanie fali zanikającej¹¹ do badania tego efektu. W związku z tym zostały przeprowadzone badania porównujące właściwości LIADu przy oświetlaniu ścianek komórki przez światło w postaci fali zanikającej do poprzednio uzyskanych wyników przy normalnym oświetlaniu ścianek. Badania zostały przeprowadzone na zestawie doświadczalnym służącym do badania dynamiki LIADu, szerzej opisanym w następnym rozdziale.

Zależność sygnału LIADu od mocy światła o długości 514 nm, pochodzącego z jonowego lasera argonowego w reżimie fali zanikającej jest pokazana na rysunku 1.7. Otrzymane rezultaty są podobne do wyników w przypadku



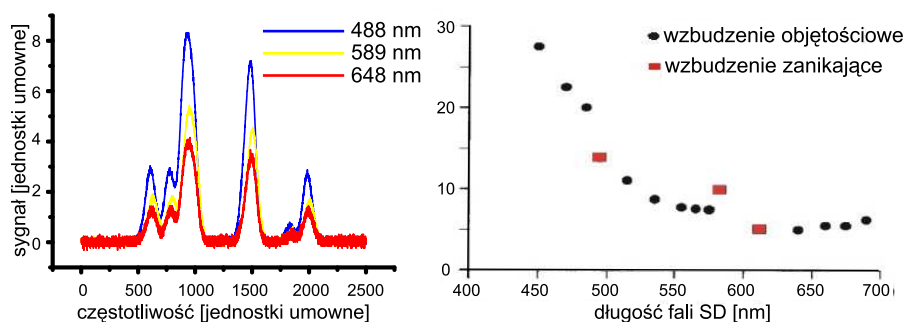
Rysunek 1.7: Zależność sygnału LIADu od gęstości mocy światła desorbującego.

zwykłego oświetlania ścianek. Czerwona linia przedstawia dopasowaną krzywą zgodną z równaniem: $\delta(I_L) = \delta_0 + A * (I_L)^n$. Otrzymana wartość $n =$

¹¹Fala zanikająca powstająca w wyniku całkowitego wewnętrznego odbicia propaguje się bardzo blisko granicy dwóch ośrodków (głębokość wnikania do drugiego ośrodka jest rzędu długości fali światła). Właściwości fali zanikającej opisane są w dodatku B na stronie 81.

$0,58 \pm 0,02$ jest zgodna z poprzednio opublikowanymi wynikami [13, 14]. Niestety z powodu bardzo słabego sygnału najmniejsza zbadana gęstość mocy wynosi 120 mW/cm^2 . Na wykresie nie można więc zobaczyć liniowej zależności występującej dla małych mocy SD.

Na rysunku 1.8 przedstawiona jest zależność sygnału wyindukowanej światłem desorpcji atomowej od długości fali światła desorbującego. Zależność ta



Rysunek 1.8: Zależność sygnału LIADu (różnicy wielkości absorpcji światła o częstotliwości równej częstotliwości rezonansowej zdesorbowanych atomów przed i w trakcie oświetlenia komórki) od długości fali światła desorbującego. Po lewej stronie przedstawiony jest sygnał LIADu dla linii D_1 rubidu dla trzech długości fali SD pochodzącego z lasera argonowego lub z lasera barwnikowego. Pozioma oś przedstawia zmianę częstotliwości lasera detekcyjnego ($3\text{GHz} \approx 500\text{j.u.}$). Wyniki pokazane po prawej stronie rysunku dla wzbudzenia objętościowego pochodzą z publikacji [6]. Niepewności pomiarowe dla pomiarów przy użyciu wzbudzenia zanikającego są mniejsze od wielkości narysowanych punktów

została zbadana dla stałej wartości mocy SD. Z wykresu widać, że efekt jest coraz większy dla coraz krótszych długości fali SD. Dotychczas, eksperymentalnie nie zaobserwowano żadnej wartości progowej długości fali światła desorbującego, dla której nie występowała by desorpcja, pomimo, że niektóre założenia teoretyczne [5] dla sodu przewidują taką wartość, która wynika ze struktury poziomów energetycznych molekuł $(\text{PDMS})^- \text{Na}^+$. Z teorii tej wynika, że wartość progowa powinna wynosić 9500 cm^{-1} (1052 nm) [5]¹². W rzeczywistości możliwe jest jednak wzbudzenie z wyższych poziomów wibracyjnych [17]. Dla sodu LIAD obserwowano dla długości fali światła większych od wartości progowej (1064 nm).

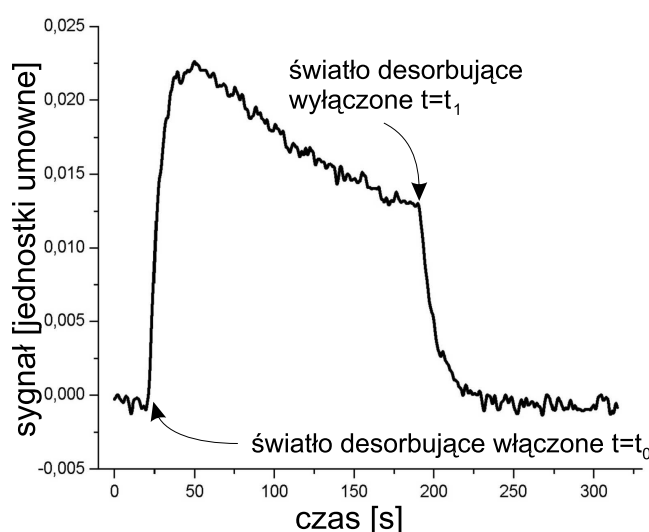
Sygnał wyindukowanej światłem desorpcji nie wykazuje żadnych własności rezonansowych. Wielkość sygnału jest zależna od długości fali SD a nie od bliskości częstotliwości tego światła do częstotliwości optycznego przejścia dipolowego

¹²Szczegółowe informacje na temat poziomów energetycznych oraz wartości progowych dla molekuł sodu zostaną podane w rozdziale dotyczącym badania rozkładu prędkości zdesorbowanych atomów na stronie 63.

w atomach alkalicznych.

Nie zaobserwowano żadnej różnicy w zależności LIADu od długości fali SD w różnych reżimach pracy. Wyniki otrzymane w przypadku wzbudzenia zanikającego dość dokładnie pokrywają się z wynikami w wzbudzeniu objętościowym¹³.

Włączając i wyłączając światło desorbujące podczas pomiaru sygnału możemy badać dynamikę wyindukowanej światłem desorpcji atomowej (rys. 1.9). W momencie włączenia SD ($t = t_0$) następuje bardzo szybki wzrost



Rysunek 1.9: Dynamika LIADu.

gęstości atomów w przestrzeni par atomowych. Stała czasowa narastania jest w przybliżeniu proporcjonalna do pierwiastka natężenia światła desorbującego. Po pewnym czasie gęstość atomów osiąga swoją maksymalną wartość i rozpoczyna się powolny spadek ilości atomów. W momencie wyłączenia światła desorbującego ($t = t_1$) obserwujemy szybki spadek gęstości atomów do wartości wynikającej z warunków stacjonarnych.

Żeby wyjaśnić wyżej opisaną dynamikę musimy rozważyć procesy zachodzące na granicy przestrzeni par atomowych i warstwy silanowej oraz procesy wynikające z istnienia rezerwuaru atomów w komórce.

W ciemnościach blisko powierzchni silanowej występują procesy spontanicznej adsorpcji oraz spontanicznej desorpcji. Rezerwuar kontroluje gęstość

¹³Przez wzbudzenie objętościowe rozumiane jest normalne oświetlenie ścianek.

atomów przez procesy parowania i kondensacji. W momencie włączenia światła dochodzi dodatkowy proces wyindukowanej desorpcji. Zwiększa się więc ilość atomów w przestrzeni par atomowych. Następuje także większa kondensacja wynikająca ze zwiększenia liczby atomów. Po pewnym czasie następuje wyrównanie szybkości procesów i mamy do czynienia z nowymi warunkami stacjonarnymi. Z powodu skończonej ilości atomów w warstwie organicznej proces wyindukowanej desorpcji staje się mniej wydajny z czasem, czego wynikiem jest obserwowany powolny spadek sygnału LIADu. Po wyłączeniu światła desorbującego następuje bardzo szybka kondensacja do rezerwuaru (obserwujemy bardzo szybki spadek gęstości atomów). Szczegółowo dynamika LIADu opisana jest w następnym rozdziale.

Rozdział 2

Dynamika wyindukowanej światłem desorpcji atomowej

Analiza dynamiki wyindukowanej światłem desorpcji atomowej może pozwolić nam zrozumieć procesy zachodzące tuż przy powierzchni warstwy oraz w samej warstwie pokrywającej ścianki komórki.

W rozdziale tym zostaną przedstawione badania dynamiki LIADu dla różnych sposobów oświetlania komórki i różnych długości fali światła desorbującego. Do opisu otrzymanych doświadczalnie wyników zostanie zastosowany jednowymiarowy model dynamiki.

2.1 Jednowymiarowy model dynamiki w LIA-Dzie

Pierwsze modele teoretyczne [1, 5] przedstawiały zjawisko wyindukowanej światłem desorpcji atomowej jako efekt zachodzący na powierzchni warstwy organicznej pokrywającej ścianki komórki. Dokładne badanie nad dynamiką LIADu wykazały, że w omawianym zjawisku decydującą rolę oprócz procesów adsorpcji i desorpcji atomów z powierzchni¹ warstwy pokrywającej ścianki odgrywa dyfuzja atomów wewnątrz tej warstwy.

W modelu jednowymiarowym opisującym dynamikę wyindukowanej światłem desorpcji [8] zakładano że atomy rubidu² rozłożone są równomiernie

¹Przy omawianiu teorii przez powierzchnię należy rozumieć zewnętrzną część warstwy o grubości h (schematycznie powierzchnia pokazana jest na prawej stronie rysunku 2.1). Dokładna wartość wielkości h zależy od współczynnika dyfuzji atomów alkalicznych wewnątrz warstwy silanowej.

²Model teoretyczny jest słuszny dla wszystkich metali alkalicznych dla których zaobserwowano LIAD. W tekście rozważany jest rubid, ponieważ eksperymenty przedstawiane

w warstwie organicznej pokrywającej szkło. Współczynnik dyfuzji rubidu wewnątrz pokrycia w nieobecności światła opisywany jest przez równanie Arrheniusa:

$$D_0 \propto e^{-E_{act}/k_B T} \quad (2.1)$$

gdzie E_{act} oznacza energię aktywacji charakteryzującą głębokość studni potencjału, w której ulokowane są atomy, k_B jest stałą Boltzmana, a T jest temperaturą.

Zakładamy, że w przypadku obecności światła całkowity współczynnik dyfuzji atomów rubidu zależy od długości fali światła desorbującego i zmienia się liniowo wraz z jego mocą:

$$D_C = D_0 + D_1(\lambda, I_L) = D_0 + d(\lambda)I_L \quad (2.2)$$

gdzie D_C jest współczynnikiem dyfuzji w obecności światła, D_1 jest przyczynkiem pochodzącym tylko od wzbudzonych atomów, a $d(\lambda)$ jest współczynnikiem proporcjonalności zależnym od długości fali światła desorbującego.

Na powierzchni warstwy organicznej mogą zachodzić procesy desorpcji - atomy są odrywane od PDMSu³ i mogą przemieszczać się w przestrzeni par atomowych gdzie współczynnik ich dyfuzji D_{gaz} jest odwrotnie proporcjonalny do ciśnienia gazu buforowego p w komórce, oraz procesy adsorpcji - atomy tworzą wiązania z warstwą pokrywającą ścianki. Schematycznie wszystkie procesy zostały przedstawione na lewej części rysunku 2.1. Taka dynamiczna sytuacja może zostać opisana za pomocą strumieni atomów przemieszczających się w różnych kierunkach. Przepływ atomów opuszczających powierzchnię można zapisać:

$$J^+ = \alpha N \quad (2.3)$$

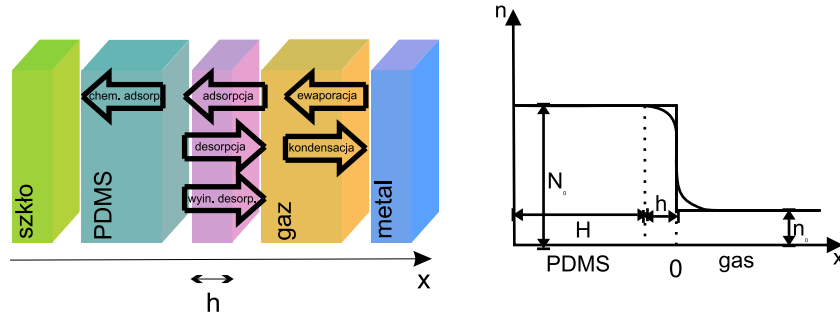
gdzie J^+ jest strumieniem atomów opuszczających warstwę silanową, N jest gęstością atomów rubidu w tej warstwie a α jest wartością o wymiarze prędkości, charakteryzującą szybkość desorpcji atomów. Zakładając, że szybkość desorpcji α zmienia się liniowo z mocą światła desorbującego i zależy od długości fali tego światła, możemy przy ustalonej temperaturze przedstawić tę wartość podobnie jak w równaniu (2.2) jako:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1(\lambda, I_L) = \alpha_0 + k(\lambda)I_L \quad (2.4)$$

gdzie α_0 opisuje szybkość desorpcji w ciemności (szybkość desorpcji termicznej), α_1 jest przyczynkiem do szybkości desorpcji pochodzącym od atomów wzbudzonych a $k(\lambda)$ jest funkcją zależną tylko od długości fali światła

w kolejnych rozdziałach przeprowadzone zostały przy użyciu atomów rubidu.

³Warstwę pokrywającą ścianki mogą tworzyć także inne wcześniej opisane związki chemiczne. PDMS wybrano podobnie jak rubidu w celu zastosowania teorii do opisu doświadczeń przedstawionych w kolejnych rozdziałach.



Rysunek 2.1: Schemat warstw ścianki komórki oraz procesów atomowych zachodzących w komórce. Na lewej stronie rysunku przyjęto, że oś „ x ” skierowana jest w prawą stronę. Na prawej stronie rysunku h oznacza grubość obszaru, w którym zmienia się liczba atomów rubidu, $H + h$ – grubość warstwy PDMSu, N_0 – początkową (przed oświetleniem komórki światłem desorpcyjnym) gęstość atomów rubidu w PDMSie, n_0 – równowagową (wynikającą z prężności par rubidu w danej temperaturze) gęstość atomów rubidu w przestrzeni par atomowych.

desorbującego.

Przepływ atomów z przestrzeni par atomowych do PDMSu możemy zapisać analogicznie do równania (2.3):

$$J^- = -\beta n \quad (2.5)$$

gdzie J^- jest strumieniem atomów wpływających do warstwy organicznej, n jest gęstością atomów w przestrzeni par atomowych, a β ma wymiar prędkości i charakteryzuje szybkość adsorpcji atomów. Sens fizyczny wartości β najłatwiej zrozumieć przez rozważenie stosunku β/v_T , gdzie v_T jest średnią prędkością termiczną atomów, opisującego prawdopodobieństwo adsorpcji podczas zderzenia atomów ze ścianką. Ponieważ przeważnie w eksperymentach częstość światła desorbującego jest daleka od częstości rezonansowej atomów możemy przyjąć, że β nie zależy ani od długości fali ani od intensywności światła desorbującego.

Całkowity strumień atomów blisko powierzchni możemy zapisać jako:

$$J = J^+ + J^- = \alpha N - \beta n \quad (2.6)$$

W nieobecności światła desorbującego w komórce ustalają się warunki równowagowe ($J = 0$). Stąd gęstość atomów w warstwie organicznej N_0 i gęstość atomów w przestrzeni par atomowych n_0 muszą spełniać następujące równanie:

$$N_0 = \frac{\beta}{\alpha_0} n_0 \quad (2.7)$$

Z doświadczeń wynika, że $N_0 \gg n_0$ (przyjmuje się, że $\frac{N_0}{n_0} \approx 10^5$), z czego wynika, że $\beta \gg \alpha_0$.

W sytuacji gdy światło desorbujące jest włączone gęstość atomów w przestrzeni par atomowych może być opisana przez równanie:

$$dn/dt = J/L - \gamma(n - n_0), \quad L = V/S \quad (2.8)$$

gdzie pierwszy człon opisuje zmianę gęstości atomów wynikającą z procesów desorpcji i adsorpcji, a drugi zmianę wynikającą z istnienia rezerwuaru atomów.

Żeby otrzymać zmianę liczby atomów w przestrzeni par atomowych wynikających z procesów zachodzących na wszystkich ściankach komórki w wyniku adsorpcji i desorpcji musimy pomnożyć strumień atomów J przez powierzchnię ścianek S . Dzieląc otrzymaną wartość przez objętość komórki V otrzymujemy zmianę gęstości atomów rubidu. W powyższym wzorze L charakteryzuje daną komórkę.

Drugi człon w równaniu (2.8) opisuje szybkość relaksacji do warunków stacjonarnych, wynikającą z obecności rezerwuaru atomów w komórce⁴. Rezerwuar poprzez procesy kondensacji i ewaporacji odpowiedzialny jest za utrzymanie stałej gęstości atomów w przestrzeni par atomowych, wynikającej z warunków równowagowych dla danej temperatury (γ^{-1} jest czasem relaksacji). Dla uproszczenia w teorii nie bierze się pod uwagę dyfuzji w przestrzeni par atomowych. Równanie (2.8) jest więc tak długo ważne, jak długo zachodzi relacja $n(x, t) = n(t)$ ⁵. Oznacza to, że wzór opisuje tylko procesy ewoluujące z czasem dłuższym niż $\tau_{gaz} = L^2/D_{gas}$ (τ_{gaz} to czas po którym następuje wyrównanie różnicy gęstości atomów w przestrzeni par atomowych), co jest zgodne z warunkami eksperymentalnymi, w których czas τ_{gaz} jest rzędu ułamków sekund.

Dla czasów mniejszych od τ_{gaz} równanie (2.8) powinno zostać zastąpione równaniem dyfuzji.

Z drugiej strony gradient przestrzennej koncentracji atomów nie może być zaniedbany, ponieważ współczynnik dyfuzji atomów w warstwie silanowej jest dużo mniejszy niż w przestrzeni gazowej [18, 27]. W przypadku gdy oświetlana powierzchnia jest dużo większa niż grubość warstwy pokrywającej ścianki H , zmiana gęstości atomów wewnątrz warstwy organicznej opisywana jest za pomocą jednowymiarowego równania dyfuzji:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

⁴W każdej komórce LIADowej znajdują się niepokryte warstwą silanową zbiorniczki z atomami alkalicznymi (patrz opis budowy komórek na stronie 10).

⁵Oś „x” została zdefiniowana na rysunku 2.1.

z warunkami brzegowymi:

$$-D_C \frac{\partial N}{\partial x}(0) = J \quad (2.10)$$

na granicy przestrzeni par atomowych i pokrycia ($x = 0$), oraz:

$$D_C \frac{\partial N}{\partial x}(-H) = 0 \quad (2.11)$$

na granicy dielektryka i pokrycia ($x = -H$).

Drugi warunek jest spełniony tylko w stałej temperaturze i przy użyciu wystarczająco „starego” dielektryka, który jest już nasycony atomami metalu⁶.

W dalszej części będą rozważane dwie sytuacje: dla małej intensywności światła desorbującego, czyli dla światła nie powodującego zmiany gęstości atomów wewnątrz pokrycia, oraz dla dużej mocy światła desorbującego powodującego natychmiastową desorpcję wszystkich atomów znajdujących się blisko powierzchni.

2.1.1 Światło desorbujące o małym natężeniu

Zakładamy, że światło użyte do desorpcji atomów jest na tyle słabe, że zaniebdywalna jest zmiana gęstości atomów N blisko powierzchni warstwy pokrywającej ścianki, czyli $N(x = 0) = N_0$, gdzie N_0 jest gęstością atomów alkalicznych wewnątrz warstwy silanowej w nieobecności światła desorbującego w warunkach równowagowych. Korzystając z równania (2.6) oraz z wartości α_0 obliczonej z równania (2.7), zmianę gęstości atomów w przestrzeni par atomowych (2.8) możemy zapisać w postaci:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\alpha N_0}{L} + \gamma n_0 - \left(\gamma + \frac{\beta}{L} \right) n \quad (2.12)$$

której rozwiązaniem jest:

$$n(t) = n_0 + \frac{\alpha_1 N_0}{\beta + \gamma L} [1 - e^{-(\gamma + (\beta/L)t)}] \quad (2.13)$$

Z powyższego rozwiązania widać, że po włączeniu światła desorbującego, gęstość atomów w przestrzeni par atomowych n zaczyna gwałtownie wzrastać

⁶W przypadku czystego szkła występuje także chemiczna adsorpcja atomów alkalicznych do wnętrza szkła.

i osiąga maksimum n_{max}^{weak} odpowiadające nowej sytuacji równowagowej. Czas narastania τ_1 wynosi:

$$\tau_1^{-1} = \gamma + \frac{\beta}{L} \quad (2.14)$$

Maksymalna możliwa zmiana gęstości Δn_{max}^{weak} wynikająca z powyższych równań wynosi:

$$\Delta n_{max}^{weak} = n_{max}^{weak} - n_0 = \frac{\alpha_1}{\beta + \gamma L} N_0 \quad (2.15)$$

Podstawiając $\alpha_1 = k(\lambda)I_L$ oraz równania (2.7) i (2.14) otrzymujemy ostateczną wartość na Δn_{max}^{weak} :

$$\Delta n_{max}^{weak} = \frac{n_0}{\alpha_0} \frac{\beta}{L} \tau_1 k(\lambda) I_L \quad (2.16)$$

Równanie (2.13) jest prawdziwe tylko dla krótkiego przedziału czasu Δt po włączeniu światła desorbującego. Dla czasów większych od τ_1 zmiana gęstości atomów blisko powierzchni ($\sqrt{D_C \cdot \tau_1} \leq x \leq 0$) musi być wzięta pod uwagę.

Po czasie $t \gg \tau_1$ desorpcja staje się bardzo mała i praktycznie nie zmienia się z czasem. Wtedy możemy założyć, że zależność $dn/dt = 0$ jest prawdziwa i używając równania (2.6) możemy przedstawić n jako funkcję $N(0, t)$:

$$\frac{dn}{dt} = 0 = \frac{\alpha N(0, t)}{L} + \gamma n_0 - \left(\gamma + \frac{\beta}{L} \right) n(t) \quad (2.17)$$

i przekształcając powyższe równanie otrzymujemy $n(t)$ równe:

$$n(t) = \frac{\alpha N(0, t) + \gamma L n_0}{\beta + \gamma L} \quad (2.18)$$

Wstawiając do warunku brzegowego (2.10) równanie (2.6) a następnie równanie (2.18):

$$-D_C \frac{\partial N}{\partial x}(0) = \alpha N(0, t) - \beta n(t) = \frac{(\alpha N(0, t) - \beta n_0) \cdot (L\gamma)}{\beta + \gamma L} \quad (2.19)$$

i korzystając z definicji czasu τ_1 (równanie (2.14)) otrzymujemy nowy warunek brzegowy w postaci:

$$-D_C \frac{\partial N}{\partial x}(0) = \gamma \tau_1 [\alpha N(0, t) - \beta n_0] \quad (2.20)$$

Korzystając z powyższego warunku brzegowego i z równania dyfuzji możemy obliczyć wzór na funkcję $n(t)$ dla czasów $t \gg \tau_1$:

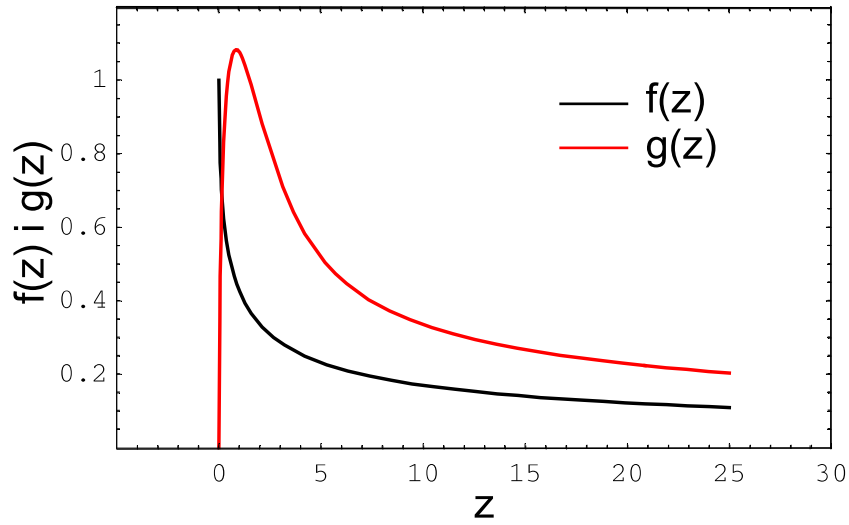
$$n(t) - n_0 = \Delta n_{max}^{weak} f\left(\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.21)$$

gdzie τ_2 :

$$\tau_2 = \frac{D_C}{(\gamma\tau_1)^2} \alpha^2 \quad (2.22)$$

a funkcja $f(z)$ zachowuje się jak $1/\sqrt{z}$ dla $z \gg 1$, i jest przedstawiona na rys. 2.2 [28]:

$$f(z) = e^z \operatorname{erfc}(\sqrt{z}) = e^z \frac{1}{\pi} \cdot \int_{\sqrt{z}}^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (2.23)$$



Rysunek 2.2: Graficzne przedstawienie funkcji używanych do obliczeń gęstości atomów rubidu w przestrzeni par atomowych: czarna krzywa przedstawia funkcję $f(z)$, a czerwona funkcję $g(z)$

Podsumowując: dla małych mocy światła desorbującego mamy dwa różne reżimy pracy: (i) natychmiast po włączeniu światła desorbującego gęstość atomów wzrasta liniowo (widać to z rozwinięcia wzoru (2.13)), (ii) a następnie Δn osiąga swoje maksimum i zaczyna wolno maleć. Spadek gęstości atomów określony jest przez funkcję $f(z)$.

Po wyłączeniu światła desorbującego następuje szybki spadek gęstości atomów wynikający z kondensacji atomów w rezerwuarze.

Ważne jest określenie warunków w jakich możemy stosować teorię w przybliżeniu słabej mocy światła.

Przybliżenie to jest nieprawdziwe jeżeli dla czasów $t \leq \tau_1$ zmiana gęstości atomów ΔN na powierzchni pokrycia organicznego (w warstwie o grubości $h = \sqrt{D_c \tau_1}$ blisko granicy pomiędzy pokryciem a przestrzenią par atomowych) jest porównywalna do początkowej gęstości atomów N_0 . Taka zmiana

gęstości ΔN powoduje maksymalną zmianę gęstości atomów w przestrzeni par atomowych Δn_{max} daną równaniem (równanie wynika z porównania ilości atomów):

$$hS\Delta N = V\Delta n_{max} \quad (2.24)$$

Dzieląc stronami przez S i podstawiając wartość $h = \sqrt{D_C\tau_1}$ oraz korzystając z równań (2.14) i (2.16) otrzymujemy:

$$\sqrt{D_C\tau_1} \cdot \Delta N = \alpha_1\tau_1 N_0 \quad (2.25)$$

Zakładając, że teoria dla niskich mocy światła może być stosowana wtedy gdy $\Delta N \ll N_0$ dostajemy z powyższego równania warunek na współczynnik desorpcji.

$$\alpha_1 < \alpha_S = \sqrt{\frac{D_C}{\tau_1}} \quad (2.26)$$

gdzie α_S oznacza parametr nasycenia szybkości desorpcji α_1 .

Zauważmy, że stosowalność teorii dla niskich mocy światła ściśle zależy od współczynnika dyfuzji atomów w warstwie silanowej.

2.1.2 Światło desorbujące o dużym natężeniu

W tym przypadku zakładamy, że moc światła desorbującego I_L jest na tyle duża, że następuje natychmiastowa desorpcja wszystkich atomów znajdujących się blisko powierzchni warstwy pokrywającej ścianki komórki po włączeniu światła. Można ten warunek zapisać:

$$N(0, t) \cong 0, \quad \text{dla } t > 0 \quad (2.27)$$

Dla nowych warunków brzegowych musimy na nowo przeliczyć strumień atomów J . W równaniu (2.6) możemy zaniedbać człon związany adsorpcją. Wynika to bezpośrednio z warunku brzegowego - przyjmujemy, że wszystkie atomy znajdujące się w warstwie o grubości h zostają natychmiastowo zdesorbowane. Pierwszy człon zależy tylko od ilości atomów jakie napływają na powierzchnię z głębszych części pokrycia ścianek. Wielkość strumienia możemy więc obliczyć z równania dyfuzji (2.9) z warunkami brzegowymi (2.27). Strumień wynosi [8]:

$$J = N_0 \sqrt{\frac{D_C}{\pi t}} \quad (2.28)$$

Wstawiając do równania (2.8) wzór na strumień atomów (2.28) otrzymujemy gęstość atomów $n(t)$ w przestrzeni par atomowych:

$$n(t) - n_0 = \frac{N_0}{L} \sqrt{\frac{D_C}{\pi \gamma}} g(\gamma t) \quad (2.29)$$

gdzie funkcja $g(z)$ przedstawiona na wykresie 2.2 jest zdefiniowana przez:

$$g(z) = e^{-z} \int_0^z \frac{e^\zeta}{\sqrt{\zeta}} d\zeta \quad (2.30)$$

Dla czasów $0 < t < \gamma^{-1}$ przybliżone rozwiązanie równania (2.30) dla $n(t)$ przedstawia się następująco:

$$\Delta n(t) \approx \frac{2N_0}{L} \sqrt{\frac{D_c t}{\pi \gamma}} \quad (2.31)$$

Gęstość atomów w przestrzeni par atomowych osiąga maksimum po czasie $t = \gamma^{-1}$, które wynosi:

$$\Delta n_{max}^{high} = \frac{N_0}{L} \sqrt{\frac{D_C}{\pi \gamma}} \quad (2.32)$$

Dla czasu większego od γ^{-1} gęstość atomów zaczyna wolno maleć zgodnie z:

$$\Delta n(t) \cong \frac{N_0}{L} \sqrt{\frac{D_C}{\pi \gamma}} \frac{1}{\sqrt{\gamma t}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma t}} \Delta n_{max}^{high} \quad (2.33)$$

Podsumowując: dla dużych mocy światła desorbującego mamy również dwa reżimy pracy: (i) po włączeniu światła desorbującego następuje wzrost gęstości atomów w przestrzeni par atomowych proporcjonalnie do $n(t) \sim \sqrt{t}$; (ii) po osiągnięciu maksymalnej gęstości Δn_{max}^{high} rozpoczyna się powolny spadek proporcjonalny do $\sim \frac{1}{\sqrt{t}}$. Maksymalna gęstość atomów w przestrzeni par atomowych jest ograniczona przez współczynnik dyfuzji atomów wewnątrz pokrycia ścianek, co oznacza, że maksymalna liczba atomów, która może zostać zdesorbowana z warstwy silanowej jest ograniczona przez dyfuzję „świeżych” atomów z głębszych obszarów pokrycia organicznego.

W powyższym modelu przedstawiono obliczenia dla sytuacji, w której wszystkie ścianki komórki są oświetlone światłem. Przeważnie w doświadczeniach tylko część komórki jest oświetlana. W takiej sytuacji powinniśmy zmodyfikować równanie (2.8) tak aby:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{S^{ill}}{V} J^{ill} + \frac{S^{dark}}{V} J^{dark} - \gamma(n - n_0) \quad (2.34)$$

gdzie S^{ill} i S^{dark} są odpowiednio oświetloną i nieoświetloną częścią komórki. J^{ill} jest strumieniem atomów płynących przez oświetloną część ścianek, a J^{dark} jest strumieniem atomów przepływających przez powierzchnię pozostającą w ciemnościach. Wartości te wynoszą odpowiednio:

$$J^{ill} = \alpha N^{ill}(0, t) - \beta n(t), \quad J^{dark} = \alpha_0 N^{dark}(0, t) - \beta n(t) \quad (2.35)$$

Pełny, teoretyczny model dynamiki powinien także zawierać pośrednią sytuację, w której wyindukowana desorpcja powoduje natychmiastową zmianę gęstości atomów na granicy warstwy organicznej, ale nie zachodzi warunek (2.27). Powinna także zawierać wzory opisujące szybką relaksację gęstości atomów w przestrzeni par atomowych po wyłączeniu światła desorbującego. Niestety analityczne wyprowadzenie równań jest bardzo skomplikowane - wiąże się z rozwiązaniem cząstkowych równań różniczkowych wyższych rzędów. Do porównania danych z teorią wykorzystuje się więc często numeryczne rozwiązania równania dyfuzji.

2.2 Układ doświadczalny do badań dynamiki

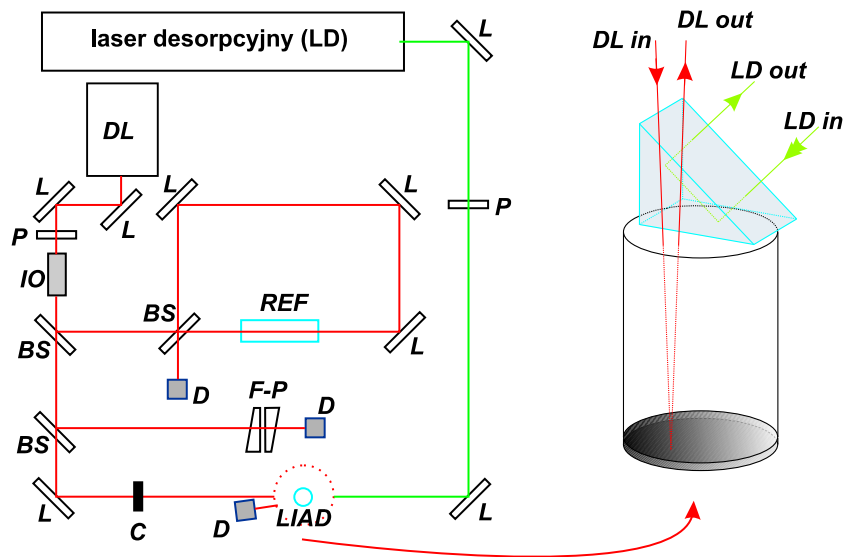
Do badania dynamiki LIADu wykorzystywane były trzy komórki o różnych wymiarach i różnym ciśnieniu gazu buforowego, których wewnętrzne ścianki pokryte zostały poly-dimethylsiloxanem. Przykładowy schemat układu doświadczalnego (w trakcie eksperymentu układ był kilkakrotnie modyfikowany), za pomocą którego możemy obserwować dynamikę zjawiska wyindukowanej desorpcji przedstawiony jest na rysunku 2.3. Układ ten pozwalał na obserwację zjawiska zarówno w reżimie objętościowym jak i w reżimie fali zanikającej.

Detekcja sygnału LIADu opierała się na rejestracji sygnału absorpcji wiązki detekcyjnej, pochodzącej z lasera diodowego, przez pary rubidu.

Światło z lasera detekcyjnego po odbiciu od lusterek korygujących przechodziło przez półfalówkę i izolator optyczny, który minimalizował wpływ światła odbitego od elementów optycznych na pracę lasera (minimalizował szумы oraz skoki modów). Część światła kierowana była za pomocą rozdzielaczy wiązek do komórki referencyjnej i do analizatora widma. Sygnał referencyjny pochodzący ze spektroskopii nasyceniowej⁷ służył do prawidłowego ustawiania i kontrolowania częstości światła z lasera. Pozostała część wiązki przechodziła jednokrotnie lub dwukrotnie przez komórkę LIADową i padała na fotodiode, która pełniła rolę detektora. Przetwarzany przez wzmacniacz fazoczuły sygnał z fotodiody był rejestrowany za pomocą oscyloskopu lub komputera wyposażonego w interfejs GPIB.

Wprowadzany do wzmacniacza homodynowego sygnał w zależności od potrzeb był modulowany amplitudowo przez przerywacz wiązki lub częstotliwościowo. Modulacja częstości światła lasera detekcyjnego możliwa była dzięki podawaniu na elementy piezoelektryczne, do których przyklejone zostało jedno z lusterek rezonatora laserowego, szybkozmiennego napięcia. Powodowało

⁷Spektroskopia nasyceniowa jest jedną z metod subdopplerowskiej spektroskopii laserowej. Więcej informacji na temat spektroskopii nasyceniowej można znaleźć np. w [29].



Rysunek 2.3: Schemat układu eksperymentalnego do badania dynamiki LIADu; DL – laser diodowy, LD – laser desorbujący, L – lustro, BS – rozdzielacze wiązek, D – detektory, IO – izolator optyczny, REF – komórka referencyjna, F-P – analizator widma, P – półfalówki, C – przerywacz wiązeki.

to zmianę długości rezonatora a w konsekwencji zmianę częstotliwości światła wzmacnianego przez ośrodek czynny w laserze.

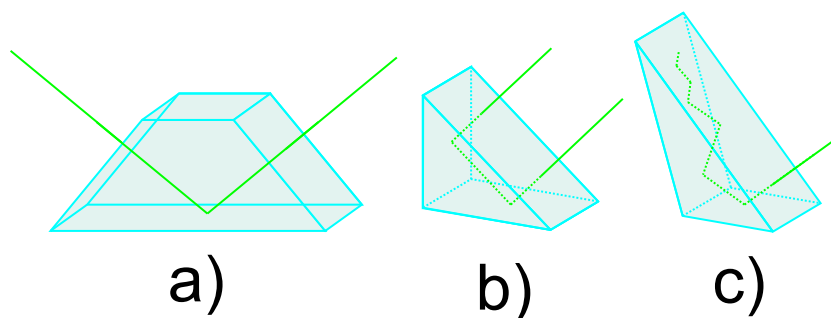
Światło desorbujące pochodzące najczęściej z jonowego lasera argonowego po przejściu przez półfalówkę i polaryzator w zależności od reżimu pracy oświetlało albo dość dużą powierzchnię ścianek komórki, albo dzięki zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia rozchodziło się w komórce jako fala zanikająca.

W trakcie pomiarów wykorzystywano trzy różne, cylindryczne **komórki LIADowe** wykonane ze szkła BK7. Komórki zawierały pary rubidu (naturalny skład izotopowy) i gaz buforowy. Metoda budowy takich komórek jest opisana w rozdziale 1.3 na stronie 10. Najczęściej używaną była cylindryczna komórka wykonana w Sienie o średnicy 2.5 cm i długości 5 cm. Ciśnienie gazu buforowego w tej komórce wynosiło około 150 Torrów. Ciśnienie par rubidu w temperaturze pokojowej (21 °C) w ciemnościach wynosiło 2×10^{-7} Torra [30]. Druga z komórek miała średnicę 2 cm i długość 10 cm. Trzecia była cylindrem o średnicy 5 cm i długości 5 cm. W celu zbudowania detektora typu „hot wire” w komórce tej zatopione były druty wykonane z renu. Niestety klej użyty do połączenia szkła z renem okazał się mało trwały i komórka po kilku dniach eksploatacji zapowietrzyła się i nie była zdatna do dalszego użytku.

Największy problem stanowiło połączenie pryzmatów z komórkami. Użycie pryzmatów było konieczne do wygenerowania fali zanikającej (wynika to z warunków w jakich powstaje całkowite wewnętrzne odbicie) a proces zgrzewania dobrej jakości pryzmatów ze szkłem jest trudny technologicznie. Podgrzana do wysokiej temperatury wyszlifowana powierzchnia szklana traci swoje właściwości (powierzchnia staje się bardzo nierówna).

Problem rozwiązano przez zastosowanie glikolu ($n=1.41$) lub olejku imersyjnego ($n=n_{szka}=1.516$) do łączenia pryzmatów z komórkami o zwykłych płaskich okienkach. Sposób ustawiania pryzmatów pokazany jest na prawej stronie rysunku 2.3).

W celu zminimalizowania niekorzystnego dla eksperymentu rozproszenia światła przetestowano trzy typy pryzmatów. Najkorzystniejszym rozwiązaniem



Rysunek 2.4: Pryzmaty używane do wprowadzania światła desorbującego w wzbudzeniach zanikających.

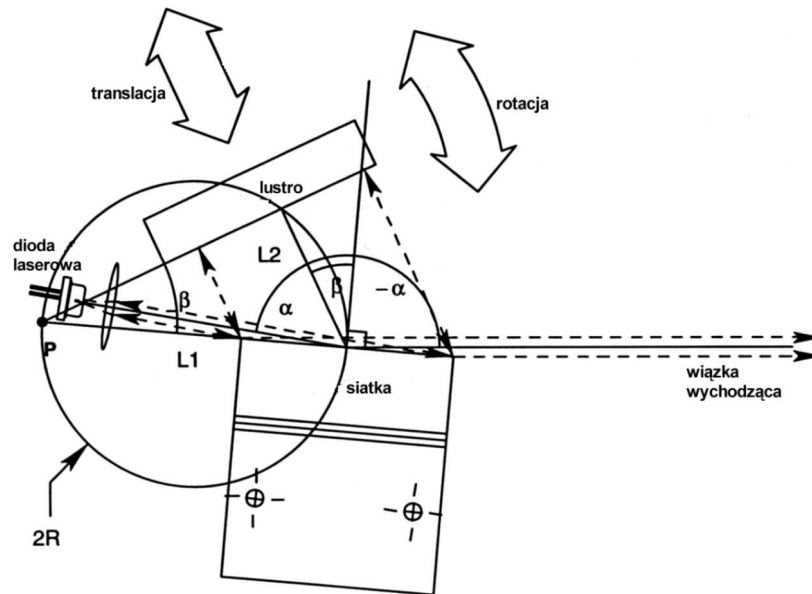
było użycie pryzmatu typu c) z rysunku 2.4 połączonego ze szkłem za pomocą olejku imersyjnego. Pryzmat ten można było stosować w odróżnieniu od pryzmatów a) i b) dla różnych kątów padania. W pryzmatach a) i b) ustawienie innego kąta padania światła desorbującego od pokazanego na rysunku 2.4 powodowało padanie nieewanescentne⁸ części odbitego światła, co zakłócało pomiary.

Jako **laser detekcyjny** używane były dwa lasery diodowe: laser *EOSI 2001* z zewnętrznym rezonatorem typu Metcalfa-Littmana firmy *Environmental Optical Sensors Incorporated*, oraz laser *TEC 100 Littrow Laser System: LYNX* z zewnętrznym rezonatorem typu Littrowa firmy *Sacher Lasertechnik Group*.

Laser EOSI posiada rezonator z rotującym lustrem pokazany na rysunku 2.5⁹. Silnie odbijająca tylna powierzchnia diody służy jako jedno z lusterek re-

⁸Światło desorbujące propagowało się jak w przypadku wzbudzeń objętościowych.

⁹Rysunek pochodzi z [31].



Rysunek 2.5: Układ rezonatora lasera EOSI 2001

zonatora. Światło załamane na siatce dyfrakcyjnej jest odbijane przez drugie lustro. Wybierana jest w ten sposób długość fali światła według wzoru:

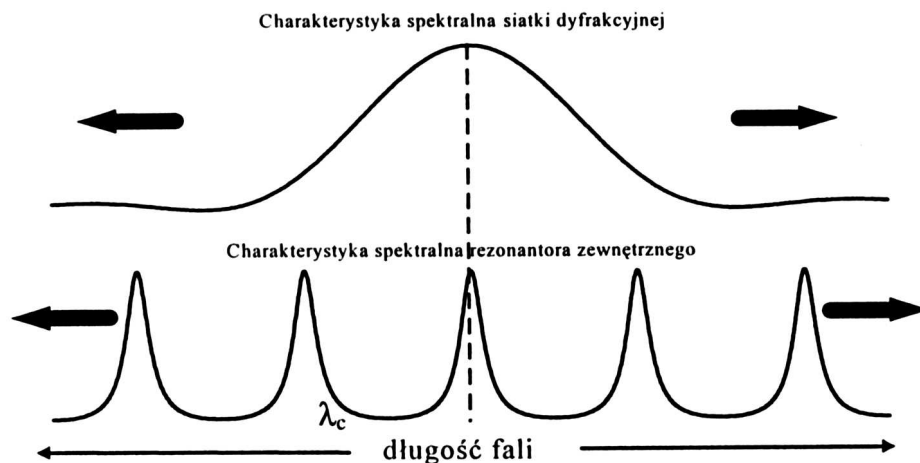
$$\lambda_g = \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{md} \quad (2.36)$$

gdzie α jest kątem padania, β jest kątem odbicia w pierwszym rzędzie dyfrakcji, d jest stałą siatki, a m jest rzędem ugięcia. λ_g jest długością fali emitowanej przez laser. 40 procent mocy emitowanej przez diodę jest zawartych w promieniu zerowego ugięcia opuszczającego rezonator. Promień ten nie odchyła się przy przestrajaniu lasera, ponieważ podczas przestrajania zarówno siatka dyfrakcyjna jak i dioda laserowa pozostają nieruchome.

Zmianę długości fali w tym układzie można uzyskać obracając lustro. Zmienia się wtedy wartość kąta β i inna długość fali jest odbijana z powrotem do diody laserowej. Obrót siatki dyfrakcyjnej przesuwa jej charakterystykę spektralną. Warunkiem generacji pracy jednomodowej jest pokrycie się jednego z maksimum wneli z maksimum krzywej spektralnej siatki (rys. 2.6¹⁰). Jest to równoważne warunkowi:

$$\lambda_g = \lambda_c \quad (2.37)$$

¹⁰Rysunek pochodzi z [31].



Rysunek 2.6: Charakterystyka spektralna siatki dyfrakcyjnej i rezonatora zewnętrznego.

gdzie λ_g jest długością fali odbitej przez siatkę, a λ_c jest jedną z długości własnych rezonatora:

$$\lambda_c = \frac{2(L_1 + L_2)}{n} \quad (2.38)$$

gdzie n jest liczbą całkowitą, a L_1 i L_2 są długościami optycznymi między elementami rezonatora. Przyrównując równania (2.36) i (2.38) otrzymujemy relację:

$$L_1 + L_2 = \frac{n}{2md}(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (2.39)$$

Jest to równanie okręgu o promieniu $n/2md$. Wyznacza to sposób montowania lustra. Lustro wykonuje jednoczesny ruch obrotowy i translacyjny będąc umocowane na ramieniu, którego oś obrotu znajduje się w punkcie P (rys. 2.5). Tak więc aby otrzymać ciągłe przestrajanie należy spełniać warunek:

$$L_1 = \frac{n}{md} \sin \alpha \quad (2.40)$$

Dioda laserowa AlGaAs stanowiąca ośrodek czynny może emitować światło o długości fali w zakresie 792 do 802 nm. Wiązka laserowa miała kształt eliptyczny o wymiarach półosi 1 i 3,5 mm. Maksymalna gęstość mocy lasera w czasie pomiarów mogła wynosić około 130 mW/cm². Pomiar mocy został wykonany przy pomocy miernika *Fieldmaster* firmy *Coherent*. Szerokość spektralna światła laserowego przy pracy jednomodowej wynosiła mniej niż 4 MHz. Temperatura diody laserowej i natężenie prądu płynącego przez diodę

ustawiane było na sterowniku w zasilaczu lasera (*Electronic Control Unit*). W trakcie pomiarów prąd płynący przez diodę miał natężenie 65 mA (maksymalne natężenie prądu zasilania diody wynosiło 75 mA; minimalne natężeniu prądu, przy którym dioda laserowa emitowała promieniowanie wynosiło około 35 mA). Temperatura pracy diody laserowej ustawiana była w zakresie od 21,4°C do 24,7°C (zakres przestrajania temperatury wynosi od 17°C do 27°C).

Ustawienie długości fali światła laserowego możliwe jest w tym laserze poprzez ręczny obrót strojonego lustra. Precyzyjne strojenie częstości promieniowania laserowego było możliwe przy pomocy elementów piezoelektrycznych regulujących obrotem lustra. Element piezoceramiczny pracował przy nominalnym napięciu 50 V, które można było zmieniać o ± 8 V. Zmiana napięcia na piezoelemencie dokonywana była automatycznie przez podłączenie generatora przebiegów okresowych do gniazda PzT MOD, znajdującego się w sterowniku lasera.

Laser TEC 100: LYNX posiada rezonator typu Littrowa pokazany na rysunku 2.7¹¹. Jedna z powierzchni diody pokryta jest warstwą antyre-



Rysunek 2.7: Laser TEC 100 LYNX.

fleksyjną. Przechodząca przez nią wiązka jest kolimowana na siatce dyfrakcyjnej. Siatka pochylona jest pod pewnym kątem, tak że pierwszy rząd ugięcia zawracany jest z powrotem do diody. Wiązka wychodząca stanowi światło odbite bezpośrednio od siatki (zerowy rząd ugięcia). Kiedy siatka jest obracana zmienia się kąt odbicia wiązki zerowego rzędu (około 0.4 mrad w zakresie przestrajania przy pomocy piezoelementów).

Dioda laserowa znajdująca się w tym laserze może emitować światło w zakresie 785 do 805 nm o maksymalnej mocy do 50 mW. Szerokość spektralna promieniowania laserowego była mniejsza niż 2 MHz. Sterowanie laserem odbywało się poprzez sterownik modułowy *Modular Laser Driver 1000*, który umożliwiał stabilizację temperatury w zakresie od 17°C do 27°C. Generator

¹¹Rysunek pochodzi ze strony www.producenta.lasera.

w sterowniku pozwalał na zmianę napięcia o 120 V na elementach piezoelektrycznych obracających siatką, co powodowała zmianę długości fali światła o 0.5 nm. Zakres przestrajania częstości fali promieniowania laserowego bez skoków modów wynosił 30 GHz. Tak duży zakres przemiatania częstości był możliwy dzięki sprzężeniu zmiany napięcia na elementach piezoelektrycznych z prądem zasilania diody laserowej.

W trakcie pomiarów diodę laserową zasilano prądem o natężeniu 110 mA, a temperatura diody wynosiła około 23°C. Napięcie podawane na elementy piezoelektryczne wynosiło około 85 V.

Najczęściej używanym **laserem desorpcyjnym** był jonowy laser argonowy *ILA 120* firmy *Carl Zeiss Jena*. Pracował on na długościach fali światła 488 i 514 nm. Używany był także do pompowania lasera barwnikowego *375B Dye Laser* firmy *Spectra Physics Inc.* pracującego na rodhaminie 6G. Laser barwnikowy pracował wielomodowo na długościach fali od 585 do 620 nm. Jako laser desorpcyjny używany był także femtosekundowy laser firmy *Spectra Physics Lasers Inc.*, model *Tsunami* (pracował w modzie bez generacji impulsów) pompowany przez laser firmy *Spectra Physics Lasers Inc.*, typu *Millennia VsJs*. Pracował on na długościach fali światła od 750 do 800 nm.

Wzmacniacz fazoczuły typu *SR 830* firmy *Stanford Research Systems* sterowany przez komputer wyposażony w interfejs GPIB służył do rejestracji słabych sygnałów zbieranych na fotodiodach. Sygnał referencyjny podawany na wzmacniacz pochodził z generatora HP 33120A lub ze sterownika przerywacza wiązki. Wzmacniacz pracował przy stałych czasowych od 100 ms do 1 s. Czulość wzmacniacza ustawiona była od 1 mV do 200 mV.

Używano także analogowego wzmacniacza fazoczułego firmy *Priceton Applied Research* model *128*.

Generator napięć okresowych typu *33120A* firmy *Hewlett Packard* używany był do przestrajania częstości lasera. Do szybkiego przemiatania lasera EOSI (obserwacja pełnego widma linii D_1 rubidu) używane było trójkątne napięcie okresowe o amplitudzie 2,7 V zmieniane z częstością 60 Hz. W przypadku lasera LYNX używane było napięcie o amplitudzie 400 mV i częstości 60 Hz. Do szybkiej modulacji FM sygnału używanej przy pracy ze wzmacniaczem homodynowym generowane było napięcie o amplitudzie 50 – 120 mV z częstością 259 Hz.

Przerywacz wiązki model *MC1000 Optical Chopper* firmy *THORLABS* służył do amplitudowego modulowania sygnału. Częstość modulacji wynosiła około 877 Hz. Prostokątny sygnał referencyjny generowany przez sterownik przerywacza podawany był na wzmacniacz homodynowy.

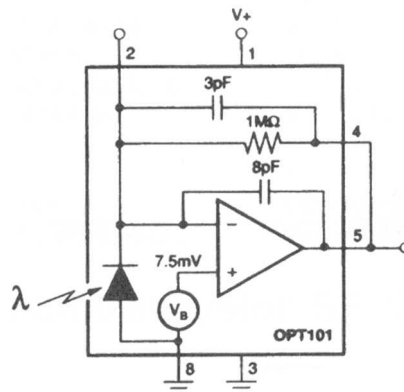
Izolator optyczny *I-80-T5H* firmy *Isowave* dostrojony do długości światła 795 nm używany był do redukcji wpływu odbitego światła na pracę lasera.

Redukcja sygnału przez izolator była na poziomie 42 decybeli.

Konfokalny interferometr Fabry – Perota typu *KB 6306* służył do rejestracji częstości światła podczas przestrajania. Przedział wolnej dyspersji tego interferometru wynosił 1.5 GHz. Lustra w tym interferometrze miały najwyższy współczynnik odbicia dla długości fali 589 nm. Powodowało to dodatkowe, niekorzystne poszerzenie prążków interferencyjnych.

Cylindryczna **komórka referencyjna** wykonana z pyrexu, o średnicy 2.5 cm i długości 5 cm służyła do obserwacji spektroskopii nasyceniowej. Komórka zawierała rubid o naturalnym składzie izotopowym. W trakcie pracy komórkę podgrzewano do temperatury około 60°C, co odpowiadało ciśnieniu par atomowych rubidu 4×10^{-6} Torra [30].

Schemat budowy **detektorów światła** przedstawiony jest na rys. 2.8. Główny element układu OPT 101 [32] składał się z fotodiody ze wzmacniaczem transimpedacyjnym, scalonych w jednej strukturze. Wzmacniacz daje napięcie, które jest wprost proporcjonalne do natężenia strumienia światła wchodzącego w strefę pomiaru. W celu redukcji szumów do detektorów został



Rysunek 2.8: Schemat budowy detektora opartego na układzie scalonym OPT 101.

przyklejony filtr pasmowy *Kodak Wratten Gelatin filter No.87* przepuszczający światło o długościach fali dłuższych niż 750 nm.

Sygnał przetworzony przez wzmacniacz homodynamiczny był rejestrowany przez komputer wyposażony w interfejs GPIB lub przez **oscylloskop cyfrowy Waverunner LT 322** firmy *LeCroy*. Maksymalna stała podstawy czasu tego oscylloskopu wynosiła 1000s/div co pozwalało rejestrować nawet bardzo długie pomiary.

2.3 Badania dynamiki LIADu

W przeprowadzonym eksperymencie została zbadana dynamika wyindukowanej światłem desorpcji atomowej dla różnych długości fali światła desorbującego, oraz dla różnych sposobów oświetlania komórki. Pomiarów zostały wykonane zarówno dla zwykłego oświetlania ścianek komórki (wzbudzenie objętościowe) jak i przy wykorzystaniu fali zanikającej.

Wykonanie pomiarów z użyciem fali zanikającej było trudne technologicznie, ponieważ nie dysponowaliśmy komórką LIADową z pryzmatem. W celu uzyskania fali zanikającej użyto zwykłej komórki z doklejanym za pomocą olejku imersyjnego pryzmatem.

Pomiary były trudne do wykonania z powodu długiego czasu oczekiwania na powrót do warunków początkowych po jakimkolwiek oświetlaniu komórki. W celu uzyskania identycznych warunków początkowych przed i po oświetlaniu komórki (uzyskaniu tej samej gęstości atomów w warstwie pokrywającej ścianki), należało pozostawić komórkę w ciemnościach co najmniej przez dwadzieścia cztery godziny po jej oświetlaniu. Olejek imersyjny, który łączył pryzmat z jednym z okienek komórki wypływał spod pryzmatu powodując zmianę warunków eksperymentalnych. Wypływanie oraz wyparowywanie olejku imersyjnego powodowało powstawanie pęcherzyków powietrza pomiędzy pryzmatem a okienkiem komórki. Powodowało to zwiększenie ilości światła rozproszonego w komórce, oraz możliwość nieewanescentnego wnikania światła desorbującego do komórki. Ograniczało to czas pomiarów bez ingerencji w eksperymentalny zestaw pomiarowy do kilku godzin. Ponowne ustawienie pryzmatu wiązało się z czyszczeniem okienek komórki oraz ponownym ustawieniem wiązki detekcyjnej. Taka zmiana ustawień nie gwarantowała uzyskiwania sygnału o tym samym natężeniu.

Z powodu ograniczenia czasu trwania pomiarów bez zmiany ustawień lasera detekcyjnego i pryzmatu pomiary wykonywano co półgodziny. Umożliwiało to wykonywanie około ośmiu pomiarów dziennie. Tak krótka przerwa pomiędzy pomiarami powodowała spadek natężenia sygnałów uzyskiwanych w kolejnych pomiarach¹².

Zmiana ustawień w zestawie eksperymentalnym powodowała też różnice w pomiarach odbywających się w różnych dniach¹³.

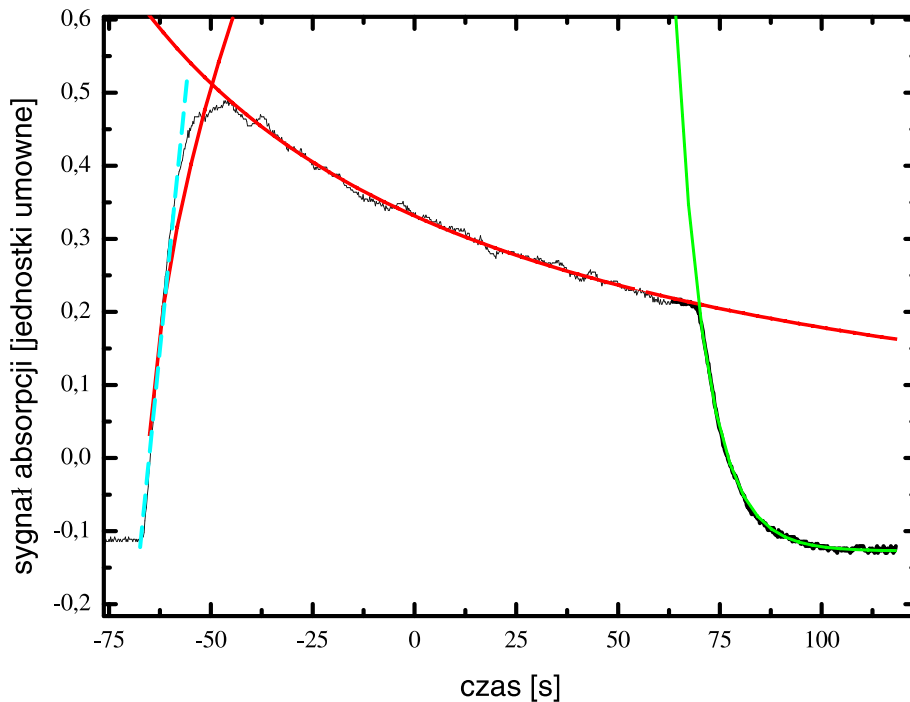
Analizując uzyskane wyniki założono, że moc wiązki detekcyjnej jest na tyle mała, że absorpcja zależy liniowo od ilości atomów w przestrzeni par atomowych w komórce.

W dalszych rozważaniach jako sygnał dynamiki uważana będzie wielkość

¹²Jest to widoczne na rysunkach 2.14 i 2.10.

¹³Będzie to widoczne na rysunku 2.14.

absorpcji wiązki detekcyjnej w komórce LIADowej, a nie całkowita liczba atomów w przestrzeni par atomowych. Wprowadza to oczywiście ograniczenia w interpretacjach sygnału i dlatego wszystkie porównania oparte będą na pomiarach pochodzących z tego samego dnia¹⁴.



Rysunek 2.9: Sygnał dynamiki obserwowany przy częściowym oświetlaniu ścianek komórki przez wiązkę światła desorbującego o długości fali 514 nm. Gęstość mocy światła desorbującego wynosiła $1,2 \text{ W/cm}^2$. Niebieska linia przedstawia dopasowanie proste do pierwszej części sygnału. Czerwone linie przedstawiają dopasowanie krzywych do pierwszej i drugiej części sygnału na podstawie równań wynikających z teorii dla dużej mocy światła desorbującego. Zielona krzywa przedstawia eksponencyjny zanik atomów w przestrzeni par atomowych po wyłączeniu światła desorbującego.

Na rysunku 2.9 przedstawiony jest typowy kształt sygnału otrzymywanego w czasie badania dynamiki. Pomiarzy zostały wykonane przy oświetlaniu części okienek w reżimie objętościowym. Okienka były oświetlane przez wiązkę światła o długości fali 514 nm pochodzącą z jonowego lasera argonowego. Średnica wiązki wynosiła 5 mm. Gęstość mocy światła desorbującego wynosiła 1.2 W/cm^2 . Oświetlana powierzchnia komórki była więc w przybliżeniu wiel-

¹⁴Wyznaczenie dokładnej liczby atomów wiązałoby się z wyznaczeniem całkowitej drogi optycznej wiązki w komórce, która mogła zmieniać się wraz ze zmianą ustawień wiązki detekcyjnej (wiązka detekcyjna nie padała prostopadle do płaszczyzny okienek komórki).

kości dwóch powierzchni wiązki¹⁵ (plus powierzchnia oświetlana mniejszą mocą światła wynikająca z odbić wiązki od szkła). W komórce, w trakcie pomiarów widoczne było także światło pochodzące z rozproszenia na elementach optycznych w torze wiązki desorpcyjnej. Światło to miało jednak stałe natężenie i dlatego jego wpływ na pomiary można było pominąć. Pomiary wykonywane były przy wyłączonym świetle w laboratorium tak, by nie było dodatkowych zakłóceń.

Jako laser detekcyjny używany był laser TEC 100: LYNX. Wiązka światła o gęstości mocy rzędu $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ przechodziła jednokrotnie przez komórkę, gdzie następowała jej absorpcja w parach rubidu. Światło z lasera detekcyjnego dostrojone było do częstości rezonansowej linii D_1 izotopu 85 rubidu (dopplerowsko poszerzone przejścia pomiędzy poziomami w strukturze nadsubtelnej $5S_{1/2}F = 3 \rightarrow 5P_{1/2}F' = 2$ i $5S_{1/2}F = 3 \rightarrow 5P_{1/2}F' = 3$)¹⁶.

Detekcja odbywała się przy użyciu wzmacniacza homodynowego przy częstotliwościowym modulowaniu światła z lasera. Modulacja częstości odbywała się przez podawanie zmiennego trójkątnego napięcia z generatora na elementy piezoelektryczne w rezonatorze lasera. Amplituda napięcia z generatora wynosiła 110 mV, a częstość modulacji 259 Hz. Odpowiadało to zmianie częstości światła o około 1 GHz. Referencyjny prostokątny sygnał podawany do wzmacniacza homodynowego pochodził również z generatora.

Dla jasności opisu kształt sygnału na rysunku 2.9 podzielmy na trzy części: pierwsza część przedstawiać będzie szybki wzrost gęstości atomów w przestrzeni par atomowych, druga powolny spadek gęstości, a trzecia szybki spadek gęstości po wyłączeniu światła desorbującego.

W pierwszej części widzimy, że po włączeniu światła desorbującego¹⁷ nastąpił bardzo szybki wzrost absorpcji wiązki detekcyjnej. Wzrost wynikał ze zwiększenia się liczby atomów w przestrzeni par atomowych w wyniku procesu wyindukowanej desorpcji¹⁸. Do tej części sygnału, dla porównania została dopasowana linia prosta zgodna z przewidywaniami teoretycznymi dla małych mocy światła desorbującego, oraz krzywa zgodna z równaniem (2.31), wynikająca z teorii dla dużych mocy światła desorbującego.

Czerwona krzywa została dopasowana w programie komputerowym „Origin”

¹⁵Światło nie padało prostopadle do powierzchni okienek, tak więc oświetlana powierzchnia była nieznacznie większa.

¹⁶Informacje na temat poziomów energetycznych rubidu można znaleźć w dodatku A na stronie 79.

¹⁷Początek osi czasu związany jest z rejestracją danych przez oscyloskop. Czas „0” nie oznacza początku oświetlania komórki światłem desorbującym. Oświetlanie komórki rozpoczęło się dla czasu około $t=-60\text{s}$.

¹⁸Dokładny opis przebiegu procesów zachodzących w trakcie oświetlania komórki znajduje się w rozdziale opisującym właściwości LIADu na stronie 16.

przy zastosowaniu równania:

$$y = y_0 + a \cdot \sqrt{b \cdot (x - x_0)} \quad (2.41)$$

gdzie a , b , x_0 i y_0 były dopasowanymi parametrami.

Prosta została dopasowana metodą regresji liniowej w tym samym programie. Porównując oba dopasowania można zauważyć, że prosta wynikająca z teorii dla małych mocy SD dość dokładnie odzwierciedla otrzymane wyniki w pierwszej fazie wzrostu, a gorzej przedstawia końcowy wzrost liczby atomów. Natomiast czerwona krzywa niezbyt dobrze odwzorowuje początek wzrostu gęstości atomów a lepiej odtwarza końcowy wzrost ilości atomów w przestrzeni par atomowych. Można więc wnioskować, że pracowaliśmy w przypadku pośrednim i powinniśmy używać metod numerycznych do obrazowania otrzymanego kształtu.

Do drugiej części sygnału, przedstawiającego wolny spadek gęstości atomów po ustaleniu nowych warunków równowagi, wynikający ze skończonej ilości atomów w warstwie pokrywającej ścianki, dopasowano krzywą zgodną z równaniem (2.33). Krzywa została dopasowana także w programie „Origin” stosując wzór:

$$y = y_0 + \frac{a}{2c} \cdot \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{x - x_0}} \quad (2.42)$$

gdzie a i b były parametrami otrzymanymi z fitowania wzoru (2.41), a x_0 , y_0 i c były parametrami dopasowywanymi.

Krzywa dokładnie opisuje otrzymany kształt sygnału absorpcji. Na kształt sygnału w tej części ma wpływ początkowa ilość atomów w warstwie pokrywającej ścianki N_0 , szybkość dyfuzji atomów w oświetlanej i nieoświetlanej części warstwy (współczynniki dyfuzji D_c i D_0), oraz szybkość kondensacji do rezerwuaru γ (równa odwrotności czasu dochodzenia sygnału do maksymalnej wartości w trakcie oświetlania komórki). Niestety pomimo tak dobrego dopasowania krzywej z sygnału absorpcji jaki został przedstawiony na wykresie nie możemy odczytać tych wartości. Żeby można było odczytać wymienione wielkości na osi rzędnych należałoby przedstawić liczbę atomów $n(t)$ znajdujących się w przestrzeni par atomowych. Niestety sposób detekcji w opisywanym eksperymencie w tym rozdziale został tak zaprojektowany aby pozwalał tylko na rejestrację absorpcji bez przeliczania jej na liczbę atomów. Znacznie upraszczało to wykonywanie pomiarów a zarazem pozwalało na porównywanie dynamiki dla wzbudzenia objętościowego i zanikającego. Uniemożliwiło jednak wyznaczenie tak ważnych dla dynamiki LIADu parametrów.

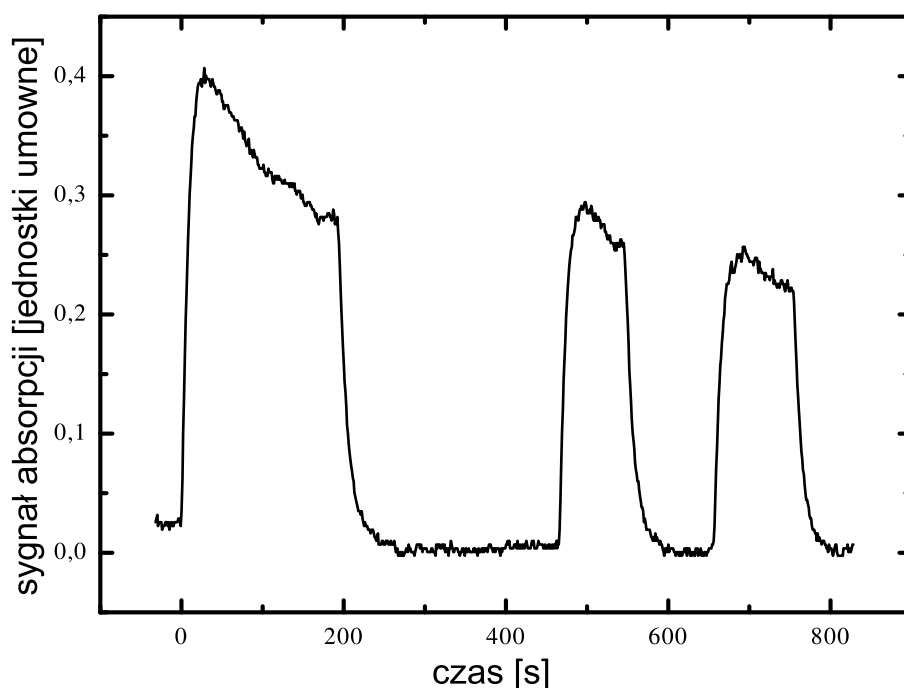
Do trzeciej części przedstawionego sygnału dopasowano krzywą przedstawia-

jącą zanik eksponencjalny na podstawie równania:

$$y = y_0 + d \cdot e^{-(x-x_0)/\tau_z} \quad (2.43)$$

gdzie d , τ_z , y_0 i x_0 były dopasowanymi parametrami. Parametr τ_z wyrażał czas zaniku i wynosił $\tau_z = 7,55 \pm 0,05s$. Czas ten w różnych pomiarach nie był stały, lecz zależał od mocy światła desorbującego (wzrastał wraz z mocą SD) oraz od sposobu oświetlania komórki.

Zależność czasu zaniku po wyłączeniu SD od mocy tego światła można wyjaśnić przyjmując, że używając większej mocy SD „wyrzucamy” więcej



Rysunek 2.10: Sygnał dynamiki obserwowany przy kilkukrotnym włączaniu i wyłączeniu światła desorbującego.

atomów z warstwy pokrywającej ścianki. Zmniejszamy przez to gęstość atomów w warstwie i zgodnie z wzorem (2.3) zmniejszamy desorpcję. Stosunek szybkości procesów desorpcji do szybkości procesów adsorpcji po wyłączeniu światła jest więc znacznie mniejszy w przypadku oświetlania komórki SD o dużej mocy niż w przypadku oświetlania SD o małej mocy.

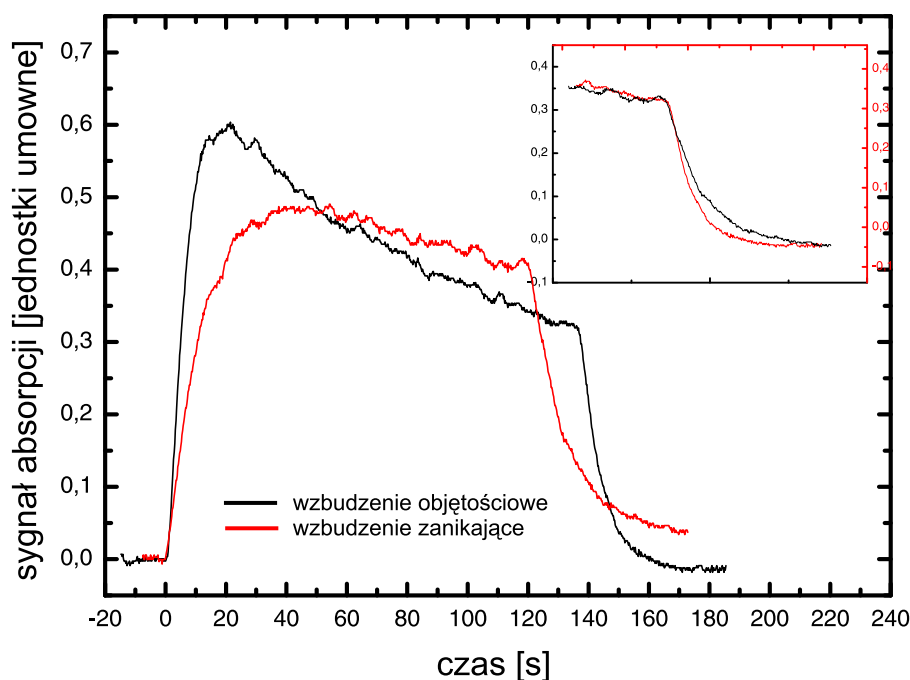
Eksperymentalnie zbadana zależność czasu zaniku od mocy światła desorbującego przedstawiona jest dokładnie w pracy [13].

Zależność czasu τ_z od sposobu oświetlania komórki będzie omówiona wraz z wykresami przedstawiającym dynamikę w reżimie wzbudzania zanikającego.

Na rysunku 2.10 przedstawiony jest kształt dynamiki przy kilkukrotnym włączaniu i wyłączeniu światła desorbującego. Po pierwszym oświetlaniu komórki światłem desorbującym gęstość atomów w komórce wraca do początkowych warunków równowagowych. Kolejne oświetlanie po kilku minutach przerwy powoduje ponowny wzrost wartości liczby atomów w przestrzeni par atomowych. Sygnał nie wraca jednak do swojej pierwotnej wartości Δn_{max} . Wynika to z faktu, że powierzchnia pokrywająca ścianki komórki nie zdążyła ponownie nasycić się atomami rubidu. Przy oświetlaniu komórki małą mocą światła lub oświetlając tylko część powierzchni ścianek relaksację do warunków bliskich warunkom początkowym przyspiesza dyfuzja atomów z głębszych lub nieoświetlanych części warstwy pokrywającej ścianki. Będzie to omówione w dalszych rozdziałach tej pracy opisujących efekt wyindukowanej desorpcji w niestacjonarnych warunkach, w których rezerwuuar atomów nie wpływa na procesy zachodzące w warstwie silanowej. Wydłużając czas pomiędzy kolejnymi oświetleniami ścianek zwiększamy maksymalny otrzymywany sygnał. Taka sytuacja znacznie wpływa na sposób wykonywania pomiarów o czym była mowa powyżej. Optymalny czas po którym powinny zachodzić po sobie pomiary to powyżej dwudziestu czterech godzin. Mamy wtedy prawie całkowitą pewność, że liczba atomów w warstwie silanowej wróciła do początkowej wartości.

Badania dynamiki wyindukowanej światłem desorpcji atomowej przy użyciu fali zanikającej jako światła desorbującego przyniosły niespodziewany rezultat. Kształt sygnału dynamiki okazał się znacząco różny od dobrze znanych z literatury profili dynamiki (np. z [33]). Na rysunku 2.11 pokazane są wyniki uzyskane dla dwóch reżimów pracy – wzbudzenia zanikającego (czerwona krzywa) i wzbudzenia objętościowego (czarna krzywa). Pomiary w obu przypadkach zostały wykonane dla tej samej gęstości mocy światła o długości fali 514 nm padającego na komórkę. Tak jak w poprzednim przypadku SD pochodziło z jonowego lasera argonowego. W celu uzyskania fali ewanescentnej użyto pryzmatu pokazanego na rysunku 2.4 c), połączonego z okienkiem za pomocą olejku imersyjnego. Kąt padania światła na komórkę w przypadku fali zanikającej wynosił 46.47° ¹⁹. Porównując kształt sygnału dla wyładowania objętościowego i zanikającego widzimy, że druga część sygnału ma całkiem inny charakter w przypadku wzbudzenia zanikającego. Funkcja opisująca sygnał w drugiej części jest funkcją wklęsłą a nie wypukłą. Nie jest to więc zgodne z wcześniej opisaną teorią dynamiki w jednym wymiarze. Stosowanie wzorów użytych do dopasowania krzywej teoretycznej do wyników w wzbudzeniu objętościowym w tym przypadku nie daje dobrych rezultatów. Także użycie metod numerycznych do

¹⁹Podany kąt jest kątem padania na granicę szkło – PDMS.



Rysunek 2.11: Porównanie kształtu dynamiki dla wzbudzenia zanikającego (czerwone krzywe) i objętościowego (czarne krzywe). Pomiary zostały wykonane przy użyciu SD o długości fali 514 nm i gęstości mocy $1.2W/cm^2$. W małym okienku pokazane jest nałożenie wyników przy przeskalowaniu osi odciętych tak aby czasy wyłączenia SD odłożone były w tym samym miejscu. Oś rzędnych została przeskalowana tak aby sygnały w chwili wyłączenia światła i w chwili zakończenia pomiaru dla obu krzywych znajdowały się w tym samym miejscu na wykresie. Przeskalowane osie rzędnych przedstawione są na wykresie.

pośredniej mocy światła desorbującego do opisu tego sygnału w ogóle nie działa [14].

Zauważona zmiana sygnału nie wynika ze zmiany natężenia SD w drugim ośrodku, co występuje w przypadku stosowania fali zanikającej²⁰. Badania pokazują, że nawet dla bardzo małych mocy światła desorbującego w reżimie wzbudzenia objętościowego nie obserwuje się zmiany kształtu sygnału dynamiki [14].

Porównując pomiary dla wzbudzenia objętościowego i zanikającego można zauważyć także różnice w czasach relaksacji w trzeciej części sygnału. Dla fali zanikającej czas zaniku wynosi $\tau_z = 11.95 \pm 0.10s$ ²¹. Zmiany czasu relaksa-

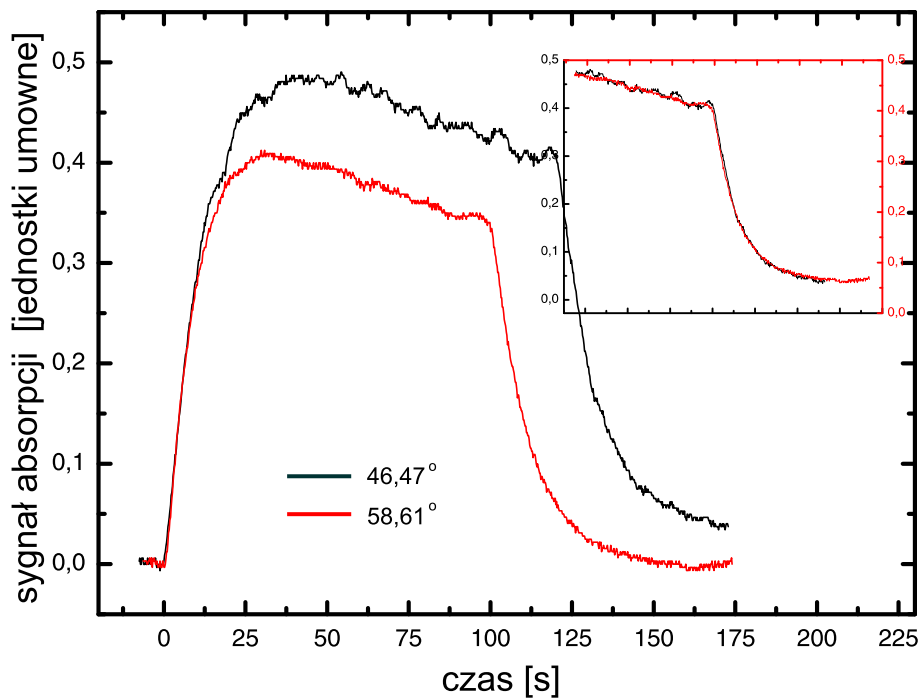
²⁰Zależność natężenie światła od kąta padania i odległości od granicy ośrodków w drugim ośrodku dla fali zanikającej opisany jest w dodatku B na stronie 81.

²¹Porównywany pomiar wykonany w reżimie wzbudzenia objętościowego to ten sam co prezentowany powyżej. Czas zaniku dla tego pomiaru wynosi: $\tau_z = 7,55 \pm 0,05s$.

cji jak i zmiany maksymalnej wartości sygnału można jednak wytłumaczyć zmianą natężenia SD i zmianą wielkości oświetlanej powierzchni.

W celu głębszego zbadania praw rządzących dynamiką w reżimie fali zanikającej zbadano zależność sygnału od kąta padania światła desorbującego (rys. 2.12) oraz od polaryzacji tego światła (rys. 2.13).

Na wykresie 2.12 przedstawiono dynamikę LIADu dla dwóch kątów pada-



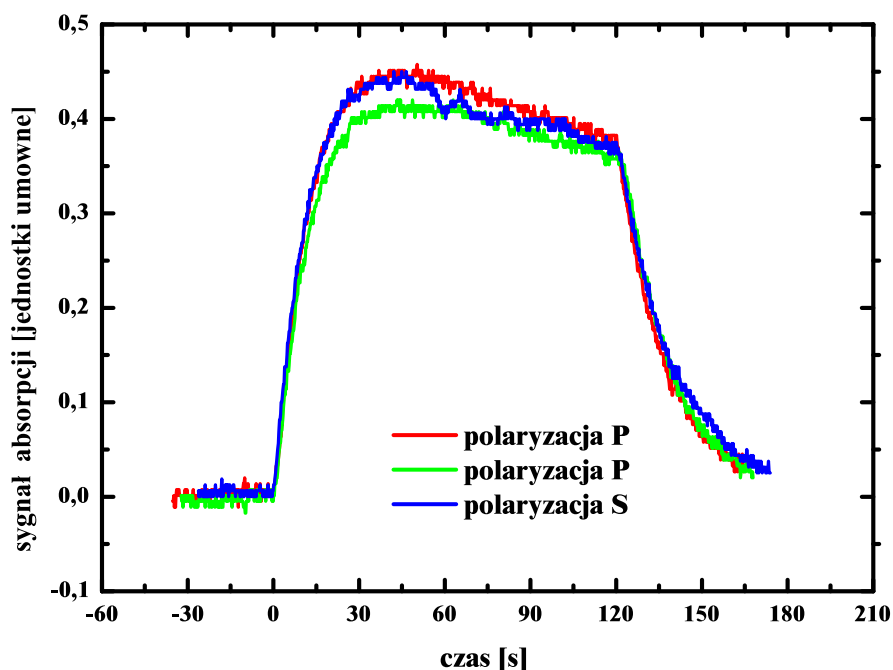
Rysunek 2.12: Dynamika LIADu dla dwóch kątów padania: 46.47° (czarna krzywa) i 56.61° (czerwona krzywa). SD miało długość fali 514 nm i gęstość mocy $1.2W/cm^2$. W prawym górnym rogu pokazane jest nałożenie na siebie wyników, tak aby czas odpowiadający końcowi oświetlania odłożony był na osi odciętych w tym samym miejscu. Przeskalowane osie rzędnych przedstawione są odpowiednim kolorem na wykresie.

nia światła na granicę rozdzielającą szkło i PDMS: 46.47° (czarna krzywa) i 56.61° (czerwona krzywa). Kąt 46.47° był „bezpiecznym” kątem, dla którego zachodziła pewność, że do wnętrza komórki wnika tylko fala zanikająca²², i przy którym występuje mała ilość światła rozproszonego. Kąt 56.61° był maksymalnym kątem padania, na który pozwalał pryzmat użyty w eksperymencie²³. Ciekawa byłaby obserwacja dla jeszcze większych kątów padania

²²Kąt graniczny wynosił około 42 stopni.

²³Dla wyższych kątów światło nie padało na podstawę pryzmatu, tylko od razu padało na jego tylną ściankę.

(powyżej 68°), ponieważ dla takich kątów fala zanikająca propagowałaby się tylko w warstwie silanowej i nie wnikałaby do przestrzeni par atomowych. Pomiary wykonano dla tych samych parametrów światła desorbującego co w poprzednio opisywanych pomiarach. Jak widać z przedstawionego rysunku oba sygnały są bardzo podobne do



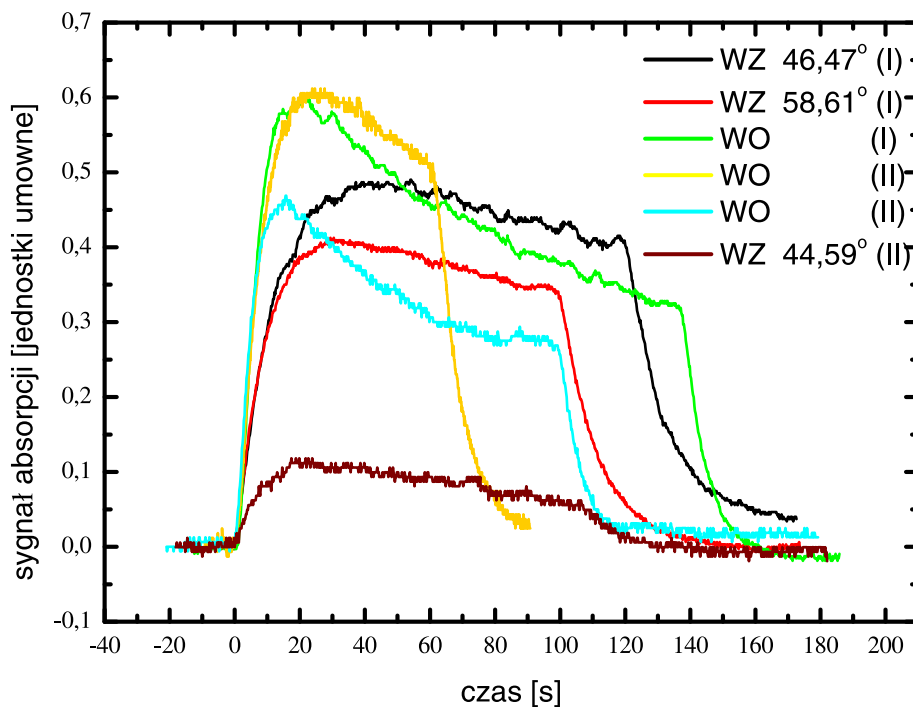
Rysunek 2.13: Kształt dynamiki wyindukowanej światłem desorpcji dla różnych polaryzacji SD w wzbudzeniu zanikającym. Czerwona i zielona krzywa przedstawiają pomiary dla polaryzacji P, a niebieska krzywa pokazuje pomiary dla polaryzacji S. Światło desorbujące padało pod kątem 44.59° . Całkowita moc SD o długości fali 514 nm wynosiła 150 mW.

siebie. Czasy zaniku po wyłączeniu SD są sobie równe w granicach błędów pomiarowych (czasy zaniku wynoszą odpowiednio $\tau_z(46.47^\circ) = 11.95 \pm 0.10s$ i $\tau_z(56.61^\circ) = 11.7 \pm 0.2s$), co dobrze zilustrowane jest w prawym, górnym rogu rysunku. Różnica w intensywności sygnału wynika w tym przypadku z historii pomiarów. Pomiary nie zostały wykonane bezpośrednio po sobie. Pomiar dla kąta 56.61° został wykonany na samym końcu dnia pomiarowego. Różnice sygnału możemy wytłumaczyć w tym przypadku różnymi warunkami początkowymi, z różną początkową liczbą atomów w PDMSie.

Nie zaobserwowano także żadnych różnic dla polaryzacji P i S²⁴ fali

²⁴Definicja polaryzacji fali zanikającej znajduje się w dodatku B na stronie 81.

zanikającej. Na rysunku 2.13 przedstawiono trzy pomiary – dwukrotnie zmierzono sygnał dla polaryzacji P (czerwona i zielona krzywa) oraz jednokrotnie dla polaryzacji S (niebieska krzywa). Dla różnych polaryzacji zarówno kształt, jak i czas relaksacji w trzeciej części dynamiki są takie same. Można z powyższych pomiarów zauważyć, że kształt dynamiki w przypadku wzbudzenia zanikającego nie zależy od właściwości fali ewanescentnej, takich jak głębokość wnikania czy polaryzacja. Na rysunku 2.14 pokazano dla porównania kształty sygnału dynamiki zarejestrowane w różnych dniach, dla różnych



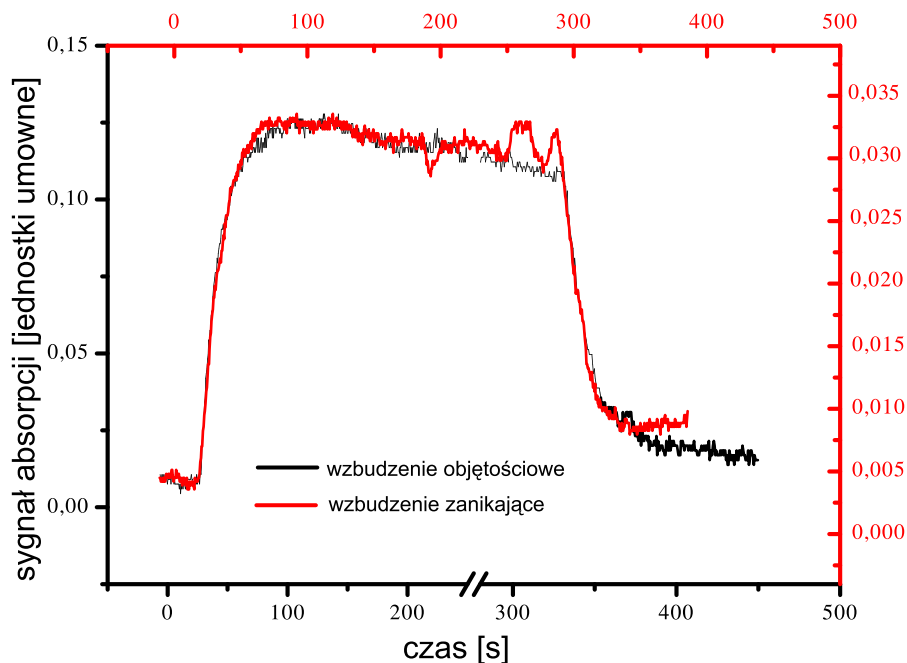
Rysunek 2.14: Porównanie sygnałów dynamiki LIADu rejestrowanych w różnych dniach, w różnych trybach pracy i dla różnych parametrów. Wszystkie pomiary wykonano dla mocy SD $1.2W/cm^2$. WZ – wzbudzenie zanikające, WO – wzbudzenie objętościowe, (I) – pierwszy dzień pomiarowy, (II) – drugi dzień pomiarowy. Przedstawiona kolejność wykresów w legendzie jest zgodna z kolejnością wykonywania pomiarów.

sposobów oświetlania komórki, oraz dla różnych kątów padania światła desorbującego. Wszystkie pomiary zostały wykonane dla tej samej gęstości mocy i długości fali SD. Można zauważyć, że natężenie sygnału absorpcji zależy w dużym stopniu od historii i kolejności wykonywania pomiarów.

Bardzo ciekawą zależność kształtu dynamiki przedstawioną na rysunku 2.15, zaobserwowano dla dużych długości fali światła desorbującego (około 800 nm). Dla takich długości, jak widać z prawej strony rysunku 1.8, sygnał

LIADu jest bardzo słaby i bardzo trudny do rejestracji.

Na rysunku przedstawiona jest dynamika wyindukowanej światłem desorpcji



Rysunek 2.15: Porównanie kształtu sygnału dynamiki LIADu dla wzbudzenia objętościowego (czarna krzywa i czarne osie współrzędnych) i zanikającego (czerwona krzywa i czerwone osie współrzędnych) obserwowanego dla długości fali SD równej 780 nm. Gęstość mocy wynosiła $1.2W/cm^2$, a kąt padania wynosił 46.47° .

atomowej, obserwowana przy użyciu światła desorbującego o długości fali 785 nm. SD pochodziło z femtosekundowego lasera, pracującego w modzie bez generacji impulsów. Gęstość mocy wynosiła $1.2W/cm^2$. Przy obserwacji dynamiki dla wzbudzenia zanikającego kąt padania światła wynosił 46.47° .²⁵ Dla podczerwonego światła desorbującego okazało się, że sygnał dynamiki dla wzbudzenia objętościowego jest bardzo podobny do sygnału otrzymywanego w wzbudzeniach zanikających. Zarówno kształt sygnału jak i czas zaniku są bardzo podobne. Czas zaniku dla wzbudzenia objętościowego wynosił $\tau_z = 15.44 \pm 0.22s$, a dla wzbudzenia zanikającego wynosił $\tau_z = 15.67 \pm 0.34s$. Dla pomiarów z wykorzystaniem fali zanikającej obserwujemy dużo mniejsze natężenie sygnału, co prawdopodobnie jest wynikiem mniejszego natężenia światła w komórce, oraz mniejszej oświetlanej powierzchni komórki.

²⁵Parametry pomiaru zostały tak wybrane aby wyniki można porównywać z rezultatami otrzymanymi dla SD o długości fali 514 nm.

2.4 Konkluzje

Obserwowane sygnały dla dużych długości fali światła znacznie różnią się od rezultatów otrzymywanych dla zielonego światła o długości fali 514 nm. Dla zielonego SD widzimy różnice w kształcie sygnału dynamiki w różnych reżimach pracy. Czas relaksacji do warunków początkowych odczytywany z trzeciej części sygnału także zależy od sposobu oświetlenia komórki. Dla podczerwonego światła nie obserwujemy natomiast żadnej różnicy. Czasy relaksacji i kształt sygnału dla obu typów wzbudzeń są takie same. Obserwowane różnice nie zależą od mocy światła desorbującego, tylko od długości fali tego światła. Sygnałów dynamiki dla wzbudzeń zanikających oraz dla wzbudzenia objętościowego przy użyciu podczerwonego światła desorbującego nie opisuje teoretyczny, jednowymiarowy model dynamiki, opisany we wcześniejszych podrozdziałach. Obserwowane różnice dla różnych trybów oświetlenia komórki nie zależą od właściwości fali zanikającej, takich jak głębokość wnikania czy polaryzacja.

Dotychczas nieznana jest przyczyna opisywanych różnic. Możliwe, że pełny trójwymiarowy model opisujący dynamikę będzie w stanie opisać zaobserwowane różnice. Do uzyskania pełnego obrazu powinny być także wykonane pomiary w reżimie wzbudzenia zanikającego dla kąta padania większego niż 68° . Uzyskana w takich warunkach fala zanikająca nie będzie propagować się w przestrzeni par atomowych komórki, a tylko wewnątrz warstwy PDMSu. Badania dla różnych głębokości wnikania SD do wnętrza warstwy PDMSu powinny pomóc w zrozumieniu zachodzących procesów.

Dotychczas podobne profile dynamiki zaobserwowano tylko w obserwacji wyindukowanej desorpcji z powierzchni porowatego szkła [13, 14]. Niestety także dla tych rezultatów dotychczas nie znaleziono logicznego wyjaśnienia.

Zaobserwowane różnice w czasach relaksacji można wytłumaczyć rozważając natężenia i długość fali światła desorbującego, oraz rozmiar oświetlanej powierzchni. Zgodnie z wzorem (2.4) stosując bardziej energetyczne SD, lub światło o większej mocy, czy też oświetlając większą powierzchnię, desorbujemy więcej atomów, przez co spowalniamy procesy spontanicznej i wyindukowanej desorpcji, ponieważ desorpcja zależy od ilości atomów w warstwie. Dzięki temu możemy uzyskać szybsze zmniejszenie się ilości atomów w przestrzeni par atomowych.

Rozdział 3

Badanie rozkładu prędkości zdesorbowanych atomów

Dotychczasowe prawie wszystkie badania wyindukowanej światłem desorpcji atomowej prowadzone były w specjalnie przygotowanych komórkach. W badaniach takich trudne do określenia pozostawało bardzo wiele parametrów niezwykle potrzebnych do kompletnego opisu LIADu takich jak: energia adsorpcji, prędkość i energia kinetyczna zdesorbowanych atomów, gęstość atomów w warstwie pokrywającej ścianki, oraz współczynnik dyfuzji atomów w tej warstwie. Badania wyindukowanej światłem desorpcji atomów z powierzchni dielektrycznej płytki pokrytej PDMSem znajdującej się w komorze próżniowej pozwoliły zbadać wiele z tych wartości.

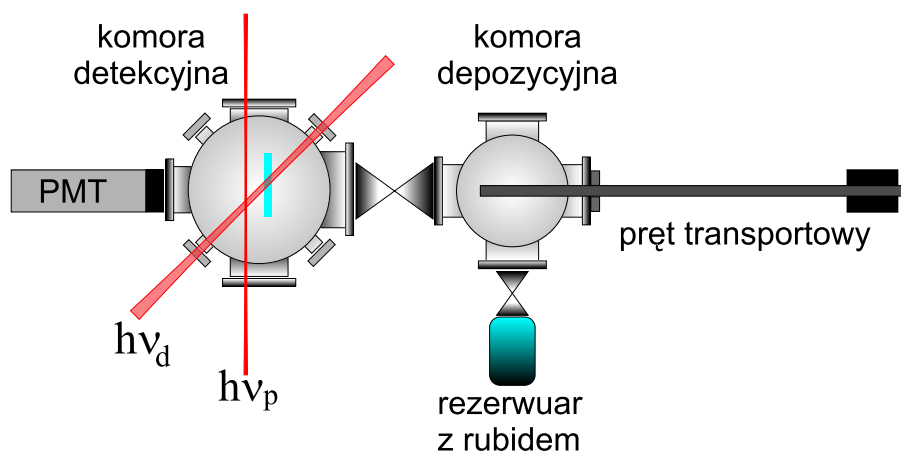
3.1 Zestaw pomiarowy do badania efektu LIADu w niestacjonarnych warunkach

Zjawisko wyindukowanej światłem desorpcji atomowej można obserwować w niestacjonarnych warunkach, w których powierzchnia dielektryczna pokryta PDMSem jest niezwiązana z rezerwuarem atomów. Warunki takie można osiągnąć np. w zestawie komór próżniowych pokazanych na rys. 3.1.

Zestaw składa się z dwóch komór próżniowych połączonych poprzez zawór, posiadających oddzielne zestawy pompujące.

Mała komora depozycyjna wykonana ze stali nierdzewnej, o pojemności około 3,5 litra, odpompowywana była do ciśnienia rzędu 5×10^{-7} mbara¹ przez pompę turbomolekularną *Pfeiffer Vacuum TMU065*. Do komory dołączony

¹Ciśnienie w komorze było mierzone przy użyciu miernika jonizacyjnego.



Rysunek 3.1: Zestaw dwóch komór próżniowych do obserwacji LIADu w niestacjonarnych warunkach: PMT – fotopowielacz, $h\nu_d$ – wiązka z lasera desorbującego, $h\nu_p$ – wiązka z lasera detekcyjnego.

był poprzez zawór szklany pojemnik zawierający około 5 gram naturalnej mieszaniny izotopów rubidu (Rb^{85} 72%, Rb^{87} 28%). Otwarcie zaworu umożliwiło dyfuzję atomów rubidu do wnętrza komory i adsorpcję na płytce szklanej pokrytej PDMSem², zamontowanej na pręcie transportowym. W celu zwiększenia prężności par rubidu w komorze, rezerwuar był podgrzewany do temperatury od 40° do 70°C co odpowiadało ciśnieniu par rubidu od 1.5×10^{-6} do 2×10^{-5} Torra.

„Napełnianie” płytki dielektrycznej w komorze depozycyjnej trwało około kilku dni. W tym czasie zawór pomiędzy komorami był zamknięty aby uniemożliwić osiadanie rubidu na ściankach komory detekcyjnej. Następnie zawór do rezerwuaru był zamykany a próbka przy użyciu pręta transportowego przenoszona była do komory detekcyjnej.

Komora detekcyjna o pojemności 9,2 litra, wykonana również ze stali nierdzewnej, odpompowywana przez pompę turbomolekularną firmy *Leybold* do ciśnienia około 4×10^{-9} mbara posiadała manipulator, do którego istniała możliwość zamocowania próbki (bez zapowietrzenia komory).

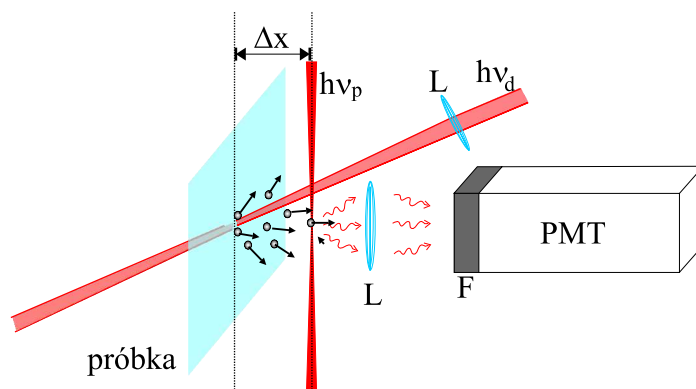
Taki sposób napełniania próbki atomami rubidu pozwalał na uniknięcie sytuacji, w której na ściankach i okienkach komory detekcyjnej znajdowałyby się atomy rubidu. Takie atomy mogłyby być desorbowane przez wiązkę desorbującą, co znacznie zakłócało by pomiary.

Wszystkie pomiary opisane w tym rozdziale opierały się na metodzie rejestracji fluorescencji wyindukowanej przez jednofotonowe wzbudzenie rezo-

²Adsorpcja następuje także na wszystkich ścianach komory.

nansowe. Metoda ta pozwalała na badanie czasu przelotu (TOF -Time of Flight) atomów od płytki szklanej, z której były desorbowane, do wiązki detekcyjnej, w której atomy były wzbudzane do wyższych stanów energetycznych.

W trakcie pomiarów światło desorbujące pochodzące z lasera impulsowego Nd-YAG emitującego światło o długości fali 1064 nm, lub z lasera na kryształach KGdWO₄ emitującego światło o długości fali 1067 nm, wprowadzane przez jedno z okienek komory próżniowej, ogniskowane było na pokrytej PDMSem płytce szklanej. Powodowało to desorpcję rubidu z przedniej ścianki płytki szklanej (rys. 3.2). Zdesorbowane atomy rubidu przelatując przez zawęże-

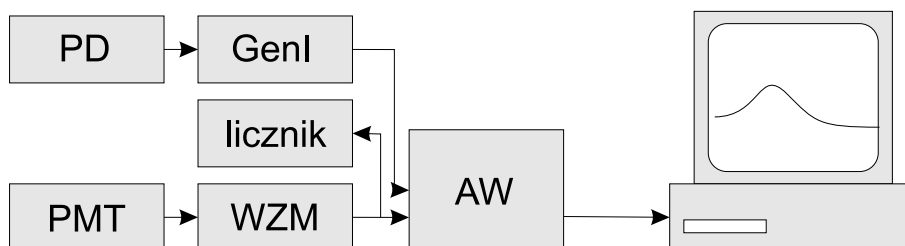


Rysunek 3.2: Schemat układu detekcyjnego: PMT – fotopowielacz, $h\nu_d$ – wiązka z lasera desorbującego, $h\nu_p$ – wiązka z lasera detekcyjnego, F – filtry, L – soczewki, Δx – odległość pomiędzy płytką a wiązką detekcyjną.

nie w zogniskowanej wiązce detekcyjnej (dystans Δx pomiędzy powierzchnią płytki a środkiem wiązki detekcyjnej wynosił $9 \pm 1\text{ mm}$) były wzbudzane do wyższego stanu energetycznego (laser detekcyjny dostrojony był do doplerowsko poszerzonych przejść rezonansowych z $5S_{1/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ $F = 3 \rightarrow F' = 2$ i $F = 3 \rightarrow F' = 3$)³. Wiązka fotonów emitowanych przez atomy w wyniku emisji spontanicznej skupiana była poprzez zestaw soczewek na fotopowielaczu.

Sygnal z fotopowielacza pracującego w trybie zliczania fotonów, wzmacniany był przez wzmacniacz impulsowy firmy *ESN Electronic* typu „ $tr < 0,5\text{ ns}$ ” (blokowy schemat układu elektronicznego wykorzystywanego w trakcie pomiarów pokazany jest na rysunku 3.3). Wzmocniony sygnał doprowadzany był do analizatora wielokanałowego o rozmiarze bramki czasowej od 10 do 80 ns. Analizator wielokanałowy (multichannel analyzer) zsynchronizowany

³Dokładniejszy opis poziomów energetycznych rubidu przedstawiony jest w dodatku A



Rysunek 3.3: Blokowy schemat układu elektronicznego do pomiarów czasu przelotu (TOF): PD – fotodioda, PMT – fotopowielacz, GenI – generator impulsów prostokątnych, WZM – wzmacniacz sygnału, AW – analizator wielokanałowy.

był z momentem początku rozchodzenia się impulsów z lasera desorbującego, co pozwalało na pomiary czasu przelotu atomów drogą o długości Δx . Rozdzielczość czasowa pomiarów wynikająca ze skończonej średnicy wiązki detekcyjnej wynosiła około $1 \mu s$.

Światło desorpcyjne pochodziło albo z lasera na kryształach Nd-YAG, albo z lasera na kryształach KGdWO₄.

Laser Nd-YAG firmy *New Wave Research* model „*Mini Lase II*” pracował na długości fali 1064 nm. Częstość repetycji impulsów lasera wynosiła 5 Hz. Czas trwania impulsów wynosiła 7 ns. Maksymalna możliwa energia lasera wynosiła $25 mJ/impuls$.

Laser na kryształach KGdWO₄ [34] pracował na długości fali 1067 nm. Częstość repetycji impulsów lasera wynosiła około 6 Hz a czas impulsu wynosił 100 ns. Maksymalna energia impulsu z tego lasera wynosiła $140 mJ/impuls$.

Światło z laserów desorbujących ogniskowane było przez soczewkę o ogniskowej $f = 1 m$ na przedniej powierzchni płytki szklanej pokrytej PDMSem. Średnica wiązki na płytce wynosiła $5 \pm 1 mm$. Przestrzenny rozkład energii w wiązce można było przybliżyć przez rozkład gaussowski.

Po przejściu przez próbkę (lub odbiciu od próbki) część wiązki wygaszana była na ścianach komory, a część wyprowadzana z komory przez jedno z okienek. Dzięki utrzymywaniu komory detekcyjnej w czystości (braku atomów rubidu na ścianach i okienkach komory) wygaszanie wiązki światła na ściankach nie powodowało dodatkowych zakłóceń w trakcie pomiarów.

Laserem detekcyjnym był laser diodowy *TEC 100 Littrow Laser System: LYNX* z zewnętrznym rezonatorem typu Littrowa firmy *Sacher Lasertechnik Group* opisany szczegółowo w rozdziale 2.2 na stronie 30. Laser detekcyjny pracował na długości fali 794,5 nm i dostrojony był do dopplerowsko poszerzonych przejść linii D₁ izotopu rubidu ⁸⁵Rb pomiędzy poziomami w stru-

kturze nadsubtelnej⁴ $5S_{1/2}F = 3 \rightarrow 5P_{1/2}F' = 2$ i $5S_{1/2}F = 3 \rightarrow 5P_{1/2}F' = 3$.

Wiązka laserowa wprowadzana i wyprowadzana była z komory detekcyjnej przez okienka brewsterowskie. Miało to na celu wyeliminowanie rozproszonego światła pochodzącego z lasera, które znacznie zakłócało pomiary⁵.

Wiązka detekcyjna ogniskowana była przez soczewkę o ogniskowej $f=50$ cm. Przewężenie wiązki detekcyjnej o średnicy 2 mm znajdowało się w odległości $\Delta x = 9 \pm 1$ mm od powierzchni próbki, z której desorbowane były atomy.

Fotopowielacz firmy *Hamamatsu* model *R943-02* w obudowie firmy *Products for Research Inc.* typu *Photomultiplier tube housing TE104RF*, pracujący w trybie zliczania fotonów, używany był do detekcji fotonów pochodzących z emisji spontanicznej zdesorbowanych atomów rubidu. Do okładek fotopowielacza przykładane było napięcie od 1700 do 2400 V w zależności od wielkości uzyskiwanego sygnału. Przed fotopowielaczem znajdowały się dwa filtry interferencyjne⁶ mające na celu wyeliminowanie zakłóceń pochodzących od światła rozproszonego w komorze detekcyjnej. Filtry transmitowały światło w zakresie długości fali odpowiednio $787 \pm 7,5$ nm i $810 \pm 15,5$ nm.

Manipulator znajdujący się w komorze detekcyjnej, odpompowywany przez pompę rotacyjną służył do właściwego pozycjonowania próbek. Na rysunku 3.4 przedstawiona jest końcówka manipulatora, do której mocowany był uchwyt zawierający próbkę.

Manipulator posiadał silnik krokowy, dzięki któremu istniała możliwość precyzyjnego ustawiania wysokości, na której znajdowała się płytką pokryta PDMSem. Istniała także możliwość chłodzenia końcówki manipulatora a zarazem badanej próbki poprzez wlewanie ciekłego azotu do środka manipulatora.

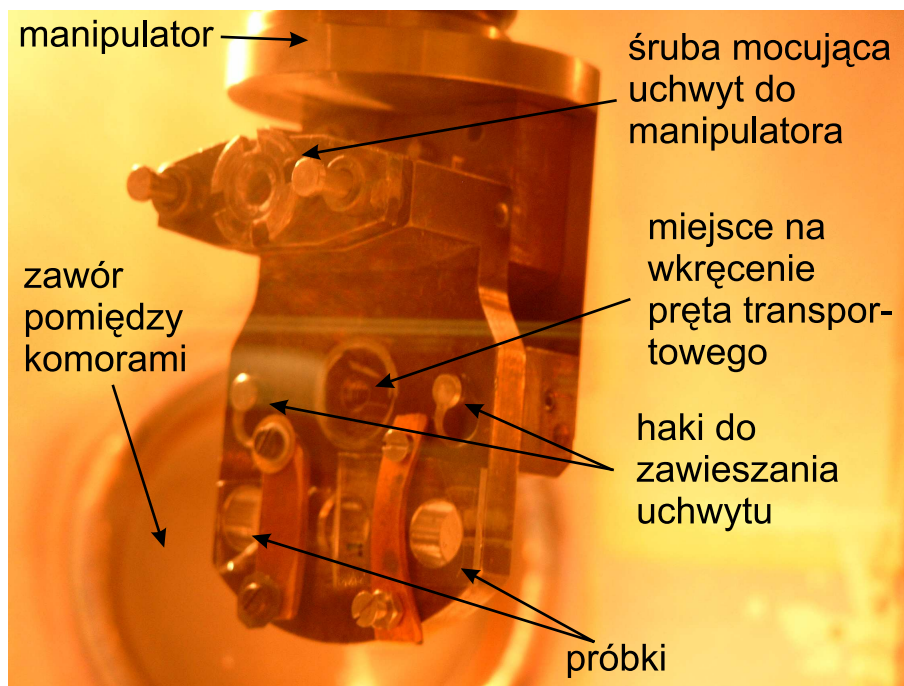
Uchwyt, do którego została przymocowana płytką szklana⁷ pokryta warstwą PDMSu zakręcany był na końcówce pręta transportowego (miejsce wkręcania pręta pokazane jest na rysunku 3.4) w zapowietrzonych komorze depozycyjnej. Po zamocowaniu uchwyty komora była odpompowywana, a próbka

⁴Laser dostrojony był do przejść optycznych oznaczonych jako „a” i „b” w dodatku A na stronie 79.

⁵Wpływ światła rozproszonego, pochodzącego z wiązki detekcyjnej, na pomiary jest jednym z podstawowych problemów stosowanej metody spektroskopii. W celu polepszenia czułości należałoby stosować metodę badania fluorescencji wyindukowanej przez optyczne dipolowe przejścia dwufotonowe. Wymaga to jednak użycia dwóch laserów detekcyjnych, których częstotliwości światła dostrojone byłyby do odpowiednich przejść pomiędzy poziomami energetycznymi rubidu.

⁶W trakcie pomiarów konieczne było używanie dwóch filtrów interferencyjnych naraz w celu zawężenia pasma transmisji światła pochodzącego z fluorescencji z PDMSu.

⁷Uchwyt pozwalał na montowanie jednej próbki umieszczonej centralnie lub dwóch próbek umieszczonych po bokach.

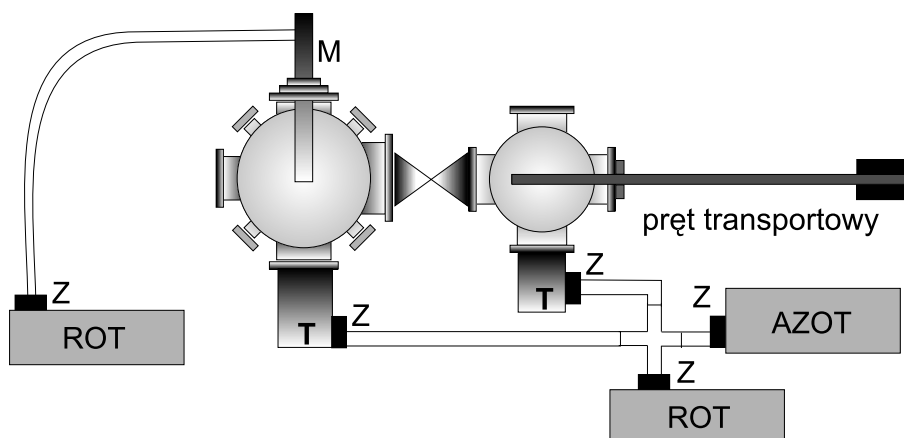


Rysunek 3.4: Zdjęcie uchwytu do mocowania próbek wraz z manipulatorem.

„ładowana” atomami rubidu. Uchwyt z napełnioną próbką przenoszony był do komory detekcyjnej i zawieszany na specjalnych hakach na końcówce manipulatora. Następnie końcówka manipulatora podnoszona była do góry o kilka milimetrów aby wsunąć haki do węższej części otworów znajdujących się w uchwycie, po czym pręt transportowy był odkręcany. Po odkręceniu pręta końcówka manipulatora była obniżana tak, aby „rogi” znajdujące się na końcu pręta transportowego mogły wkręcić śrubę mocującą uchwyt do manipulatora (do wkręcenia śruby używane były wycięcia widoczne na rysunku 3.4, znajdujące się na obwodzie główki śruby).

Tak zamocowany uchwyt był pozycjonowany do pomiarów za pomocą manipulatora.

Komory próżniowe były odpompowywane przez **zestaw pomp** pokazany schematycznie na rys. 3.5. Komora depozycyjna odpompowywana była przez pompę turbomolekularną *Pfeiffer Vacuum TMU065* sterowaną przez sterownik *Pfeiffer Vacuum TCP015* do ciśnienia rzędu 5×10^{-7} mbara, natomiast komora detekcyjna odpompowywana była za pomocą pompy turbomolekularnej firmy *Leybold* sterowanej za pomocą sterownika *Turbotronik NT20* do ciśnienia około 4×10^{-9} mbara. Pompy turbomolekularne poprzedzone były jedną wspólną pompą rotacyjną *Trivac D* firmy *Leybold*.



Rysunek 3.5: Schemat układu pompującego aparaturę próżniową: ROT – pompy rotacyjne, T – pompy turbomolekularne, M – manipulator, Z – zawory.

Komory „zapowietrzano” azotem w celu uniknięcia osiadania pary wodnej na ścianach komór.

Manipulator odpompowywany był przez pompę rotacyjną *Trivac D* firmy *Leybold*.

Analizator wielokanałowy *Ultrafast Time-of-Flight* firmy *CMTE*, dzięki któremu możliwe były pomiary TOF mógł pracować przy użyciu bramki czasowej od 10 do 80 ns. Analizator był wyzwalany przez przetworzony sygnał z fotodiody (detektora), która rejestrowała początek impulsu pochodzącego z lasera desorbującego. Sygnał z detektora był przetwarzany za pomocą generatora impulsów prostokątnych *BNC Pulse generator MOTOC 8010* firmy *Berkeley Nucleonics Corporation*⁸, ponieważ analizator wymagał wyzwalania za pomocą impulsu prostokątnego. Sygnał wprost z fotodiody miał kształt eksponencjalnie zanikającego impulsu.

3.2 Wyindukowana światłem desorpcja

Podczas oświetlenia światłem powierzchni, na której znajdują się zadsorbowane atomy, w wielu przypadkach może nastąpić desorpcja tych atomów. Desorpcja może nastąpić bezpośrednio przez wzbudzenie adsorbatów lub wzbudzenie powierzchni, pośrednio przez podgrzanie powierzchni i wzbudzenia fononowe, lub przez połączenie obu wyżej wymienionych procesów.

⁸Sygnał z fotodiody wyzwał generator impulsów, który wysyłał impuls prostokątny o odpowiedniej amplitudzie (około 100 mV) i odpowiedniej długości trwania impulsu (około 1 μ s) do analizatora wielokanałowego.

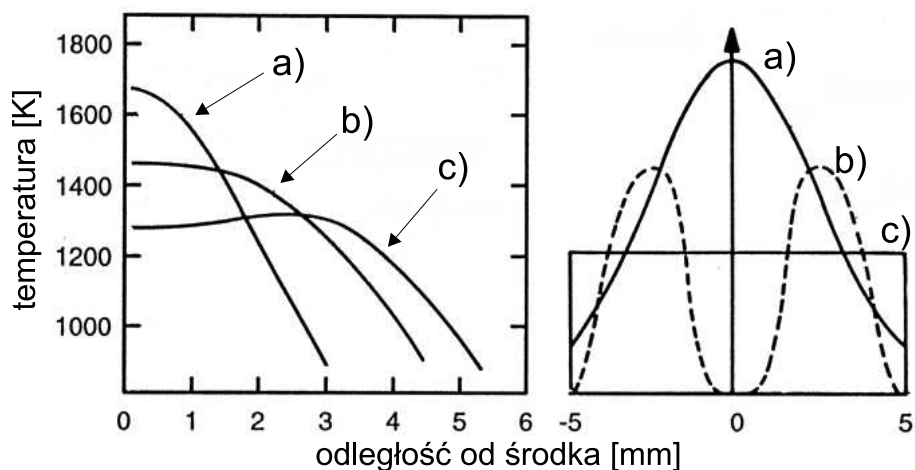
W tym podrozdziale zostaną w skrócie opisane mechanizmy procesów desorpcyjnych.

3.2.1 Wyindukowana światłem desorpcja termiczna

Desorpcja termiczna LITD – Laser Induced Thermal Desorption zachodzi w przypadku oddziaływania silnego strumienia światła (np. wiązki z lasera impulsowego) z powierzchnią.

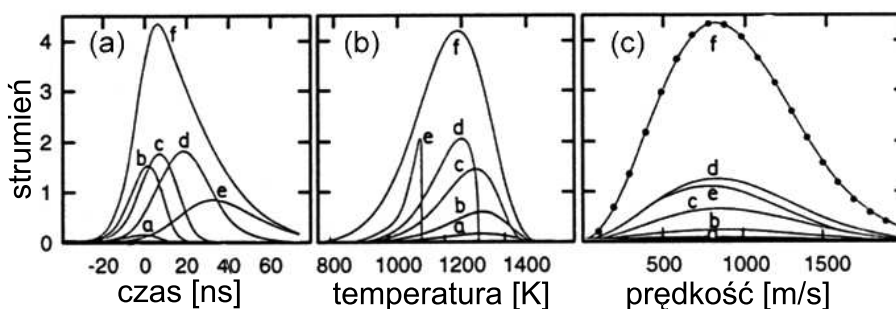
Termalizacja zaabsorbowanej energii światła z lasera przez powierzchnię zachodzi z reguły w krótszym czasie niż procesy desorpcji. Powoduje to bardzo szybkie lokalne podgrzewanie powierzchni (szybkość nagrzewania jest większa niż $10^{12} K/s$ nawet przy użyciu laserów nanosekundowych [35]). Wyższa temperatura indukuje oscylację w sieci krystalicznej w oświetlanej powierzchni. Jeżeli oscylacje są wystarczająco silne może nastąpić złamanie wiązań pomiędzy adsorbatami a adsorbentem. Jeżeli rozmiar podkładu, na którym znajdują się atomy jest nieskończony w porównaniu z adsorbowanymi atomami, procesy desorpcji zachodzą w równowadze termicznej. To oznacza, że dystrybucja prędkości termicznie zdesorbowanych atomów jest opisywana przez rozkład Maxwella.

W badaniach z użyciem LITD bardzo ważny jest rozkład energii w wiązce laserowej. Stosując na przykład wiązkę laserową o gaussowskim rozkładzie energii powodujemy nierówne ogrzewanie powierzchni. Najszybciej i najbar-



Rysunek 3.6: Rozkład temperatury na powierzchni po oświetleniu wiązką laserową o różnych rozkładach energii: a) rozkład gaussowski, b) „obwarzanek” (doughnut), c) rozkład jednorodny. Po prawej stronie rysunku pokazane są rozkłady energii w wiązce.

dziej ogrzewa się środkowa część oświetlanej powierzchni (rys 3.6⁹). Powoduje to szybszą desorpcję atomów z tej części adsorbenta i wolniejszą z pozostałego obszaru (rys. 3.7). Do badań lepiej więc stosować wiązkę o jednorodnym



Rysunek 3.7: Obliczony strumień zdesorbowanych atomów z powierzchni dla różnych odległości od środka wiązki laserowej jako funkcja: a) czasu, b) temperatury, c) prędkości. Odległości wynoszą: a) $r=0$ (środek wiązki), b) $r=0,1r_p$, gdzie r_p oznacza szerokość połówkową wiązki gaussowskiej, c) $r=0,25r_p$, d) $r=0,3r_p$, e) $r=0,4r_p$ i f) całkowity obliczony strumień. Rysunek pochodzi z [36, 38].

rozkładzie energii lub wiązkę o rozkładzie energii typu „doughnut” (mod poprzeczny TEM_{01}). Używając takich rozkładów energii w trakcie oświetlania, jak widać z rysunku 3.6, równomiernie ogrzewamy powierzchnię.

Więcej informacji na temat wyindukowanej światłem desorpcji termicznej można znaleźć np w książce H.-G. Rubahna [35], czy też w publikacjach [39, 40].

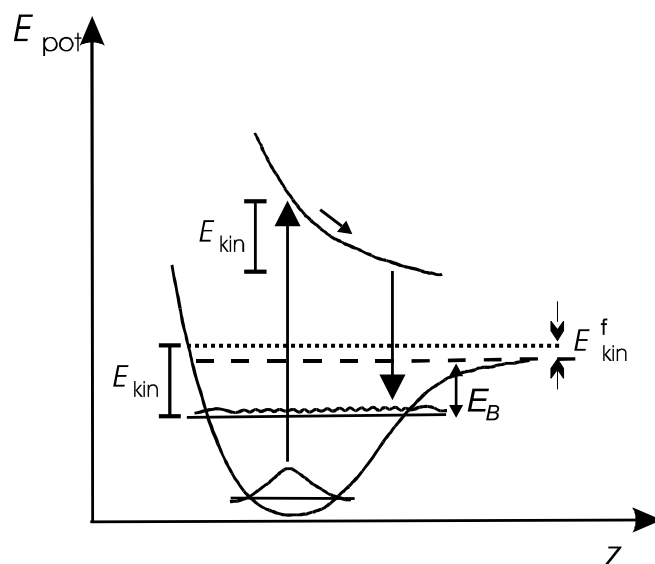
3.2.2 Desorpcja indukowana przez przejścia elektronowe (Desorption Induced by Electronic Transition – DIET)

Obserwowane procesy desorpcji niekoniecznie muszą być podyktowane przez podgrzewanie powierzchni, na której znajdują się zaadsorbowane atomy, ale także może to być rezultat bezpośredniego wzbudzenia elektronowego do wyższego niezwiązanego stanu.

Prostym ale semi-kwantytatywnym modelem procesów desorpcji wyindukowanych przez przejścia elektronowe jest model, który został przedstawiony przez D. Menzel’a, R. Gomer’a i P. Redhead’a (tzw. model MGR) [41, 42, 43]. Molekuły typu adsorbat-powierzchnia absorbując światło pochodzące z lasera oświetlającego powierzchnię, zostają wzbudzone do wyższego odpychającego

⁹Rysunek pochodzi z [36, 37].

stanu energetycznego (rys. 3.8¹⁰). W wzbudzonym stanie energetycznym mo-



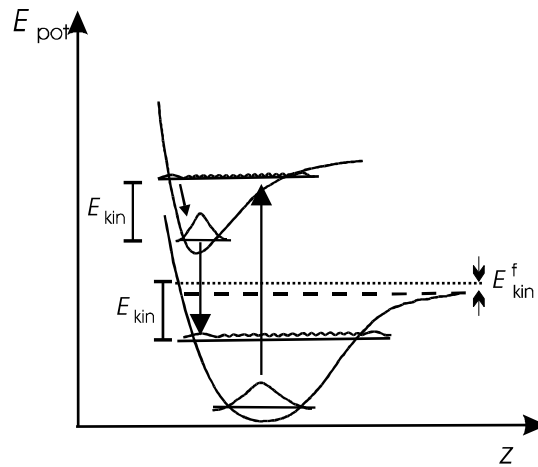
Rysunek 3.8: Model MGR. E_{kin} – energia kinetyczna związanych adsorbatów, E_{kin}^f – energia kinetyczna zdesorbowanych atomów.

lekuly poruszają się adiabatycznie wzdłuż krzywej potencjału. Dzięki temu zyskują energię kinetyczną E_{kin} . W pewnym momencie, zależnym od czasu życia molekuly w niezwiązonym stanie energetycznym, następuje relaksacja do stanu podstawowego. Jeżeli molekuly zyskały większą energię kinetyczną niż energia wiązania E_B wtedy adsorbaty mogą zostać zdesorbowane z energią kinetyczną $E_{kin}^f = E_{kin} - E_B$. Jeżeli energia E_B jest większa od E_{kin} adsorbaty nie mogą „uciec”, a ich energia kinetyczna przekazana jest przez oscylacje sieci (fonony) do adsorbenta. Taki proces powoduje podgrzewanie się powierzchni.

Model MGR można łatwo zmodyfikować dla układów związanych przez adsorpcję fizyczną (fizysorpcję) zakładając, że molekuly wzbudzone są do silniej związanych stanów (jonowych) [44].

Dyskutowane w tym podrozdziale procesy zwane są w literaturze „Desorption induced by electronic transition (DIET)”. Więcej informacji na ich temat można znaleźć w artykule przeglądowym K. Al-Shamery i H.-J. Freunda [45] czy też w specjalnych wydaniach zbiorów artykułów np. w [46].

¹⁰Rysunek pochodzi z [36, 35].



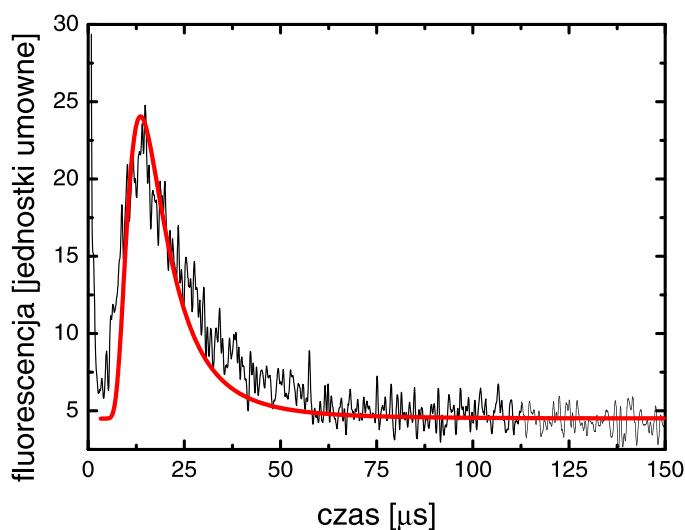
Rysunek 3.9: Zmodyfikowany model MGR dla układów związanych przez fizysozpcję. E_{kin} – energia kinetyczna związanych adsorbatów, E_{kin}^f – energia kinetyczna zdesorbowanych atomów.

3.3 Wyniki pomiarów

Na płytkę szklaną pokrytą warstwą polydimethylsiloxanu, „naładowaną” atomami rubidu, padało światło z impulsowego lasera desorbującego. Pod wpływem padającego światła część atomów zaadsorbowanych w warstwie PDMSu podlegała desorpcji. Część zdesorbowanych atomów przelatywała przez zogniskowaną wiązkę detekcyjną, której przewężenie znajdowało się w odległości Δx od powierzchni płytki. W wiązce detekcyjnej atomy wzbudzone były do wyższego stanu energetycznego i po czasie równym czasowi życia atomów w stanie wzbudzonym emitowały foton w wyniku emisji spontanicznej. Fotony pochodzące z emisji ze zdesorbowanych atomów rejestrowane były przez fotopowielacz. Sygnał z fotopowielacza, przetworzony przez analizator wielokanałowy, rejestrowany był na komputerze.

Tak przeprowadzane pomiary pozwalały na zmierzenie czasu przelotu atomów od próbki do wiązki detekcyjnej. Przykładowy zarejestrowany sygnał przedstawiony jest na rysunku 3.10.

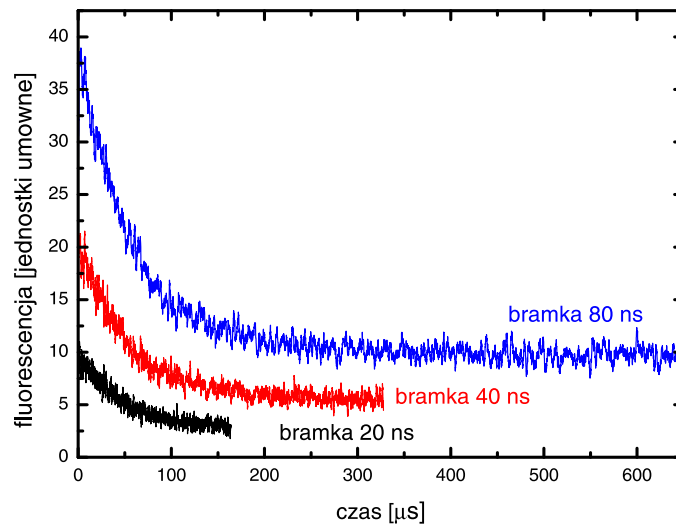
Widoczny na rysunku 3.10 początkowy sygnał (widoczny dla czasów mniejszych niż $5 \mu s$) wynikał z detekcji światła rozproszonego w komorze przez fotopowielacz, pochodzącego albo z fluorescencji z oświetlanej warstwy PDMSu, albo bezpośrednio z wiązki desorpcyjnej. Sygnał fluorescencji (na rys. 3.11 widoczna jest fluorescencja przy zastosowaniu tylko jednego filtra interferencyjnego i przy wyłączonej wiązce detekcyjnej) widoczny był pomimo zastosowania dwóch filtrów interferencyjnych umieszczonych przed fotopowielaczem



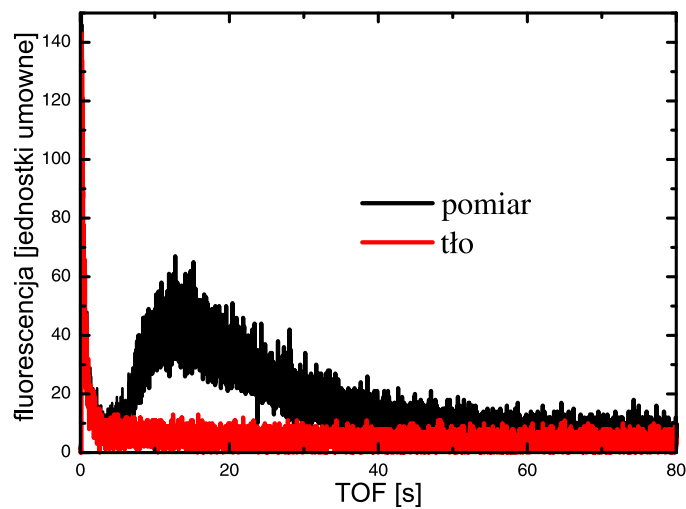
Rysunek 3.10: Typowy sygnał otrzymywany w pomiarach TOF dla zdesorbowanych atomów rubidu z powierzchni płytki szklanej, pokrytej warstwą PDMSu. Pomiar został wykonany przy użyciu 40 ns bramki w analizatorze wielokanałowym, a czas zbierania pomiarów wynosił 300 s. Światło desorpcyjne pochodziło z lasera Nd-Yag. Energia światła w pulsie wynosiła $F_L = 311 \text{ mJ/cm}^2$. Odległość pomiędzy wiązką a płytka wynosiła $\Delta x = 9 \pm 1 \text{ mm}$. Czerwona krzywa przedstawia dopasowany sygnał zgodny z rozkładem Maxwella-Boltzmana dla temperatury $T = 2300 \text{ K}$.

w trakcie wykonywania pomiarów. W celu wyeliminowania szumów wykonywana była sekwencja pomiarów dla wiązki detekcyjnej o częstotliwości światła dostrojonej i odstrojonej od częstotliwości rezonansowego przejścia dipolowego elektrycznego w rubidzie (rys. 3.12). Porównanie obu uzyskanych sygnałów pozwalało na wyeliminowanie prawie wszystkich artefaktów. Jedyną, ale bardzo dużą wadą takiej metody było osłabianie sygnału pochodzącego z kolejnych pomiarów w wyniku opróżniania próbki z atomów. Powodowało to ograniczenie liczby pomiarów bez ponownego napełniania próbki atomami. W zależności od długości czasu trwania oświetlania w trakcie zbierania wyników, bez ponownego ładowania, można było wykonać od 2 do 5 pomiarów. Dłuższe ładowanie próbki nie powodowało zwiększania się sygnału ale przedłużało możliwy czas pomiarów.

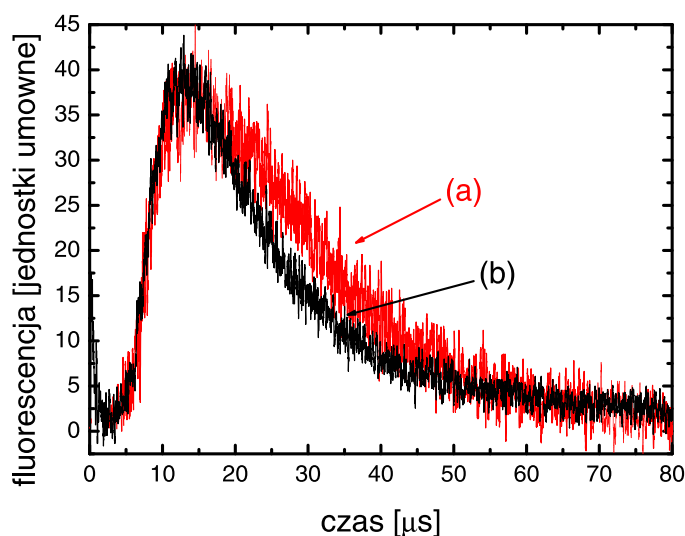
W trakcie pomiarów zmierzono sygnał TOF dla dwóch różnych laserów desorpcyjnych: lasera na kryształach Nd-YAG oraz lasera, w którym ośrodek czynny stanowi kryształ KGdWO_4 (rys. 3.13). Lasery różniły się od siebie przede wszystkim długością trwania impulsów (odpowiednio 7 i 100 ns). Pozycja pików w przedstawionych na rysunku 3.13 sygnałach jest w granicach niepewności pomiarowych taka sama, pomimo że pomiary zostały wykonane



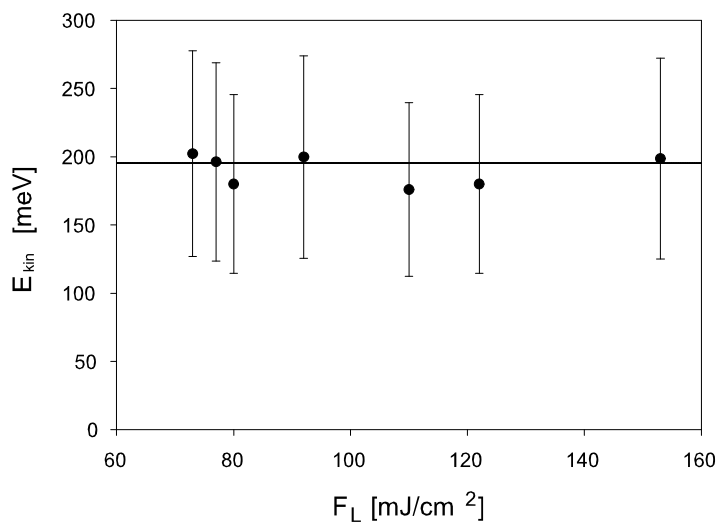
Rysunek 3.11: Sygnał rejestrowany przez fotopowielacz przy wyłączonej wiązce detekcyjnej i przy użyciu filtru interferencyjnego umieszczonego przed fotopowielaczem, transmitującego światło w zakresie długości fali $810 \pm 15,5nm$, w czasie oświetlania próbki wiązką desorbacyjną. Sygnał został zarejestrowany dla różnych bramek czasowych analizatora wielokanałowego.



Rysunek 3.12: Rejestrowany sygnał dla częstości wiązki detekcyjnej dostrojonej (czarna linia) i odstrojonej (czerwona linia) od częstości rezonansowego przejścia elektrycznego dipolowego w rubidzie. Parametry pomiaru: $\Delta x = 9 \pm 1mm$, laser desorbujący – $KGdWO_4$, $F_L = 114mJ/cm^2$, bramka 10 ns, czas zbierania pomiarów 900 s.



Rysunek 3.13: Sygnał TOF otrzymany przy zastosowaniu laserów desorpcyjnych o różnej długości trwania impulsu: a) 7 ns Nd-Yag ($F_L = 240 \text{ mJ/cm}^2$), b) 100 ns KGdWO_4 ($F_L = 120 \text{ mJ/cm}^2$). Odległość $\Delta x = 9 \pm 1 \text{ mm}$. Sygnał fluorescencji pomiaru a) został tak przeskalowany, aby mieć to samo natężenie co sygnał b).



Rysunek 3.14: Zależność energii kinetycznej zdesorbowanych atomów rubidu z powierzchni PDMSu od energii impulsów światła desorbującego. Pomiary zostały wykonane przy użyciu lasera Nd-YAG (1064 nm). Linia przedstawia regresję liniową do punktów pomiarowych.

w różnych dniach i przy różnej historii oświetlenia próbki przed pomiarem. Pozycja pików nie zmienia się także ze zmianą energii impulsów światła desorbującego (rys. 3.14). Najbardziej prawdopodobna energia kinetyczna zdesorbowanych atomów wynosi $E_{kin} = 200 \pm 70 meV$ i jest niezależna od długości trwania impulsów światła desorbującego i ich energii, oraz od historii oświetlenia próbki.

Mała różnica w kształcie sygnałów dla dłuższych czasów (to jest dla niższych energii kinetycznych) wynika z nieznacznej różnicy pozycji wiązki desorpcyjnej (miejsca oświetlenia płytki szklanej) w stosunku do wiązki detekcyjnej. W rzeczywistości używając metody pomiaru TOF opartej na detekcji fluorescencji wyindukowanej przez jednofotonowe wzbudzenie rezonansowe mamy raczej wyznaczoną linię pomiarową (wzdłuż wiązki detekcyjnej) a nie dokładnie określony punkt detekcyjny. Czas przelotu jest więc mniej dokładnie określony, co powoduje poszerzenie pików w sygnałach TOF dla dłuższych czasów przelotu. Z tego powodu w dalszych rozważaniach dla atomów rubidu będziemy brali bardziej pod uwagę pozycje pików niż całkowity kształt sygnału.

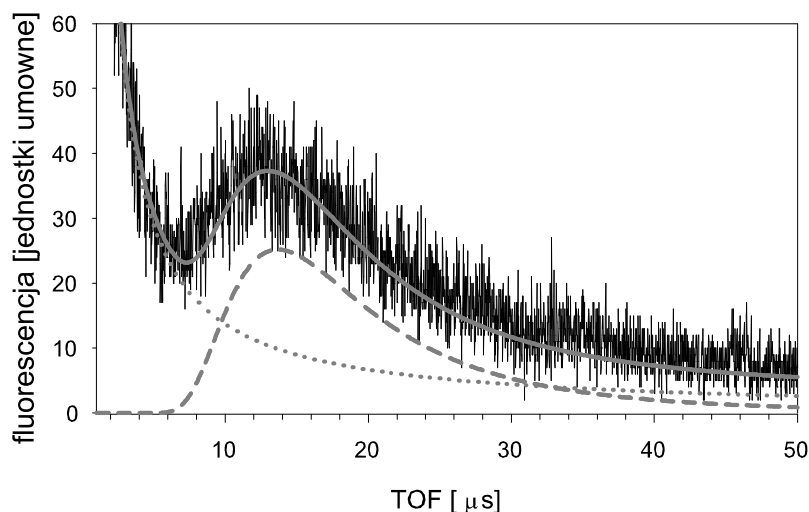
Kształty sygnału TOF otrzymane dla zdesorbowanych atomów rubidu z płytki szklanej pokrytej PDMSem znacznie różnią się od badanych podobną metodą sygnałów TOF dla atomów sodu, zdesorbowanych również z warstwy PDMSu [15, 17] (rys. 3.15¹¹). Również zależność energii kinetycznej zdesorbowanych atomów sodu od mocy światła desorbującego jest różna od zmierzonej zależności dla atomów rubidu (rys. 3.16¹²).

Różnice te można wytłumaczyć na podstawie zaproponowanego przez nas modelu w [17], przedstawiającego mechanizm desorpcji atomów w zjawisku wyindukowanej światłem desorpcji.

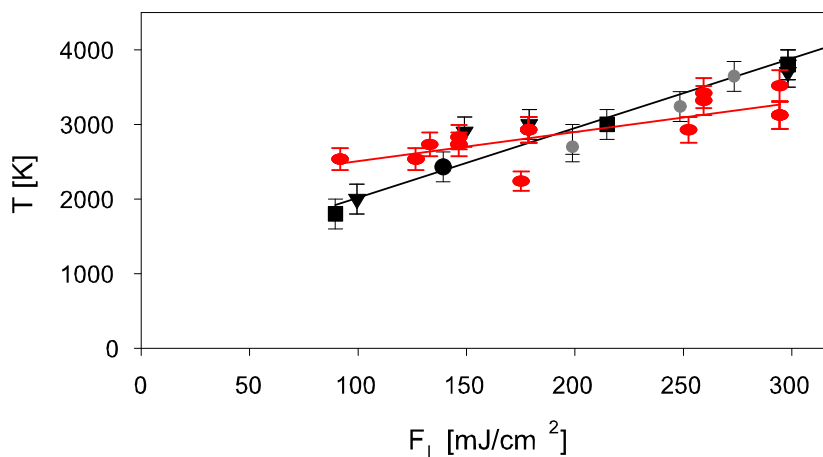
Na rysunku 3.17 pokazane są przewidywane przez model poziome energetyczne molekuly sodu z powierzchnią. Zakładamy, że adsorbaty tworzą z powierzchnią związek, którego stan podstawowy można przedstawić jako $S^- Na^+$ gdzie S oznacza PDMS [5]. Ten związek może mieć dwa lub więcej stanów wzbudzonych: $(S^- Na^+)^*$ i $(S^- Na^+)^{**}$. Oprócz tych stanów w strukturze poziomów występują stany energetyczne odpowiadające fizycznej adsorpcji neutralnych atomów sodu w energetycznym stanie podstawowym 3S i w stanie wzbudzonym 3P. Oświetlenie powierzchni z adsorbatami przez światło o długościach fali 532 nm i 1064 nm prowadzi do wzbudzeń do różnych stanów energetycznych. Rozsądnie jest założyć, że promieniowanie o długości fali 1064 nm przypada na pasmo przejścia pomiędzy termami $S^- Na^+ \rightarrow (S^- Na^+)^*$, a światło o długości fali 532 nm odpowiada przejściu pomiędzy poziomami en-

¹¹Rysunek pochodzi z [17].

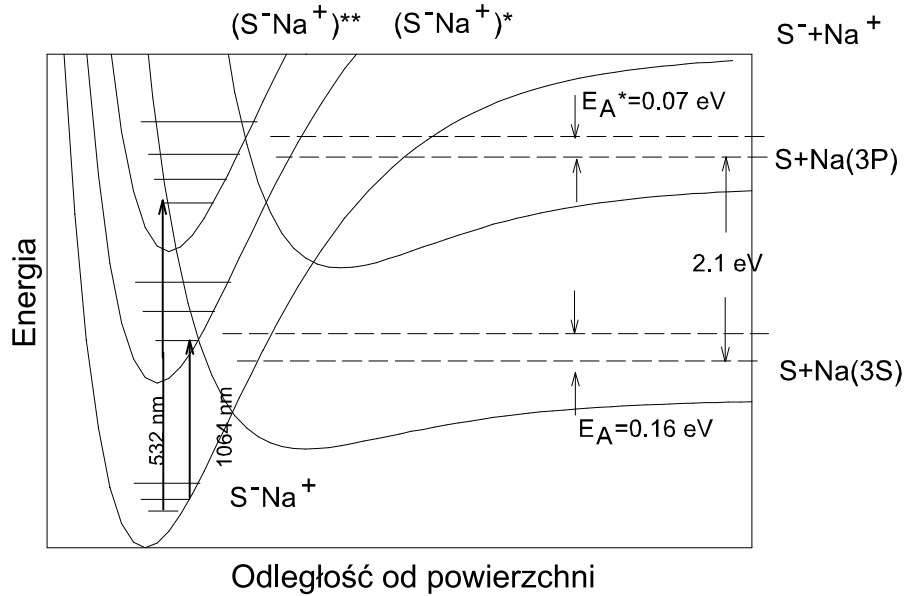
¹²Wyniki przedstawione na rysunku pochodzą z [17].



Rysunek 3.15: Sygnał TOF zmierzony dla atomów sodu zdesorbowanych z PDMSu. Parametry pomiaru: laser Nd-Yag (532 nm), $\Delta x = 28\text{mm}$, oświetlenie przez falę zanikającą (kąąt padania wynosił 48°). Linia przerywana pokazuje dopasowanie krzywej zgodnej z rozkładem Maxwella–Boltzmana dla $T=3000\text{ K}$. Linia wykropkowana przedstawia tło wynikające z fluorescencji PDMSu. Linia ciągła jest sumą sygnałów przedstawionych przez linię przerywaną i wykropkowaną.



Rysunek 3.16: Zależność energii kinetycznej atomów sodu od energii impulsów desorbujących światła o długości fali 532 nm (punkty czarne i szare) i 1064 nm (punkty czerwone). Różny kształt punktów pomiarowych odpowiada różnym dniom pomiarowym. Linie proste przedstawiają regresję liniową do wyników eksperymentalnych.



Rysunek 3.17: Proponowany układ poziomów energetycznych wyjaśniający procesy fotodesorpcji.

energetycznymi $S^-Na^+ \rightarrow (S^-Na^+)^{**}$. Po wzbudzeniu do wyższego stanu energetycznego następuje bardzo szybka termalizacja wibracyjna spowodowana przez sprzężenie molekuł z morzem fononów PDMSu. Typowy czas takiej termalizacji (pikosekundy) jest dużo krótszy zarówno niż czas relaksacji do stanu podstawowego jak i czas adsorpcji. Oznacza to, że rozkład populacji (rozkład Boltzmana) na poziomach wibracyjnych ustala się przed desorpcją.

Bariera potencjału występująca w punkcie przecięcia się poziomów energetycznych $(S^-Na^+)^*$ i $S + Na(3S)$ czy też poziomów $(S^-Na^+)^{**}$ i $S + Na(3P)$ odpowiedzialna jest za dynamikę desorpcji. Jeżeli wzbudzenie następuje do poziomów wibracyjnych znajdujących się powyżej punktu przecięcia się krzywych potencjału, może to powodować powstawanie neutralnych atomów sodu bądź to w stanie podstawowym, bądź w stanie wzbudzonym, posiadających taką samą całkowitą energię¹³. Procesy takie powodują desorpcję atomów w energetycznym stanie podstawowym lub w stanie wzbudzonym, w zależności od termu, do którego została wzbudzona molekula. Najbardziej prawdopodobna wartość energii kinetycznej zdesorbowanych atomów jest określona przez $E_{kin} = E_A + k_B T_S$, gdzie E_A oznacza wysokość bariery potencjału liczoną od poziomu energetycznego atomów znajdujących się

¹³Prawdopodobieństwo takich procesów może zostać obliczone używając formuły Landau'a – Zenera [47].

daleko od powierzchni, a T_S jest temperaturą powierzchni. Dla małych mocy lasera desorbującego temperatura powierzchni pozostaje równa początkowej wartości T_i . Ekstrapolując zależność energii kinetycznej od energii impulsów lasera desorbującego do wartości $F_L = 0$ otrzymujemy wzór na energię w postaci $E_{kin} = E_A + k_B T_i$, dzięki któremu możemy obliczyć wartość E_A ¹⁴.

Zauważmy, że powyższy model sugeruje możliwość desorpcji atomów dla długości fali światła desorbującego odpowiadającej energii przejścia pomiędzy poziomami $S^-Na^+ \rightarrow (S^-Na^+)^*$, $(S^-Na^+)^{**}$ poniżej wartości progowej przedstawionej w artykule [5]. Przewidywana wartość progowa wynosiła 9500 cm^{-1} . Długość fali światła 1064 nm odpowiada 9398 cm^{-1} , to znaczy 102 cm^{-1} poniżej wartości progowej. Wytłumaczyć te różnice można zakładając, że SD adsorbowane jest przez atomy znajdujące się na wzbudzonych poziomach wibracyjnych lub że w procesie biorą udział fonony pochodzące z warstwy PDMSu.

W przypadku desorpcji rubidu mamy inną sytuację. Przyjmijmy, że dla atomów rubidu mamy podobny układ poziomów energetycznych jak na rysunku 3.17, ale z innymi parametrami. Z rysunków 3.10 i 3.14 można wywnioskować że światło desorbujące o długości fali 1064 nm powoduje wzbudzenie związku atomów rubidu z powierzchnią ze stanu energetycznego S^-Na^+ do wibracyjnego stanu energetycznego $(S^-Na^+)^*$ leżącego powyżej punktu przecięcia się poziomów $(S^-Na^+)^*$ i $S+Rb(3S)$. Wtedy możliwa jest bezpośrednia desorpcja. Czas takiego procesu zależy od okresu wibracji w termie $(S^-Na^+)^*$, który jest porównywalny z czasem termalizacji. Ten obraz sugeruje, że przed procesem desorpcji nie ustala się populacja równowagowa. Tak więc rozkład prędkości zdesorbowanych atomów nie jest rozkładem Maxwella. W takim przypadku wielkość energii kinetycznej E_{kin} jest określona przez nadwyżkę energii w stosunku do energii stanu $S + Rb(3S)$ dla atomów znajdujących się w dużej odległości od powierzchni.

3.4 Wnioski

Dynamika procesów fotodesorpcji atomów alkalicznych z powierzchni płytki szklanej pokrytej warstwą polydimethylsiloxanu jest zależna od układu poziomów energetycznych molekuł typu adsorbat–adsorbent, obsadzonych przez atomy dzięki procesom fotoekscytacji.

Jeżeli poziomy wibracyjne, do których zostały wzbudzone atomy leżą poniżej punktu przecięcia się poziomów energetycznych, desorpcja następuje po wcześniejszej termalizacji. Rozkład prędkości zdesorbowanych atomów jest wtedy

¹⁴Dla sodu wartości bariery potencjału wynoszą $E_A = 160 \pm 30 \text{ meV}$ i $E_A^* = 70 \pm 20 \text{ meV}$ [17].

zgodny z rozkładem Maxwella. Najbardziej prawdopodobna energia kinetyczna zdesorbowanych atomów zależy od temperatury powierzchni, do jakiej została podgrzana pod wpływem oddziaływania z wiązką laserową. Zależy więc od mocy wiązki desorbującej.

Jeżeli natomiast poziomy wibracyjne, do których zostały wzbudzone atomy leżą powyżej punktu przecięcia się poziomów energetycznych obserwujemy bezpośrednią desorpcję ze stanów energetycznych nie będących w równowadze termicznej. W takim przypadku najbardziej prawdopodobna energia kinetyczna zdesorbowanych atomów nie zależy od mocy wiązki SD, a zależy od długości fali tego światła.

Pierwszy z opisanych przypadków odpowiada atomom sodu, a drugi atomom rubidu zaadsorbowanych przez PDMS, w przypadku oświetlenia przez światło o długości fali 1064 nm.

Obserwowane sygnały czasu przelotu dla laserów o różnych czasach trwania impulsów w granicach niepewności pomiarowych są takie same. Nie zaobserwowano różnicy pomimo, że pomiary dokonywane były w różnych dniach i dla różnej historii wcześniejszego oświetlenia próbki.

Rozdział 4

Badanie współczynnika dyfuzji rubidu w warstwie PDMSu

Do prawidłowego opisu procesów zachodzących w wyindukowanej światłem desorpcji atomowej potrzebna jest wiedza na temat współczynników adsorpcji, desorpcji i dyfuzji wewnątrz warstwy PDMSu. Jedną z tych wartości – współczynnik dyfuzji atomów rubidu, możemy zmierzyć stosując metodę opisaną w artykule [48].

Współczynnik dyfuzji atomów alkalicznych w warstwie polydimethylsiloxanu jest ważną wartością, ponieważ określa on wydajność desorpcji atomów. Wiedza na jego temat pozwoli wykonywać symulacje procesów LIADu zarówno w stacjonarnych jak i niestacjonarnych warunkach. Może to pomóc w budowie bardzo wydajnego, sterowanego światłem źródła atomów alkalicznych, które może być wykorzystane do budowy nowych typów pułapek magnetoptycznych dla niestabilnych atomów takich jak frans [20].

4.1 Metoda pomiaru

Do wyznaczenia współczynnika dyfuzji atomów rubidu wewnątrz warstwy PDMSu wykorzystano aparaturę opisaną w rozdziale 3.1 na stronie 49.

Impulsy desorbujące pochodziły z lasera Nd-YAG firmy *New Wave Research* model *Mini Lase II*, pracującego na długości fali 1064 nm. Gęstość mocy wiązki laserowej ograniczona była do 250 mJ/cm² w celu uniknięcia zniszczenia płytki szklanej pokrytej PDMSem.

Detekcja zdesorbowanych atomów odbywała się poprzez rejestrację fluorescencji z tych atomów indukowaną przez zogniskowaną wiązkę detekcyjną. Wiązka detekcyjna pochodziła z lasera z rezonatorem w konfiguracji litrowa *TEC 100 Littrow Laser System: LYNX* firmy *Sacher Lasertechnik Group*.

Częstość jednomodowej wiązki laserowej była dostrojona do rezonansowej częstości optycznego przejścia dipolowego linii D_1 izotopu rubidu Rb^{85} . Długość fali światła 794,5 nm odpowiadała długości fali dopplerowsko poszerzonych przejść rezonansowych, pomiędzy podpoziomami w strukturze nadsubtelnej $5S_{1/2}F = 3 \rightarrow 5P_{1/2}F' = 2$ i $5S_{1/2}F = 3 \rightarrow 5P_{1/2}F' = 3$. Konfiguracja wiązek detekcyjnej i desorpcyjnej pokazana jest schematycznie na rysunku 3.2 na stronie 51.

Zdesorbowane atomy z próbki przelatywały przez zogniskowaną wiązkę detekcyjną, gdzie były wzbudzane do wyższego stanu energetycznego. Fotony z fluorescencji pochodzącej z emisji spontanicznej z wzbudzonych atomów rejestrowane były na fotopowielaczu *Hamamatsu* model *R943-02*. Przed fotopowielaczem znajdowały się dwa filtry interferencyjne ($\lambda_1 = 787 \pm 7,5 \text{ nm}$ i $\lambda_2 = 810 \pm 15,5 \text{ nm}$), które redukowały wpływ szumów oraz wpływ fluorescencji z polydimethylsiloxanu na wyniki pomiarów.

Pomiary z częstością wiązki detekcyjnej dostrojonej i odstrojonej od rezonansowego przejścia optycznego w rubidzie pozwoliły jednoznacznie określić część sygnału pochodzącą tylko ze zdesorbowanych atomów rubidu.

Odległość Δx pomiędzy ogniskiem wiązki detekcyjnej a próbką wynosiła $\Delta x = 9 \pm 1 \text{ mm}$.

Czasowa zdolność rozdzielcza pomiarów TOF dla obserwowanych atomów termicznych była rzędu $1 \mu\text{s}$. Taka wartość wynikała ze średnicy wiązki detekcyjnej.

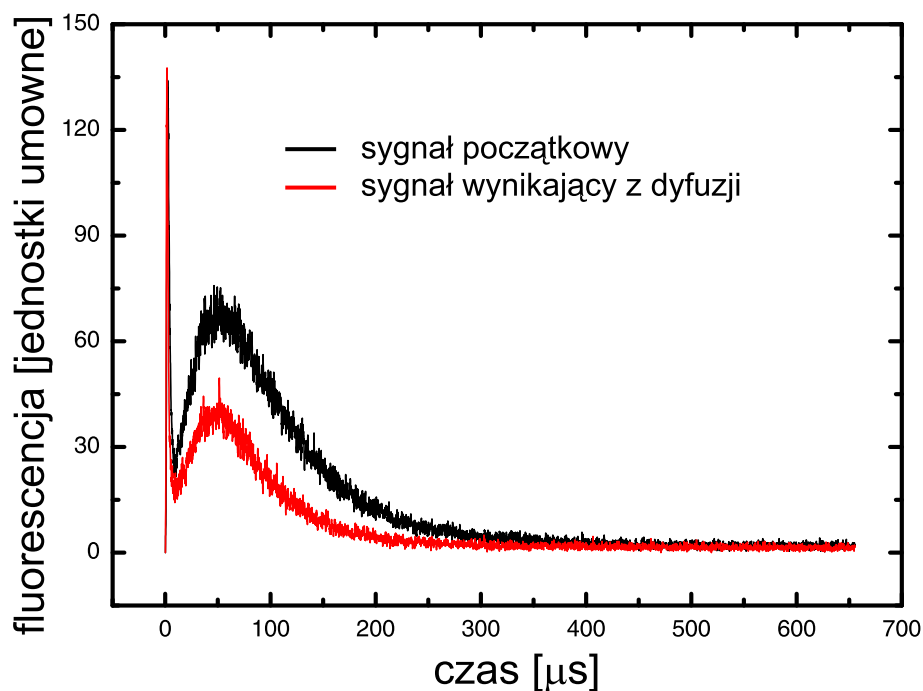
Aby otrzymać wartość współczynnika dyfuzji rubidu w PDMSie zastosowano metodę pomiaru zaproponowaną w artykułach [48, 49].

Sekwencja określonej ilości impulsów z podczerwonego lasera desorbującego¹ oświetlała wybrany obszar na powierzchni płytki szklanej pokrytej PDMSem. Powodowało to desorpcję atomów rubidu² [17] i lokalne podgrzewanie powierzchni. Efekt podgrzewania powierzchni nie wpływał jednak na pomiary współczynnika dyfuzji, ponieważ pomiary dyfuzji odbywały się po wyłączeniu światła desorbującego. Całkowity strumień atomów był mierzony poprzez obliczenie powierzchni pod krzywą sygnału otrzymaną z pomiarów TOF fluorescencji wyindukowanej przez jednofotonowe przejście rezonansowe, dla ustalonego czasu pomiaru 100 s (czarna krzywa na rys. 4.1). Po czasie Δt druga seria impulsów oświetlała to samo miejsce na próbce aby zdesorbować atomy, które zdyfundowały do oświetlanego obszaru z nieoświetlanej części powierzchni płytki³. Sygnał fluorescencji był ponownie mierzony (czerwona

¹Najlepsze wyniki uzyskiwano stosując 500 impulsów desorbujących – stu sekundowy pomiar przy użyciu pięciohercowej repetycji impulsów.

²Mechanizm desorpcji został opisany w poprzednim rozdziale na stronie 63.

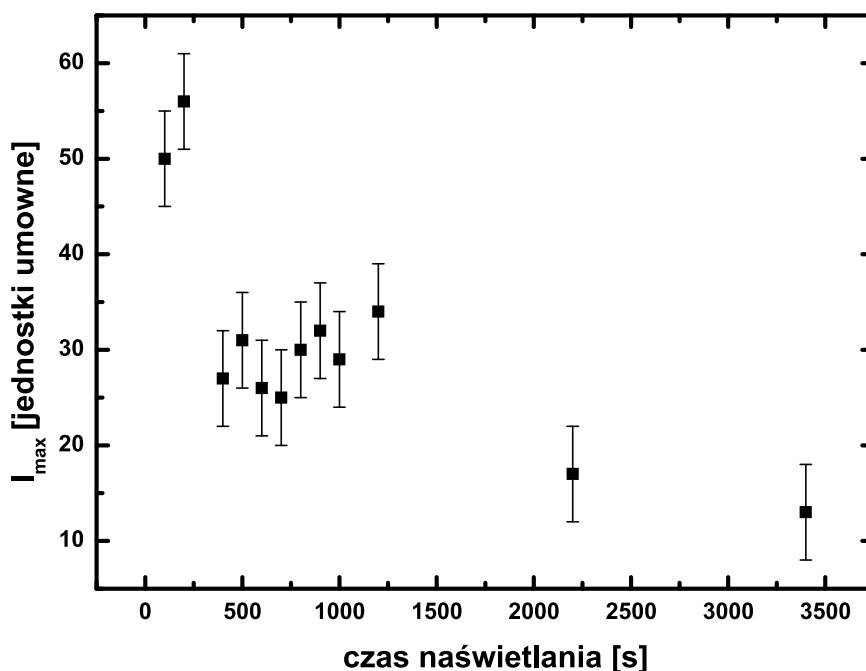
³Zakładamy, że pierwsza seria impulsów powodowała desorpcję wszystkich atomów znajdujących się w obszarze oświetlanej powierzchni.



Rysunek 4.1: Sygnał TOF zmierzony w czasie pierwszej serii impulsów desorbujących (czarna krzywa), oraz sygnał zmierzony w trakcie drugiej serii impulsów desorbujących (czerwona krzywa). Opóźnienie pomiędzy pomiarami wynosiło $\Delta t = 300\text{s}$, czas zbierania pomiarów wynosił 100 s, bramka w analizatorze wielokanałowym ustawiona była na 80 ns, gęstość energii lasera desorbującego 160 mJ/cm^2 .

krzywa na rys. 4.1).

Następnie eksperyment był powtarzany dla innej wartości opóźnienia Δt . Bardzo ważne było zachowanie tych samych początkowych warunków eksperymentalnych. Po każdym z kolejnych pomiarów sygnał desorpcji był mniejszy. Na rysunku 4.2 pokazana jest zależność amplitudy sygnału od czasu oświetlenia. Punkty pomiarowe pokazują maksimum sygnału uzyskiwanego w pomiarach TOF. Czas zbierania wyników w każdym z pomiarów wynosił 100 s. Na osi odciętych odłożona jest suma całkowitego czasu oświetlenia próbki przed pomiarem. Zachowanie jednakowych warunków początkowych było więc możliwe albo przez ponowne ładowanie próbki, albo, co widać z rysunku 4.3, przez zrobienie długiej przerwy pomiędzy pomiarami. Pomiary pokazane na rysunku 4.3 pokazują, że rzeczywiście w warstwie PDMSu zachodziła dyfuzja atomów rubidu. Krzywa a) przedstawia pierwszy pomiar wykonany na „świeżej”, nieoświetlanej próbce, przetransportowanej z komory depozycyjnej. Pomiar b) przedstawia otrzymany wynik po wykonaniu kilku pomiarów, które oświetlały próbkę w sumie przez 1200s. Wysokość obser-

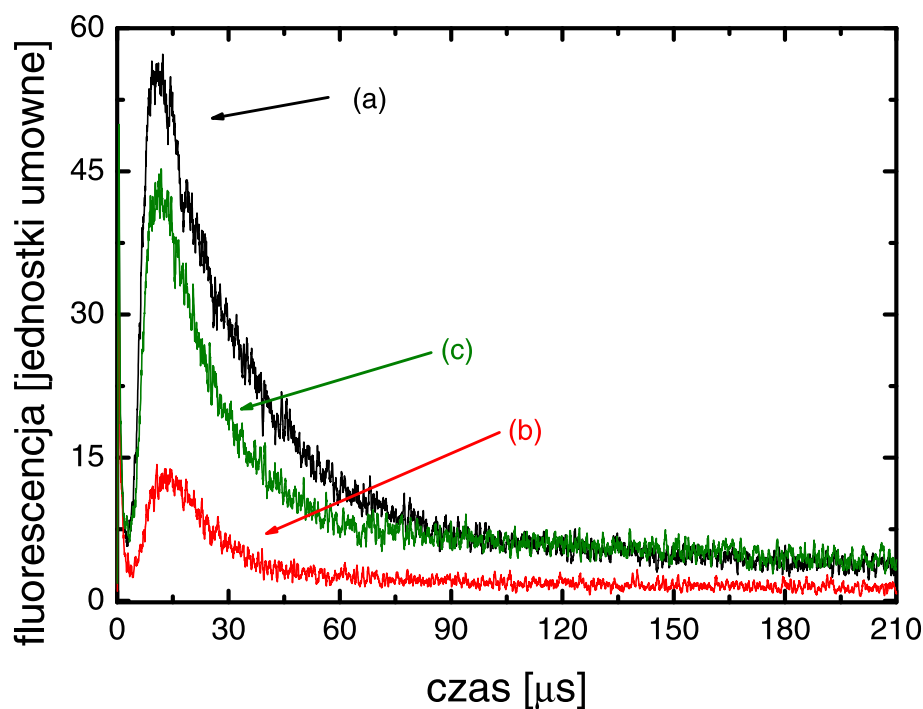


Rysunek 4.2: Zależność maksimum sygnału (wysokość pików w sygnale TOF) od czasu naświetlania próbki. Kolejne pomiary wykonywane były po 20 s przerwie. Czas zbierania danych do jednego pomiaru wynosił 100 s. Gęstość mocy światła desorbującego wynosiła $F_L = 240 \text{ mJ/cm}^2$. Bramka w analizatorze wielokanałowym ustawiona była na 40 ns.

wowanego pików jest w tym przypadku dużo mniejsza od początkowej wartości. Długa przerwa (około trzech godzin) w pomiarach, a zarazem w oświetlaniu próbki pozwoliła na zregenerowanie ilości atomów w oświetlanej powierzchni (krzywa c)). Ponieważ płytka szklana nie miała w międzyczasie kontaktu z rezerwuarem, ponowne zwiększenie się ilości atomów w badanym obszarze powierzchni mogło być wynikiem tylko dyfuzji atomów.

Aby wykonywać pomiary dla tych samych warunków początkowych wybrano metodę napełniania próbki po każdym z pomiarów. Po dwóch seriach impulsów desorbujących płytka szklana pokryta PDMS przenoszona była do komory depozycyjnej. W komorze depozycyjnej próbka była ładowana atomami rubidu pochodzącymi z rezerwuaru podgrzewanego do temperatury 70°C ⁴. Czas depozycji rubidu na płytce wynosił dwie godziny. Napełniona atomami próbka przenoszona była ponownie do komory detekcyjnej, gdzie dokonywano pomiaru dla kolejnej wartości opóźnienia Δt . Taki sposób przygotowania próbki pozwalał na zachowanie w przybliżeniu takich samych wa-

⁴Taka temperatura zapewniała prężność par rubidu w komorze depozycyjnej na poziomie 2×10^{-5} Torra.



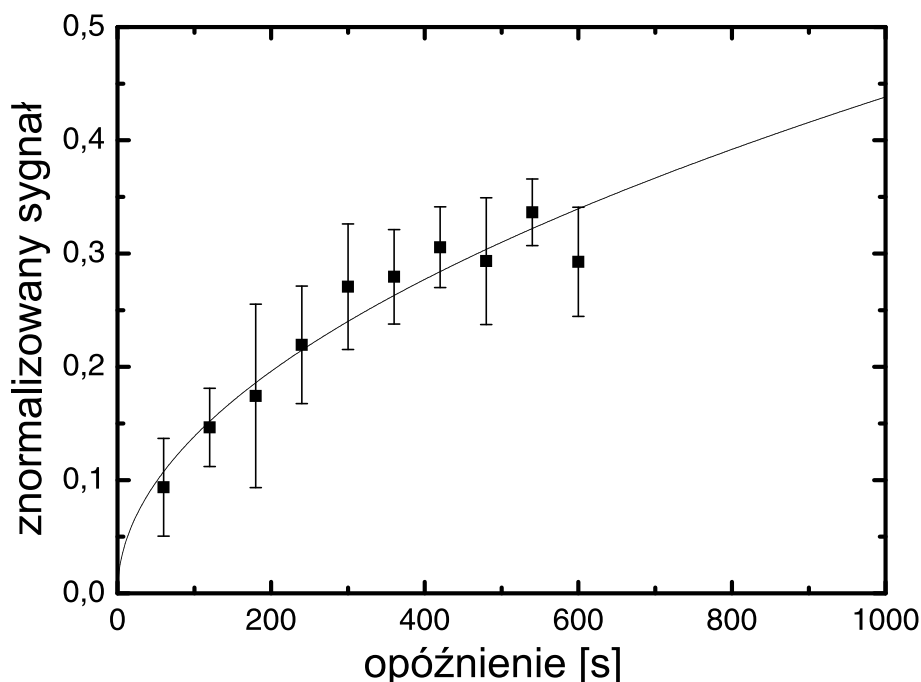
Rysunek 4.3: Sygnał TOF zmierzony po a) 100 s naświetlaniu, b) 1200 s naświetlaniu, c) trzy godzinnej przerwie bez oświetlania. Parametry pomiaru takie same jak na rys. 4.2.

runków eksperymentalnych.

4.2 Pomiar współczynnika dyfuzji Rb w PDMSie

Rysunek 4.4 przedstawia otrzymany znormalizowany sygnał desorpcji jako funkcję opóźnienia Δt . Normalizacja w tym przypadku oznacza podzielenie otrzymanego sygnału dla opóźnienia $\Delta t \neq 0$ przez początkowo zmierzony sygnał dla $\Delta t = 0$. Na rysunku nie przedstawiono pomiarów dla opóźnienia Δt mniejszego od sześćdziesięciu sekund, ponieważ sygnały otrzymywane dla takich opóźnień były na tyle słabe, że trudno było jednoznacznie stwierdzić czy otrzymane rezultaty są na pewno wynikiem dyfuzji.

Współczynnik dyfuzji można otrzymać dopasowując do otrzymanych wyników z powyżej opisanych pomiarów, krzywą zgodną z rozwiązaniem dru-



Rysunek 4.4: Pomiar współczynnika dyfuzji rubidu w PDMSie. Znormalizowany sygnał $S(t)$ oznacza podzielenie otrzymanego sygnału dla opóźnienia $\Delta t \neq 0$ przez początkowo zmierzony sygnał dla $\Delta t = 0$. Czarna krzywa przedstawia dopasowanie zgodne z równaniem 4.2.

giego prawa Fick'a⁵ [48, 51, 52]:

$$S(t) = 1 - 2 \cdot \int_0^\infty \frac{J_1^2(ua)}{u} \exp(-D\Delta t u^2) du \quad (4.1)$$

gdzie $S(t)$ jest znormalizowanym sygnałem, a jest promieniem oświetlanej powierzchni, J_1 jest funkcją Bessel'a pierwszego rzędu, a D jest współczynnikiem dyfuzji. W przedstawianym eksperymencie promień desorbującej wiązki lasera na płytce wynosił $a = 2 \pm 0,5$ mm. Duża niepewność pomiaru tej wielkości wynikała z rozkładu energii w wiązce lasera, która w rzeczywistości nie miała dokładnego kształtu wiązki gaussowskiej. W granicy małego strumienia desorpcji równanie (4.1) może być przybliżone przez [51, 52]:

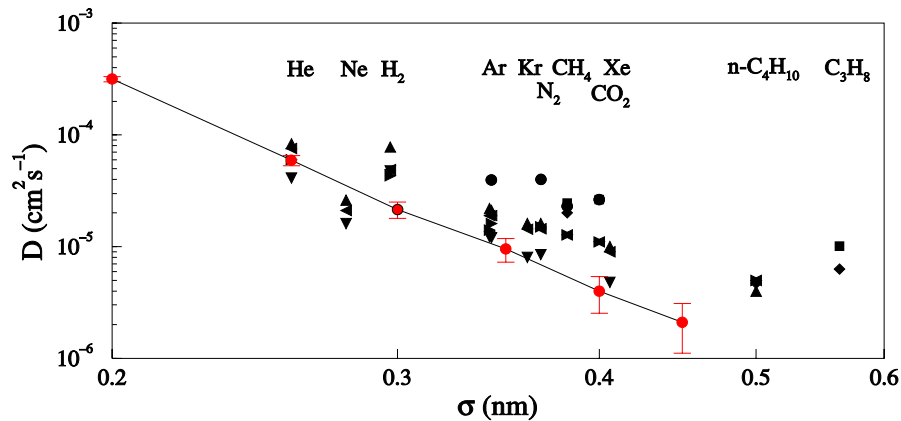
$$S(t) \approx (2/a) \sqrt{D\Delta t/2\pi} \quad (4.2)$$

⁵Pierwsze prawo Fick'a można przedstawić za pomocą wzoru $j = -D\nabla n_0$, gdzie j wyraża gęstość strumienia cząstek, n_0 wyraża koncentrację cząstek równą ich liczbie w jednostce objętości, a D jest współczynnikiem dyfuzji [50]. Drugie prawo Fick'a stwierdza, że szybkość dyfuzji jest proporcjonalna do pochodnej z gradientu koncentracji.

Ponieważ nawet po długim oświetlaniu próbki SD w dalszym ciągu obserwowaliśmy desorpcję, ograniczenie małego strumienia desorpcji było spełnione.

Do wyników pokazanych na rysunku 4.4 dopasowana została krzywa zgodna z równaniem (4.2). Z dopasowanych parametrów wyliczony współczynnik dyfuzji wynosił $D = (1,2 \pm 0,7) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Duża niepewność pomiarowa wynikała z rozkładu energii w wiązce lasera desorbującego, słabo zdefiniowanego punktu detekcyjnego⁶ i krótkiej drogi przelotu od płytki do wiązki detekcyjnej. Niestety ograniczenia wynikające z grubości warstwy PDMSu oraz z limitu mocy SD⁷ nie pozwalają na znaczne poprawienie jakości pomiarów.

Porównajmy zmierzony współczynnik dyfuzji z przewidywaniami teoretycznymi z pracy doktorskiej M. Sok'a [53], w której przedstawiono symulację dyfuzji różnych gazów w PDMSie. Współczynnik dyfuzji został wyznaczony dla różnych atomów i molekuł (rys. 4.5). Wyniki umieszczone w tej pracy



Rysunek 4.5: Zależność obliczonego współczynnika dyfuzji (czerwone punkty) od parametru LJ σ . Czarne punkty przedstawiają dane eksperymentalne z [54, 55, 56]. Rysunek pochodzi z [53].

pokazują, że współczynnik dyfuzji maleje eksponencjalnie wraz z parametrem potencjału Lennard'a–Jonesa (LJ) σ , który w przybliżeniu ma wielkość średnicy opisywanej molekuly. Ponieważ do tej pory nie została wyliczona średnica cząsteczki rubidu w PDMSie wartość obliczonego teoretycznie współczynnika dyfuzji oszacowano zakładając, że $\sigma = 3,7$, ponieważ tyle wynosi odległość międzyatomowa w stanie podstawowym cząsteczki Rb₂ [57]. Dla tej wartości parametru σ teoretyczna wartość współczynnika dyfuzji wynosi

⁶Problem ten został opisany w rozdziale 3.3 na stronie 63.

⁷Moc światła desorbującego była na tyle mała, aby nie powodować zniszczenia próbki.

$D_{teor} = (0,8 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Wartość teoretyczna, oraz wartość otrzymana z pomiarów są więc w granicach niepewności pomiarowych takie same.

Zauważmy, że eksperymentalnie obserwowanego wzrostu szybkości dyfuzji pod wpływem światła desorbującego nie można w prosty sposób wytłumaczyć zakładając, że w obecności światła należy rozważać energetyczny stan wzbudzony cząsteczki adsorbat-PDMS. Dystans międzyatomowy dla pierwszego wzbudzonego stanu energetycznego w cząsteczce Rb_2 wynosi w przybliżeniu 5 [57]. Powodowało by to zmniejszenie wartości współczynnika dyfuzji do $0,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, co byłoby sprzeczne z danymi eksperymentalnymi.

Zakończenie

Zjawisko wyindukowanej światłem desorpcji atomowej, które zostało opisane w niniejszej pracy jest bardzo ciekawym efektem, który może być wykorzystany do budowy nowych typów źródeł atomów. Źródła te mogą zostać użyte do budowy pułapek magnetoptycznych i ułatwić uzyskiwanie kondensatu Bosego–Einsteina.

Aby móc w pełni wykorzystywać opisywany efekt, konieczna jest znajomość wszystkich procesów zachodzących w tym zjawisku.

W pracy zostały opisane badania nad dynamiką LIADu, zmierzono rozkład prędkości zdesorbowanych atomów rubidu, oraz wyznaczono współczynnik dyfuzji atomów rubidu wewnątrz warstwy PDMSu.

Zaobserwowane profile dynamiki LIADu przy oświetlaniu komórki w reżimie wzbudzenia zanikającego, oraz wyznaczone czasy zaniku atomów w przestrzeni par atomowych pozwolą na właściwe zaprojektowanie sekwencji impulsów desorbujących atomy w źródłach, których działanie oparte jest na wyindukowanej światłem desorpcji. Zaobserwowane różnice kształtów sygnału dla wzbudzenia zanikającego i objętościowego mogą przyczynić się do powstania nowej, pełniejszej teorii LIADu, opisującej dyfuzję w trzech wymiarach oraz jej wpływ na desorpcję.

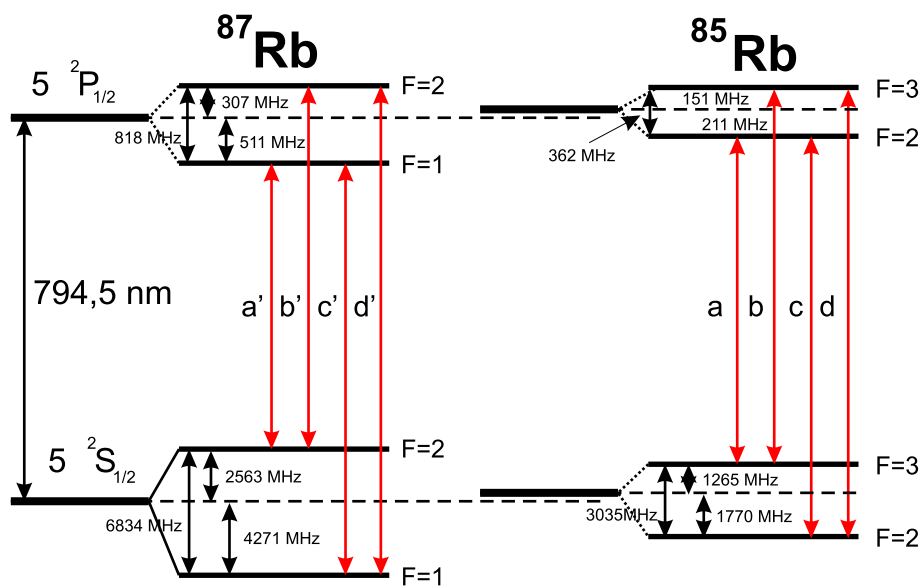
Zmierzenie rozkładu prędkości zdesorbowanych atomów pozwoliło na pełniejsze opisanie krzywych potencjałów odpowiedzialnych za wiązania metali alkalicznych z PDMSem, oraz pozwoliło na stworzenie teorii opisującej sposób desorpcji w przedstawionym zjawisku.

Wyznaczenie współczynnika dyfuzji wewnątrz warstwy polydimetylsiloxanu pozwoli na dokładny opis dynamiki LIADu jak i na wyznaczenie gęstości atomów rubidu znajdujących się wewnątrz warstwy PDMSu.

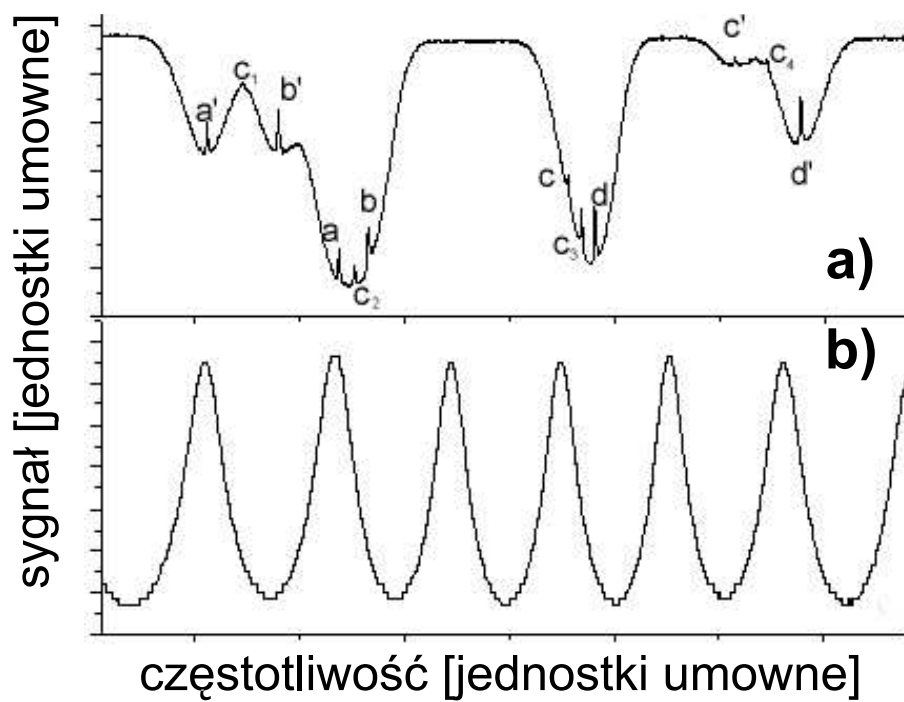
Dalsze badania nad efektem wyindukowanej światłem desorpcji powinny być skierowane w stronę konstrukcji pełnego modelu teoretycznego opisującego zarówno dyfuzję wewnątrz warstwy pokrywającej dielektryk, jak i desorpcję metali alkalicznych, oraz dokładnie opisującego dynamikę LIADu.

Dodatek A

Przejścia optyczne linii D_1 w rubidzie



Rysunek A.1: Schemat poziomów energetycznych oraz rezonansowe optyczne przejścia dipolowe linii D_1 w rubidzie.



Rysunek A.2: a) Widmo spektroskopii nasyceniowej dla linii D_1 rubidu. Oznaczenia linii a–d i a'–d' zgodne są z rysunkiem A.1; c_1 – c_4 oznaczają rezonanse krzyżowe (crossover resonance). b) Widmo transmisji przez interferometr Fabry-Perotta o przedziale wolnej dyspersji 1,5 GHz (rysunek pochodzi z [58]).

Dodatek B

Fala zanikająca (ewanescentna)

Dodatek został opracowany na podstawie prac [59, 60].

B.1 Całkowite wewnętrzne odbicie

Rozważmy dwa ośrodki o współczynnikach załamania odpowiednio¹ n_2 i n_1 , oraz falę płaską padającą na granicę tych ośrodków pod kątem² θ_1 . Jeżeli współczynnik załamania drugiego ośrodka n_1 jest większy od współczynnika załamania pierwszego ośrodka n_2 światło jest częściowo odbijane od granicy ośrodków i częściowo transmitowane do drugiego ośrodka (rys. B.1a), przy czym kierunek propagacji fali transmitowanej określa prawo Snelliusa:

$$n_2 \sin \theta_1 = n_1 \sin \theta_2 \quad (\text{B.1})$$

gdzie θ_2 jest kątem pod którym propaguje się fala w drugim ośrodku.

Rozważmy teraz odwrotną sytuację, w której światło przechodzi z gęstszego ośrodka do rzadszego (rys. B.1 b–c). Przekształcając równanie B.1 w:

$$\sin \theta_1 = \frac{n_2}{n_1} \cdot \sin \theta_2 \quad (\text{B.2})$$

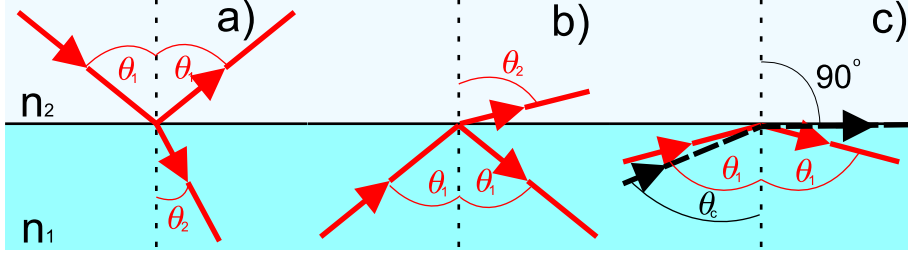
można zauważyć, że dla kątów θ_1 większych niż kąt $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$ nie można wyznaczyć wartości kąta propagacji w drugim ośrodku za pomocą prawa Snelliusa³. Maksymalny kąt θ_c często zwany jest w literaturze kątem krytycznym lub kątem granicznym.

Jeżeli kąt padania przekroczy wartość kąta krytycznego światło nie propaguje

¹Dla zgodności z oznaczeniami w rozważaniach na temat fali zanikającej przyjmujemy, że współczynnik załamania gęstszego ośrodka wynosi n_1 , a rzadszego n_2 .

²Kąty θ_1 i θ_2 liczone są w stosunku do normalnej do granicy ośrodków.

³Dla kąta $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$ wartość kąta θ_2 wynosi 90° .



Rysunek B.1: Schemat przebiegu promieni światła na granicy dwóch ośrodków: n_1 i n_2 – współczynniki załamania gęstszego i rzadszego ośrodka ($n_2 < n_1$), θ_1 – kąt padania, θ_2 – kąt załamania, θ_c – kąt krytyczny.

się w drugim ośrodku i podlega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu. Pomimo takiego warunku, jak będzie pokazane później, część światła wnika do drugiego ośrodka. Wnikająca fala zwana jest w literaturze falą ewanescentną lub zanikającą (z angielskiego evanescent wave).

B.2 Analiza całkowitego wewnętrznego odbicia na bazie równań Maxwella

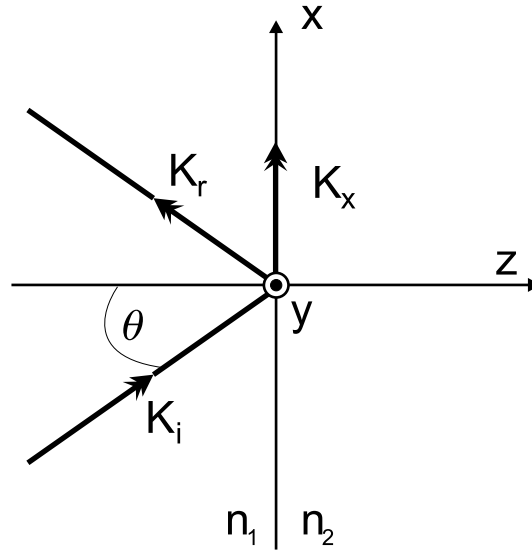
Rozważmy ponownie dwa ośrodki o różnych współczynnikach załamania. Przyjmijmy układ współrzędnych taki, że oś „z” skierowana jest w stronę ośrodka o mniejszym współczynniku załamania, a kierunek tej osi równoległy jest do normalnej do granicy pomiędzy ośrodkami. Osie „x” i „y” leżą w płaszczyźnie rozdzielającej oba ośrodki (rys. B.2).

W dalszym ciągu rozważamy całkowite wewnętrzne odbicie dla kąta padania θ większego od kąta krytycznego $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$. Wektor faliowy światła padającego, odbitego i transmitowanego oznaczamy odpowiednio przez K_i , K_r i K_x . Wektor pola elektrycznego fali padającej zapisujemy jako:

$$\mathbf{E}^i = \begin{pmatrix} E_x^i \\ E_y^i \\ E_z^i \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

Przy takim układzie współrzędnych składowe wektora pola elektrycznego odpowiadają dwóm polaryzacjom: polaryzacji P równoległej do płaszczyzny padania i polaryzacji S (z niemieckiego senkrecht) normalnej do płaszczyzny padania.

$$E_P = E_x \mathbf{e}_x + E_z \mathbf{e}_z \quad i \quad E_S = E_y \mathbf{e}_y \quad (\text{B.4})$$



Rysunek B.2: Geometria przebiegu promieni: K_i – wektor falowy fali padającej, K_r – wektor falowy fali odbitej. K_x – wektor falowy fali transmitowanej do drugiego ośrodka, θ – kąt padania światła, n_1 i n_2 – współczynniki załamania ośrodków.

Polaryzacje S i P są także w literaturze oznaczane odpowiednio przez „(TE)” (transverse electric) i „(TM)” (transverse magnetic).

Z równań Maxwella i warunków ciągłości pola na granicy dwóch ośrodków można otrzymać równania na składowe pola przyjmując, że amplitudy pola w płaszczyźnie $z = 0$ wynoszą E_S i E_P [61]:

$$E_x = \frac{(2 \cos \theta)(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}}{(n^4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} E_P^i \exp(-j(\delta_P + \pi/2)) \quad (B.5)$$

$$E_y = \frac{2 \cos \theta}{(1 - n^2)^{1/2}} E_S^i \exp(-j\delta_S) \quad (B.6)$$

$$E_z = \frac{2 \cos \theta \sin \theta}{(n^4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} E_P^i \exp(-j\delta_P) \quad (B.7)$$

gdzie $n = n_2/n_1$, $j = \sqrt{-1}$ a δ_P i δ_S są rozwiązaniami równań:

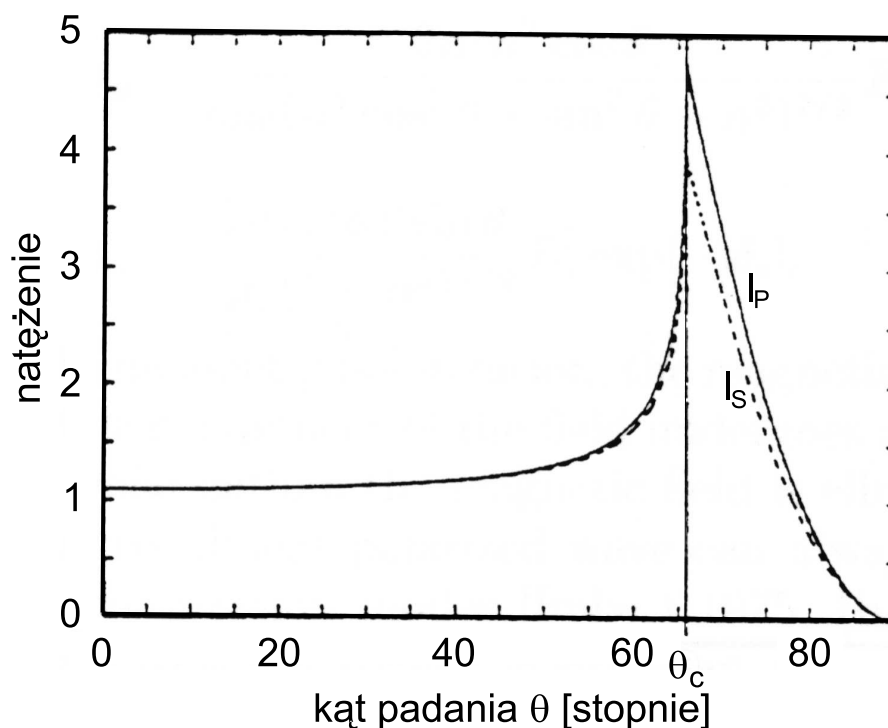
$$\text{tg}(\delta_P) = \frac{(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}}{n^2 \cos \theta} \quad (B.8)$$

$$\text{tg}(\delta_S) = \frac{(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}}{\cos \theta} \quad (B.9)$$

W powyższych równaniach opuściliśmy zależność od zmiennej „ x ” oraz od czasu. Zależności miały by odpowiednio postaci $\exp(-jxn_1(\omega/c) \sin \theta)$ i $\exp(j\omega t)$.

Intensywność pola w płaszczyźnie $z = 0$ zależy od kąta padania θ i jest maksymalna dla kąta granicznego (rysunki B.3 i B.4).

Zależność od zmiennej „ z ” pola fali zanikającej możemy przedstawić jako [59]:



Rysunek B.3: Natężenie pola elektrycznego na granicy ośrodków ($z = 0$) jako funkcja kąta padania θ dla polaryzacji P i S. Współczynniki załamania ośrodków wynoszą $n_1 = 1.46$ i $n_2 = 1.33$. Rysunek pochodzi z książki [59].

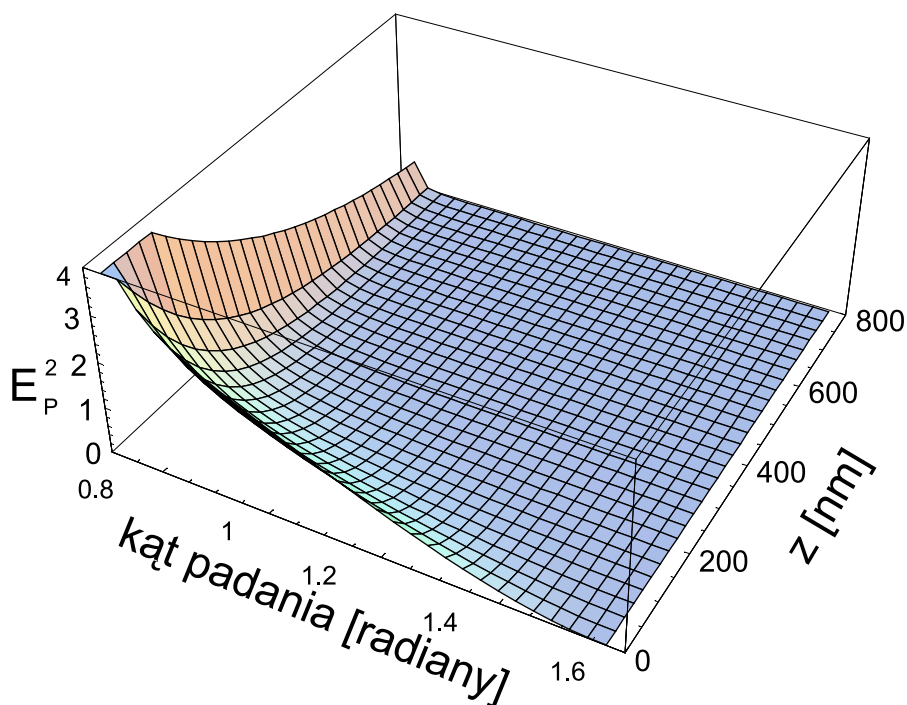
$$\mathbf{E}_P(z) = E_P^i \frac{(2 \cos \theta) \exp(-z/d_P)}{n^2 \cos \theta + j(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} [-j(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2} \mathbf{e}_x + \sin \theta \mathbf{e}_z] \quad (\text{B.10})$$

dla polaryzacji P (rys. B.4), oraz:

$$\mathbf{E}_S = E_S^i \frac{2 \cos \theta \exp(-z/d_P)}{\cos \theta + j(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}} \mathbf{e}_y \quad (\text{B.11})$$

dla polaryzacji S.

Amplituda pola elektrycznego maleje eksponencjalnie wraz z odległością od granicy dwóch ośrodków (rysunki B.4 i B.5). Parametr oznaczony jako d_P oznacza głębokość penetracji pola fali zanikającej. Głębokość penetracji



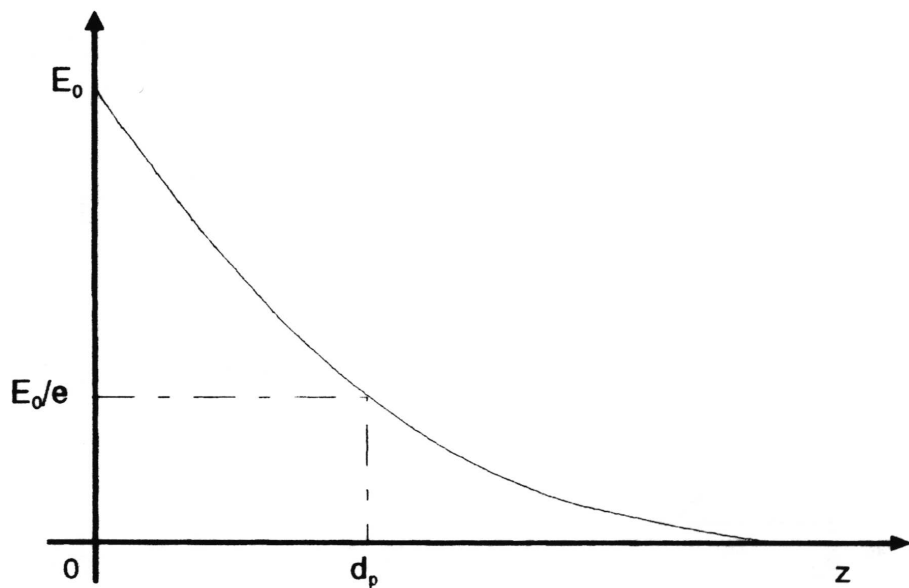
Rysunek B.4: Natężenie pola elektromagnetycznego w zależności od kąta padania i odległości od granicy ośrodków. Rysunek został wykonany przy pomocy programu komputerowego Mathematica.

zależy od współczynników załamania obu ośrodków, kąta padania światła na granicę ośrodków oraz długości fali tego światła:

$$d_P = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (\text{B.12})$$

Głębokość wnikania d_P zmienia się od nieskończoności do $\lambda/2\pi\sqrt{n_1^2 - n_2^2}$ wraz z kątem od θ_c do $\pi/2$.

Zauważmy, że tylko bardzo mała część drugiego ośrodka „widzi” falę zanikającą. Tak więc zjawisko całkowitego odbicia może być bardzo dobrym narzędziem do badania procesów zachodzących tuż przy granicy dwóch ośrodków.



Rysunek B.5: Zmiana amplitudy pola elektrycznego fali zanikającej w drugim ośrodku. E_0 jest wartością amplitudy dla $z = 0$, a d_p odpowiada odległości, w której amplituda jest mniejsza e razy. Rysunek pochodzi z książki [59].

Spis rysunków

1.1	Fluorescencja atomów sodu obserwowana w temperaturze pokojowej, w komórce, w której ścianki zostały pokryte polydimethylsiloxanem.	8
1.2	Schemat układu atomów w PDMSie.	10
1.3	a) Widmo transmisji światła podczerwonego poprzez warstwę PDMSu na płytce szklanej (10% roztwór PDMSu w eterze; 5000 obr/min) b) Zależność iloczynu $d \cdot \alpha$ od szybkości obrotu wirującej tarczy (spincoater'a) dla światła o liczbie falowej 2962 cm^{-1}	10
1.4	Schemat układu atomów w OCT.	11
1.5	a) Pomiar elipsometryczny kątów Ψ i Δ dla cienkiej warstwy PDMSu utworzonej na płytce szklanej. Grubość warstwy wynikająca z równania dopasowanej krzywej wynosi 694 nm. b) Zależność współczynnika załamania od długości fali światła dla trzech różnych grubości warstwy PDMSu.	12
1.6	Obraz z mikroskopu sił atomowych ($18 \mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$) dla a) 0.05% b) 0.5% i c) 5% roztworu PDMSu w eterze. Próbki zostały przygotowane przez rozproszanie kilku kropeł roztworu na powierzchni płytki szklanej (nie używano szybkowirującej tarczy do rozpraszania roztworu).	13
1.7	Zależność sygnału LIADu od gęstości mocy światła desorbującego.	14
1.8	Zależność sygnału LIADu (różnicy wielkości absorpcji światła o częstotliwości równej częstotliwości rezonansowej zdesorbowanych atomów przed i w trakcie oświetlania komórki) od długości fali światła desorbującego. Po lewej stronie przedstawiony jest sygnał LIADu dla linii D_1 rubidu dla trzech długości fali SD pochodzącego z lasera argonowego lub z lasera barwnikowego. Pozioma oś przedstawia zmianę częstotliwości lasera detekcyjnego ($3\text{GHz} \approx 500\text{j.u.}$). Wyniki pokazane po prawej stronie rysunku dla wzbudzenia objętościowego pochodzą z publikacji [6]. Niepewności pomiarowe dla pomiarów przy użyciu wzbudzenia zanikającego są mniejsze od wielkości narysowanych punktów	15
1.9	Dynamika LIADu.	16

2.1	Schemat warstw ścianki komórki oraz procesów atomowych zachodzących w komórce. Na lewej stronie rysunku przyjęto, że oś „x” skierowana jest w prawą stronę. Na prawej stronie rysunku h oznacza grubość obszaru, w którym zmienia się liczba atomów rubidu, $H + h$ – grubość warstwy PDMSu, N_0 – początkową (przed oświetleniem komórki światłem desorpcyjnym) gęstość atomów rubidu w PDMSie, n_0 – równowagową (wynikającą z prężności par rubidu w danej temperaturze) gęstość atomów rubidu w przestrzeni par atomowych.	21
2.2	Graficzne przedstawienie funkcji używanych do obliczeń gęstości atomów rubidu w przestrzeni par atomowych: czarna krzywa przedstawia funkcję $f(z)$, a czerwona funkcję $g(z)$	25
2.3	Schemat układu eksperymentalnego do badania dynamiki LIADu; DL – laser diodowy, LD – laser desorbujący, L – lustro, BS – rozdzielacz wiązek, D – detektory, IO – izolator optyczny, REF – komórka referencyjna, F-P – analizator widma, P – półfalówki, C – przerywacz wiązki.	29
2.4	Pryzmaty używane do wprowadzania światła desorbującego w wzbudzeniach zanikających.	30
2.5	Układ rezonatora lasera EOSI 2001	31
2.6	Charakterystyka spektralna siatki dyfrakcyjnej i rezonatora zewnętrznego. 32	
2.7	Laser TEC 100 LYNX.	33
2.8	Schemat budowy detektora opartego na układzie scalonym OPT 101.	35
2.9	Sygnal dynamiki obserwowany przy częściowym oświetlaniu ścianek komórki przez wiązkę światła desorbującego o długości fali 514 nm. Gęstość mocy światła desorbującego wynosiła $1,2 \text{ W/cm}^2$. Niebieska linia przedstawia dopasowanie prostej do pierwszej części sygnału. Czerwone linie przedstawiają dopasowanie krzywych do pierwszej i drugiej części sygnału na podstawie równań wynikających z teorii dla dużej mocy światła desorbującego. Zielona krzywa przedstawia eksponencjalny zanik atomów w przestrzeni par atomowych po wyłączeniu światła desorbującego.	37
2.10	Sygnal dynamiki obserwowany przy kilkukrotnym włączeniu i wyłączeniu światła desorbującego.	40
2.11	Porównanie kształtu dynamiki dla wzbudzenia zanikającego (czerwone krzywe) i objętościowego (czarne krzywe). Pomiary zostały wykonane przy użyciu SD o długości fali 514 nm i gęstości mocy 1.2 W/cm^2 . W małym okienku pokazane jest nałożenie wyników przy przeskalowaniu osi odciętych tak aby czasy wyłączenia SD odłożone były w tym samym miejscu. Oś rzędnych została przeskalowana tak aby sygnały w chwili wyłączenia światła i w chwili zakończenia pomiaru dla obu krzywych znajdowały się w tym samym miejscu na wykresie. Przeskalowane osie rzędnych przedstawione są na wykresie.	42

- 2.12 Dynamika LIADu dla dwóch kątów padania: 46.47° (czarna krzywa) i 56.61° (czerwona krzywa). SD miało długość fali 514 nm i gęstość mocy $1.2W/cm^2$. W prawym górnym rogu pokazane jest nałożenie na siebie wyników, tak aby czas odpowiadający końcowi oświetlenia odłożony był na osi odciętych w tym samym miejscu. Przeskalowane osie rzędnych przedstawione są odpowiednim kolorem na wykresie. 43
- 2.13 Kształt dynamiki wyindukowanej światłem desorpcji dla różnych polaryzacji SD w wzbudzeniu zanikającym. Czerwona i zielona krzywa przedstawiają pomiary dla polaryzacji P, a niebieska krzywa pokazuje pomiary dla polaryzacji S. Światło desorbujące padało pod kątem 44.59° . Całkowita moc SD o długości fali 514 nm wynosiła 150 mW. 44
- 2.14 Porównanie sygnałów dynamiki LIADu rejestrowanych w różnych dniach, w różnych trybach pracy i dla różnych parametrów. Wszystkie pomiary wykonano dla mocy SD $1.2W/cm^2$. WZ – wzbudzenie zanikające, WO – wzbudzenie objętościowe, (I) – pierwszy dzień pomiarowy, (II) – drugi dzień pomiarowy. Przedstawiona kolejność wykresów w legendzie jest zgodna z kolejnością wykonywania pomiarów. 45
- 2.15 Porównanie kształtu sygnału dynamiki LIADu dla wzbudzenia objętościowego (czarna krzywa i czarne osie współrzędnych) i zanikającego (czerwona krzywa i czerwone osie współrzędnych) obserwowanego dla długości fali SD równej 780 nm. Gęstość mocy wynosiła $1.2W/cm^2$, a kąt padania wynosił 46.47° 46
- 3.1 Zestaw dwóch komór próżniowych do obserwacji LIADu w niestacjonarnych warunkach: PMT – fotopowielacz, $h\nu_d$ – wiązka z lasera desorbującego, $h\nu_p$ – wiązka z lasera detekcyjnego. 50
- 3.2 Schemat układu detekcyjnego: PMT – fotopowielacz, $h\nu_d$ – wiązka z lasera desorbującego, $h\nu_p$ – wiązka z lasera detekcyjnego, F – filtry, L – soczewki, Δx – odległość pomiędzy płytką a wiązką detekcyjną. . . . 51
- 3.3 Blokowy schemat układu elektronicznego do pomiarów czasu przelotu (TOF): PD – fotodiody, PMT – fotopowielacz, GenI – generator impulsów prostokątnych, WZM – wzmacniacz sygnału, AW – analizator wielokanałowy. 52
- 3.4 Zdjęcie uchwytu do mocowania próbek wraz z manipulatorem. 54
- 3.5 Schemat układu pompującego aparaturę próżniową: ROT – pompy rotacyjne, T – pompy turbomolekularne, M – manipulator, Z – zawory. . . . 55
- 3.6 Rozkład temperatury na powierzchni po oświetleniu wiązką laserową o różnych rozkładach energii: a) rozkład gaussowski, b) „obwarzanek” (doughnut), c) rozkład jednorodny. Po prawej stronie rysunku pokazane są rozkłady energii w wiązce. 56

- 3.7 Obliczony strumień zdesorbowanych atomów z powierzchni dla różnych odległości od środka wiązki laserowej jako funkcja: a) czasu, b) temperatury, c) prędkości. Odległości wynoszą: a) $r=0$ (środek wiązki), b) $r=0,1r_p$, gdzie r_p oznacza szerokość połówkową wiązki gaussowskiej, c) $r=0,25r_p$, d) $r=0,3r_p$, e) $r=0,4r_p$ i f) całkowity obliczony strumień. Rysunek pochodzi z [36, 38]. 57
- 3.8 Model MGR. E_{kin} – energia kinetyczna związanych adsorbatów, E_{kin}^f – energia kinetyczna zdesorbowanych atomów. 58
- 3.9 Zmodyfikowany model MGR dla układów związanych przez fizysozpcję. E_{kin} – energia kinetyczna związanych adsorbatów, E_{kin}^f – energia kinetyczna zdesorbowanych atomów. 59
- 3.10 Typowy sygnał otrzymywany w pomiarach TOF dla zdesorbowanych atomów rubidu z powierzchni płytki szklanej, pokrytej warstwą PDMSu. Pomiar został wykonany przy użyciu 40 ns bramki w analizatorze wielokanałowym, a czas zbierania pomiarów wynosił 300 s. Światło desorpcyjne pochodziło z lasera Nd-Yag. Energia światła w pulsie wynosiła $F_L = 311mJ/cm^2$. Odległość pomiędzy wiązką a płytka wynosiła $\Delta x = 9 \pm 1mm$. Czerwona krzywa przedstawia dopasowany sygnał zgodny z rozkładem Maxwella-Boltzmana dla temperatury $T = 2300K$ 60
- 3.11 Sygnał rejestrowany przez fotopowielacz przy wyłączonej wiązce detekcyjnej i przy użyciu filtru interferencyjnego umieszczonego przed fotopowielaczem, transmitującego światło w zakresie długości fali $810 \pm 15, 5nm$, w czasie oświetlania próbki wiązką desorpcyjną. Sygnał został zarejestrowany dla różnych bramek czasowych analizatora wielokanałowego. 61
- 3.12 Rejestrowany sygnał dla częstości wiązki detekcyjnej dostrojonej (czarna linia) i odstrojonej (czerwona linia) od częstości rezonansowego przejścia elektrycznego dipolowego w rubidzie. Parametry pomiaru: $\Delta x = 9 \pm 1mm$, laser desorbujący – $KGdWO_4$, $F_L = 114mJ/cm^2$, bramka 10 ns, czas zbierania pomiarów 900 s. 61
- 3.13 Sygnał TOF otrzymany przy zastosowaniu laserów desorpcyjnych o różnej długości trwania impulsu: a) 7 ns Nd-Yag ($F_L = 240mJ/cm^2$), b) 100 ns $KGdWO_4$ ($F_L = 120mJ/cm^2$). Odległość $\Delta x = 9 \pm 1mm$. Sygnał fluorescencji pomiaru a) został tak przeskalowany, aby mieć to samo natężenie co sygnał b). 62
- 3.14 Zależność energii kinetycznej zdesorbowanych atomów rubidu z powierzchni PDMSu od energii impulsów światła desorbującego. Pomiaru zostały wykonane przy użyciu lasera Nd-YAG (1064 nm). Linia przedstawia regresję liniową do punktów pomiarowych. 62

- 3.15 Sygnał TOF zmierzony dla atomów sodu zdesorbowanych z PDMSu. Parametry pomiaru: laser Nd-Yag (532 nm), $\Delta x = 28\text{mm}$, oświetlenie przez falę zanikającą (kąt padania wynosił 48°). Linia przerywana pokazuje dopasowanie krzywej zgodnej z rozkładem Maxwella-Boltzmana dla $T=3000\text{K}$. Linia wykropkowana przedstawia tło wynikające z fluorescencji PDMSu. Linia ciągła jest sumą sygnałów przedstawionych przez linię przerywaną i wykropkowaną. 64
- 3.16 Zależność energii kinetycznej atomów sodu od energii impulsów desorbujących światła o długości fali 532 nm (punkty czarne i szare) i 1064 nm (punkty czerwone). Różny kształt punktów pomiarowych odpowiada różnym dniom pomiarowym. Linie proste przedstawiają regresję liniową do wyników eksperymentalnych. 64
- 3.17 Proponowany układ poziomów energetycznych wyjaśniający procesy fotodesorpcji. 65
- 4.1 Sygnał TOF zmierzony w czasie pierwszej serii impulsów desorbujących (czarna krzywa), oraz sygnał zmierzony w trakcie drugiej serii impulsów desorbujących (czerwona krzywa). Opóźnienie pomiędzy pomiarami wynosiło $\Delta t = 300\text{s}$, czas zbierania pomiarów wynosił 100 s, bramka w analizatorze wielokanałowym ustawiona była na 80 ns, gęstość energii lasera desorbującego 160mJ/cm^2 71
- 4.2 Zależność maksimum sygnału (wysokość piku w sygnale TOF) od czasu naświetlania próbki. Kolejne pomiary wykonywane były po 20 s przerwie. Czas zbierania danych do jednego pomiaru wynosił 100 s. Gęstość mocy światła desorbującego wynosiła $F_L = 240\text{mJ/cm}^2$. Bramka w analizatorze wielokanałowym ustawiona była na 40 ns. 72
- 4.3 Sygnał TOF zmierzony po a) 100 s naświetlaniu, b) 1200 s naświetlaniu, c) trzy godzinnej przerwie bez oświetlania. Parametry pomiaru takie same jak na rys. 4.2. 73
- 4.4 Pomiar współczynnika dyfuzji rubidu w PDMSie. Znormalizowany sygnał $S(t)$ oznacza podzielenie otrzymanego sygnału dla opóźnienia $\Delta t \neq 0$ przez początkowo zmierzony sygnał dla $\Delta t = 0$. Czarna krzywa przedstawia dopasowanie zgodne z równaniem 4.2. 74
- 4.5 Zależność obliczonego współczynnika dyfuzji (czerwone punkty) od parametru LJ σ . Czarne punkty przedstawiają dane eksperymentalne z [54, 55, 56]. Rysunek pochodzi z [53]. 75
- A.1 Schemat poziomów energetycznych oraz rezonansowe optyczne przejścia dipolowe linii D_1 w rubidzie. 79

- A.2 a) Widmo spektroskopii nasyceniowej dla linii D_1 rubidu. Oznaczenia linii a-d i a'-d' zgodne są z rysunkiem A.1; c_1 - c_4 oznaczają rezonanse krzyżowe (crossover resonance). b) Widmo transmisji przez interferometr Fabry-Perotta o przedziale wolnej dyspersji 1,5 GHz (rysunek pochodzi z [58]). 80
- B.1 Schemat przebiegu promieni światła na granicy dwóch ośrodków: n_1 i n_2 – współczynniki załamania gęstszego i rzadszego ośrodka ($n_2 < n_1$), θ_1 – kąt padania, θ_2 – kąt załamania, θ_c – kąt krytyczny. 82
- B.2 Geometria przebiegu promieni: K_i – wektor falowy fali padającej, K_r – wektor falowy fali odbitej. K_x – wektor falowy fali transmitowanej do drugiego ośrodka, θ – kąt padania światła, n_1 i n_2 – współczynniki załamania ośrodków. 83
- B.3 Natężenie pola elektrycznego na granicy ośrodków ($z = 0$) jako funkcja kąta padania θ dla polaryzacji P i S. Współczynniki załamania ośrodków wynoszą $n_1 = 1.46$ i $n_2 = 1.33$. Rysunek pochodzi z książki [59]. 84
- B.4 Natężenie pola elektromagnetycznego w zależności od kąta padania i odległości od granicy ośrodków. Rysunek został wykonany przy pomocy programu komputerowego Mathematica. 85
- B.5 Zmiana amplitudy pola elektrycznego fali zanikającej w drugim ośrodku. E_0 jest wartością amplitudy dla $z = 0$, a d_P odpowiada odległości, w której amplituda jest mniejsza e razy. Rysunek pochodzi z książki [59]. 86

Bibliografia

- [1] A. Gozzini, F. Mango, J.H. Xu, G. Alzetta, F. Maccarrone, and R.A. Bernheim. Light-Induced Ejection of Alkali Atoms in Polysiloxane Coated Cells. *Il Nuovo Cimento*, 15 D:709, 1993.
- [2] W. Happer. *Rev. Mod. Phys.*, 14:169, 1972.
- [3] M. Allegrini, P. Bicchi, L. Moi, and P. Savino. *Opt. Comm.*, 32:396, 1980.
- [4] E. Mariotti, J.H. Xu, M. Allegrini, G. Alzetta, S. Gozzini, and L. Moi. Light-Induced-Drift stationary states. *Phys. Rev. A*, 38:1327, 1988.
- [5] J.H. Xu, A. Gozzini, F. Mango, G. Alzetta, and R.A. Bernheim. Photoatomic effect: Light-induced ejection of Na and Na₂ from polydimethylsiloxane surfaces. *Phys. Rev. A*, 54:3146, 1996.
- [6] M. Meucci, E. Mariotti, P. Bicchi, C. Marinelli, and L. Moi. Light-Induced Atom Desorption. *Europhys. Lett.*, 25(9):639, 1994.
- [7] E. Mariotti, S. Atutov, M. Meucci, P. Bicchi, C. Marinelli, and L. Moi. Dynamics of rubidium light-induced atom desorption (LIAD). *Chem. Phys.*, 187:111, 1994.
- [8] S.N. Atutov, V. Biancalana, P. Bicchi, C. Marinelli, E. Mariotti, M. Meucci, A. Nagel, K.A. Nasyrov, S. Rachini, and L. Moi. Light-induced diffusion and desorption of alkali metals in a siloxane film: Theory and experiment. *Phys. Rev. A*, 60:4693, 1999.
- [9] M. Ducloy and D. Bloch. *Quantum Optics of Confined Systems*, volume 314 of *Applied Sciences*. Kluwer Academic Publisher, 1996.
- [10] A. Hatakeyama, K. Enomoto, N. Sugimoto, , and T. Yabuzaki. Atomic alkali-metal cells at liquid-helium temperatures: Loading by light-induced atom desorption. *Phys. Rev. A*, 65:022904, 2002.

-
- [11] E. B. Alexandrov, M. V. Balabas, D. Budker, D. S. English, D.F. Kimball, C.-H. Li, and V.V. Yashchuk. Light-Induced Desorption of Alkali Atoms from Paraffin Coating. *Phys. Rev. A*, 66:042903, 2002.
- [12] A. Burchianti, C. Marinelli, V. Biancalana, A. Bogi, F. Della Valle, E. Mariotti, S. Veronesi, and L. Moi. Light-Induced Atomic Desorption: new insight and applications. FASTNet meeting - Siena, October 2003.
- [13] A. Burchianti. PhD thesis, Universita degli Studi di Siena, 2003.
- [14] A. Burchianti. *Private communication*, 2003.
- [15] J. Brewer. New Light on LIAD: Dynamics of laser desorbed alkali metals from dielectric and organic surfaces. Master's thesis, South Denmark University, 2003.
- [16] J. Brewer, A. Burchianti, C. Marinelli, L. Moi, K. Rubahn, and H.-G. Rubahn. Pulsed laser desorption of alkali atoms from PDMS thin films. *Applied Surface Science*, 228:40, 2003.
- [17] J. Brewer, V.G. Bordo, M.J. Kasprowicz, and H.-G. Rubahn. Dynamics of alkali atom photodesorption from polymer thin films. *Phys. Rev. A*, 69, 2004.
- [18] M.J. Kasprowicz, T. Dohnalik, L. Józefowski, K. Rubahn, and H.-G. Rubahn. Diffusion of Rubidium atoms in PDMS thin films. *Chem Phys. Lett.*, 391:191, 2004.
- [19] E. Mariotti, M. Meucci, P. Bicchi, C. Marinelli, and L. Moi. An efficient photo-atom source. *Opt. Comm.*, 134:121, 1997.
- [20] S.N. Atutov, R. Calabrese, V. Guidi, B Mai, A.G. Rudavets, E. Scansani, L. Tomassetti, V. Biancalana, A. Burchianti, C. Marinelli, E. Mariotti, L. Moi, and S. Veronesi. Fast and efficient loading of a Rb magneto-optical trap using Light-Induced Atomic Desorption. *Phys. Rev. A*, 67:053401, 2003.
- [21] B.P Anderson and M.A. Kasevich. Loading a vapor-cell magneto-optic trap using Light-Induced Atom Desorption. *Phys. Rev. A*, 63:023404, 2001.
- [22] W. Hansel, P. Hommelhoff, T.W. Hansch, and J. Reichel. Bose-Einstein condensation on a microelectronic chip. *Nature*, 413:498, 2001.

- [23] J. Brandrup and E.H. Immergut, editors. *Polymer Handbook*. Wiley InterScience, New York, 1975.
- [24] M.J. Hunter and N. Wright. *J. Am. Chem. Soc.*, 69:803, 1947.
- [25] K. Rubahn, J. Ihlemann, G. Jakopic, A.C. Simonsen, and H.-G. Rubahn. UV laser-induced grating formation in PDMS thin films. *zaakceptowane do druku w Appl. Phys. A*, 2004.
- [26] G. Jakopic. *Private communication*, 2003.
- [27] R.J. Borg and G.J. Dienes. *An introduction to Solid State Diffusion*. Academic, Cambridge, 1988.
- [28] M. Abrahamowitz and I.A. Stegun, editors. *Handbook of mathematical functions*. Dover publications, INC., New York, 1968.
- [29] Wolfgang Demtroder. *Spektroskopia laserowa*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1993.
- [30] A.N. Nesmeyanov. *Vapor Pressure of the Chemical Elements*. Elsevier, Amsterdam, 1963.
- [31] Enviromental Optical Sensors. *2001 External Cavity Diode Laser - instrukcja obsługi*.
- [32] *Katalog produktów dostarczanych przez ELFA Polska Sp. z o.o.* Number 48. 2000.
- [33] C. Marinelli, K.A.Nasyrov, S. Bocci, B. Pieragnoli, A. Burchianti, V. Biancalana, E. Mariotti, S.N. Atutov, and L. Moi. A new class of photo-induced phenomena in siloxane films. *Eur. Phys. J. D*, 13:231, 2001.
- [34] K.A Stankov and G. Marowsky. *Appl. Phys. B*, 61:213, 1995.
- [35] H.-G. Rubahn. *Laser applications in surface science and technology*. Wiley, first edition, 1999.
- [36] H.-G. Rubahn. Laser-mesoscopic materials interactions. Advanced School on Field Atom Surfaces Interaction, May 2003.
- [37] W. Steen. *Laser Material Processing*. Springer-Verlag, London, 1991.

- [38] J. Brand and S. George. Effects of laser pulse characteristics and thermal desorption parameters on laser induced thermal desorption. *Surf. Sci.*, 167:341, 1986.
- [39] R.R. Lucchese and J.C. Tully. Laser induced thermal desorption from surfaces. *J.Chem. Phys.*, 81(12):6313, 1984.
- [40] Y. Zeiri. Laser induced thermal desorption: A theoretical study. *J. Chem. Phys.*, 88(6):3981, 1988.
- [41] D. Menzel and R. Gomer. Desorption from metal surfaces by low-energy electrons. *J. Chem. Phys.*, 41:3311, 1964.
- [42] P. Redhead. Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen. *J. Chem. Phys.*, 42:886, 1964.
- [43] D. Menzel. Thirty years of MGR: How it came about, and what came of it. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 101:1, 1995.
- [44] P. Antoniewicz. Model for electron- and photon-stimulated desorption. *Phys. Rev. B*, 21:3811, 1980.
- [45] K. Al-Shamery and H.-J. Freund. Laser-stimulated desorption from surfaces. *Curr.Opinion Sol.Stat. and Mat.Sci.*, 1(622), 1996.
- [46] M. Szymoński and Z. Postawa. Desorption Induced by electronic transition, DIET. *Nucl. Ins. Meth. Phys B (special issue)*, 101, 1995.
- [47] L.D. Landau and E.M. Lifszyc. *Mechanika kwantowa: Teoria nierelatywistyczna*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979.
- [48] S.M. George, A.M. DeSantolo, and R.B. Hall. Surface diffusion of hydrogen on Ni(100) studied using laser-induced thermal desorption. *Surface Science*, 159:L425, 1985.
- [49] R. Viswanathan, D.R Burgess Jr., P.C. Stair, and E. Weitz. Summary Abstract: Laser flash desorption of CO from clean copper surface. *J. Vac. Sci Technol.*, 20(3):605, 1982.
- [50] B.M. Jaworski and A.A. Dietlar. *Fizyka - poradnik encyklopedyczny*. PWN, Warszawa, second edition, 1996.
- [51] E. Rideal and J. Tadayon. *Proc. Roy. Soc. A (London)*, 225:357, 1954.
- [52] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London, second edition, 1975.

- [53] R.M. Sok. *Permeation of small molecules across a polymer membrane: a computer simulation study*. PhD thesis, University of Groningen, 1994.
- [54] Y. Ichiraku et. al. *J. Membr. Sci.*, 34:5, 1987.
- [55] R.M. Barrer and H.T. Chio. Data for Helium are estimates based on data for filled PDMS membranes. *J. Polym. Sci. C*, 10:111, 1965.
- [56] S.A. Stern, et.al. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*,
- [57] C. Amiot. *J. Chem. Phys.*, 93(8591), 1990.
- [58] M.J. Kasproicz. Zjawisko Selektynego Odbicia. Master's thesis, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2000.
- [59] F. de Fornel. *Evanescent Waves. From Newtonian Optics to Atomic Optics*, volume 73 of *Springer Series in Optical Sciences*. Springer, 2001.
- [60] K. Kiersnowski. Spektroskopia atomów blisko powierzchni dielektryka. Master's thesis, Uniwersytet Jagielloński, 1997.
- [61] D. Axelrod and E.H. Hellen and R.M. Fullbright. „*Total internal reflection fluorescence*,” in *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, volume 3, 289. Plenum Press, New York, 1992.
- [62] Wolfram Research, <http://www.wolfram.com>. *Mathematica 4.1.0.0*.