

TEHNICI DE ANALIZA BAZATE PE SENZORI LASER

Prof. Dr. Valeria FILIP

Universitatea din Bucuresti,
Facultatea de Fizica

Spectrometrie de masa asistata de laser (1)

Spectrometria asistata de laser este o tehnica de analiza **ultra-sensibila** care poate fi aplicata **oricarui tip de proba**, fie ea solida, lichida sau gazoasa, stabila sau radioactiva. **Sensibilitatea ajunge pana la nivelul catorva atomi sau molecule.**

Metoda foloseste laseri acordabili sau neacordabili, pulsati sau continui, in conjunctie cu spectrometre de masa.

Spectrometrie de masa asistata de laser (2)

Daca se cere informatie legata de masa sau componenta izotopica, se pot folosi **spectrometre de masa cu sector magnetic, cuadrupolar sau cu timp de zbor.**

Daca este suficient un aranjament mai simplu, atunci se pot folosi **detectori nucleari conventionali**, de exemplu detectori proportionali, spectrometre de ionizare sau de mobilitate ionica.

Sistemul laser se poate cupla foarte bine si cu diverse tehnici de **cromatografie gazoasa.**

Spectrometrie de masa asistata de laser (3)

Dintre aplicatiile cele mai importante ale spectroscopiei de masa asistata de laser in protectia mediului se pot aminti (si vor fi discutate) urmatoarele:

detectia si identificarea urmelor de explozivi,

detectia unor poluanti urbani (NO_x , benzen etc.)

detectia ultra-sensibila a urmelor de izotopi radiotoxici.

Spectrometrie de masa cu ionizare rezonanta (1)

In literatura de limba engleza, termenul este '**Resonance ionisation mass spectrometry**' (**RIMS**). Este un caz particular al unei tehnici dezvoltate din anii 1980. Fizica metodei este mult mai veche (**Goppert-Mayer, 1931**).

In RIMS se folosesc diverse aranjamente de lasere si spectrometre de masa.

Spectrometrie de masa cu ionizare rezonanta (2)

Laserele sunt folosite in doua scopuri:

In primul rand ele **pot evapora sau atomiza (desorbție/ablatie) probele solide.**

In al doilea rand, radiatia laser **poate ioniza resonant sau nerezonant atomii neutri sau moleculele obtinute.**

Spectrometrie de masa cu ionizare rezonanta (3)

Spectrometrele de masa pot fi **magnetice**, **cuadрупolare** sau, cel mai frecvent, **cu timp de zbor**.

Daca gazul admis in camera spectrometrica consta mai ales din molecule decat din atomi, atunci procesul se numeste ionizare rezonanta multifotonica (**Resonance-enhanced multiphoton ionisation, sau REMPI**).

Interactia radiatiei laser cu materia (1)

Atomii fiecarui element au cate un **set unic de stari excitate** pe care electronii pot trece pornind de pe starea fundamentala prin **absorbția unuia sau mai multi fotoni de frecvente potrivite**, cu conditia ca **regulile de selectie aferente sa fie satisfacute.**

In mod normal, un atom excitat se dezexcita inapoi, pe starea fundamentala, **intr-o durata medie caracteristica de aproximativ 10 ns.** Totusi, inainte de dezexcitare, atomul poate absorbi un alt foton, care il poate duce intr-o stare de excitare si mai inalta sau il poate ioniza.

Interactia radiatiei laser cu materia (2)

Sectiunea eficace tipica pentru absorbtia rezonanta a unui foton este de ordinul a 10^{-12} cm² si o '**fluente**' laserului cu valori in jur de $0.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ este suficienta pentru a produce **excitarea saturata** a atomilor in fascicolul laser.

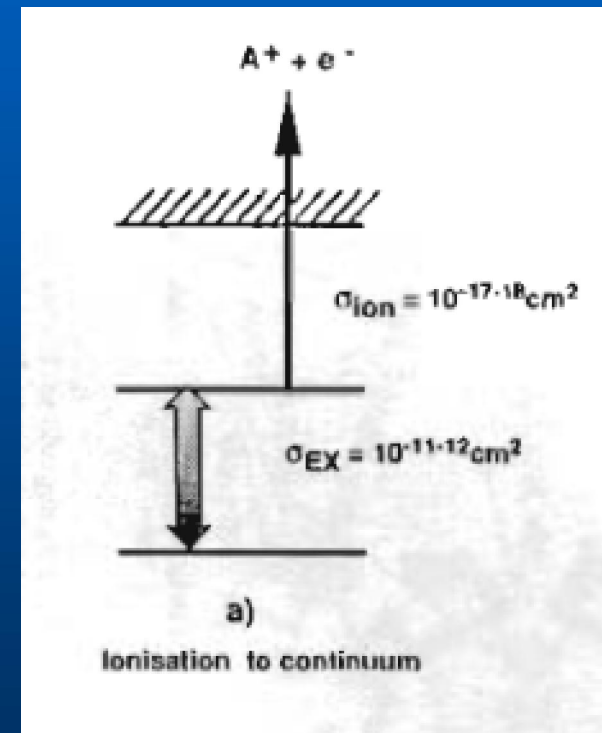
Sectiunea eficace de fotoionizare este cam de 10^{-6} ori mai mica si pentru saturare sunt necesare 'fluente' laser de ordinul a $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

Saturarea este definita ca situatia in care fiecare atom sau molecula prezente in fascicolul laser sunt excitate sau ionizate.

Ionizare bifotonica (1)

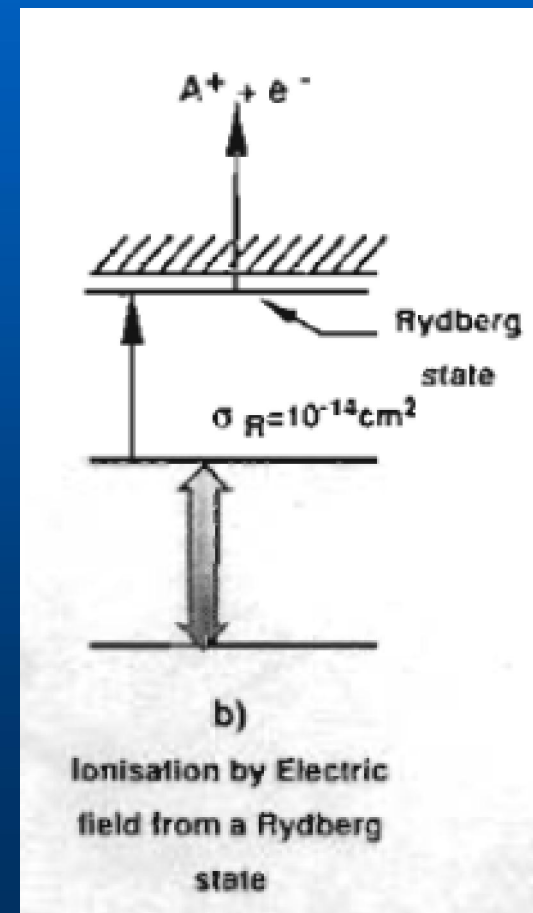
Procesul de **ionizare bifotonica** este ilustrat in figura alaturata. Cei mai multi laseri acordabili moderni necesita **focalizare moderata** pentru a produce astfel de situatii.

Pentru a slabi conditiile de fluanta necesare pentru un astfel de proces au fost imaginate alte doua proceduri (Bekov si Letokhov, 1983).



Ionizare bifotonica (2)

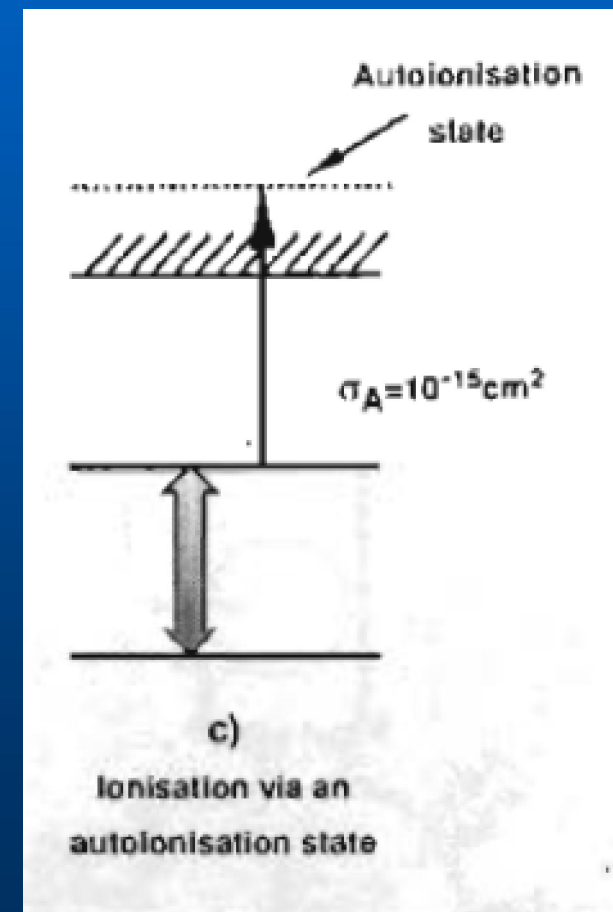
Intr-una din variante, prezentata in figura alaturata, atomul este excitat intr-o **stare Rydberg** si este apoi ionizat cu mare eficienta prin aplicarea unui **camp electric pulsat**.



Ionizare bifotonica (3)

O alta varianta este **procesul de ionizare prin intermediul starilor de autoionizare**.

Sectiunea eficace echivalenta in procesele (b) si (c) este aproximativ **cu doua ordine de marime mai mare** decat cea a procesului (a) si deci necesita fluente mult mai mici pentru a atinge saturatia.



Scheme de ionizare atomica

Largimea spectrala tipica folosita in RIMS este cuprinsa intre 0.1 si 1.0 cm^{-1} si deci toti izotopii unui element sunt ionizati simultan. Separarea diversilor izotopi are loc in spectrometrul de masa.

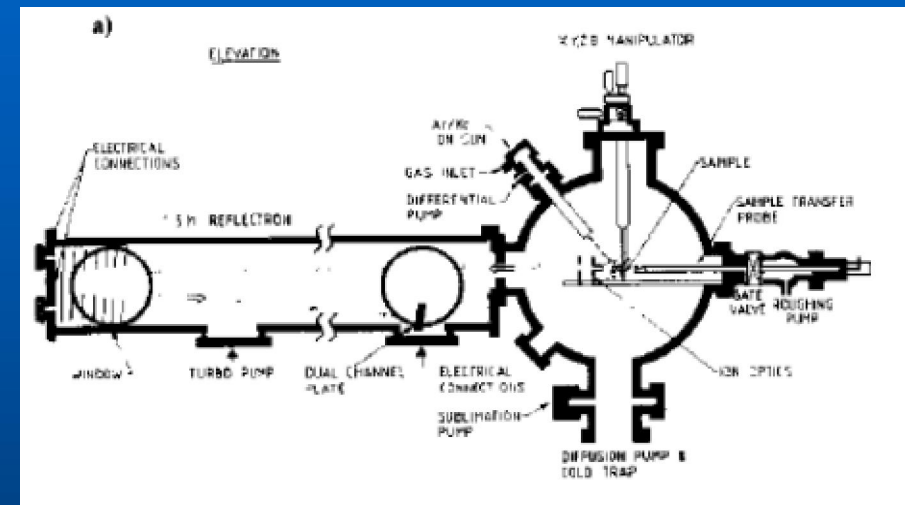
Toate tranzitiile atomice intre starea fundamentala si diverse stari excitate, cu exceptia He si Ne se pot excita rezonant cu laseri acordabili cu coloranti, disponibili comercial. Hurst si Payne (1988) au propus **cinci scheme fundamentale de ionizare** dupa valorile relative ale energiei starilor intermediare fata de continuum, cu **fiecare element din tabelul periodic apartinand cate uneia din aceste scheme.**

Ionizare moleculara

RIMS este un acronim asociat in esenta cu detectia atomilor, care au in general seturi simple de nivele energetice. Aceleasi tehnici se pot folosi si pentru molecule, dar structura moleculara este mult mai complexa (**fiecare nivel electronic are asociat un set de nivele vibrationale si rotationale**). Pentru molecule, tranzitiile legat-legat si legat-continuu au sectiuni eficace de aproximativ acelasi ordin de marime, anume 10^{-18} cm^2 .

Sistem RIMS comercial

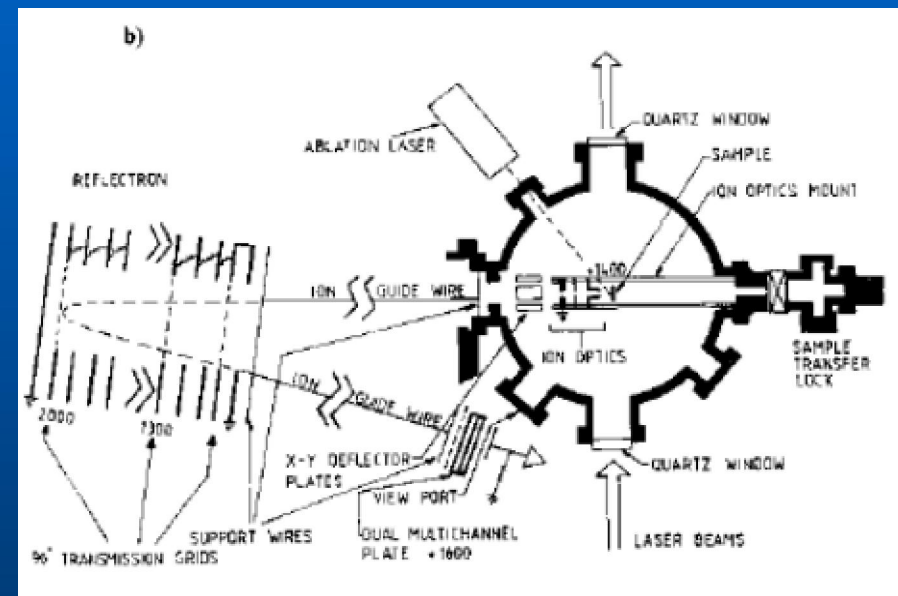
Un sistem tipic de spectrometrie de masa asistata de laser, disponibil comercial, este prezentat in figura alaturata. Camera de lucru sferica are diametrul de 30 cm, cu cat mai multe porti orientate catre centrul ei, acolo unde se afla suportul unde se monteaza proba. Proba este montata pe un **manipulator xyz θ**



si poate fi introdusa si scoasa din camera de lucru folosind un **dispozitiv de transfer rapid** care, in 5 minute, poate face transferul fara a perturba presiunea in camera principala.

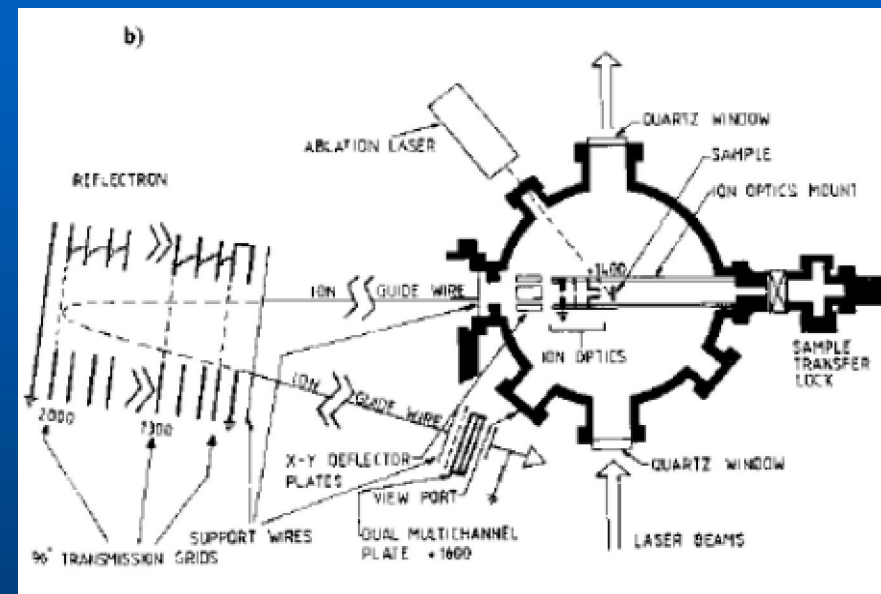
Sistem RIMS comercial: reflectronul

Optica pentru extragerea ionilor si **reflectorul electrostatic** este aratata in figura alaturata. Proba este mentinuta la o tensiune de aproximativ 2000 V, cu primul electrod de extractie la 1400 V. **Reflectorul cu timp de zbor** are o lungime totala efectiva de 3 m.



Sistem RIMS comercial: rezolutia si transmisia

Principalul factor care determina limitarea rezolutiei unui selector cu timp de zbor este **imprastierea in energiile initiale ale ionilor sau entitatilor neutre produse in procesul de ablatie**. Aceasta imprastiere a energiilor initiale se poate compensa folosind un spectrometru de masa de tip **reflectron cu timp de zbor**, in care ionii de mare energie patrund adanc intr-un reflector electrostatic de ioni si deci au un timp de zbor mai mare decat ionii de energie mai joasa. Un fir subtire ($50\ \mu\text{m}$ in diametru) urmeaza drumul ionilor in tubul de zbor,

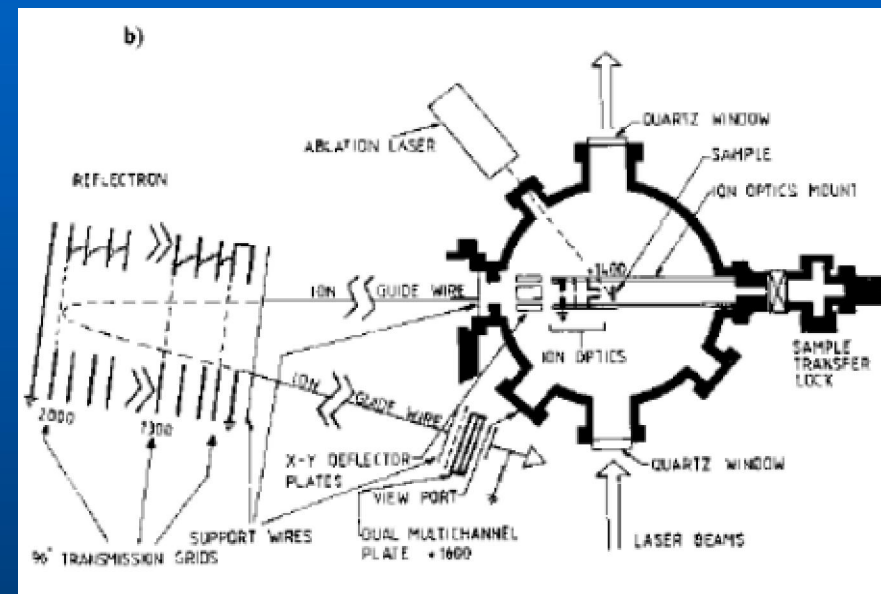


constituind un **ghid electrostatic** pentru ioni și mărinț transmisia spectrometrului de masa. Firul se afla la un potențial de aproximativ $-10\ \text{V}$.

Sistem RIMS comercial: ablatia

Ablatia este efectuata folosind **un laser Nd:YAG** care excita **doua lasere cu coloranti**, dintre care unul are o facilitate de dublare a frecventei. Laserele opereaza cu o rata de repetitie de 10 Hz si cu o durata a pulsului de aproximativ 10 ns.

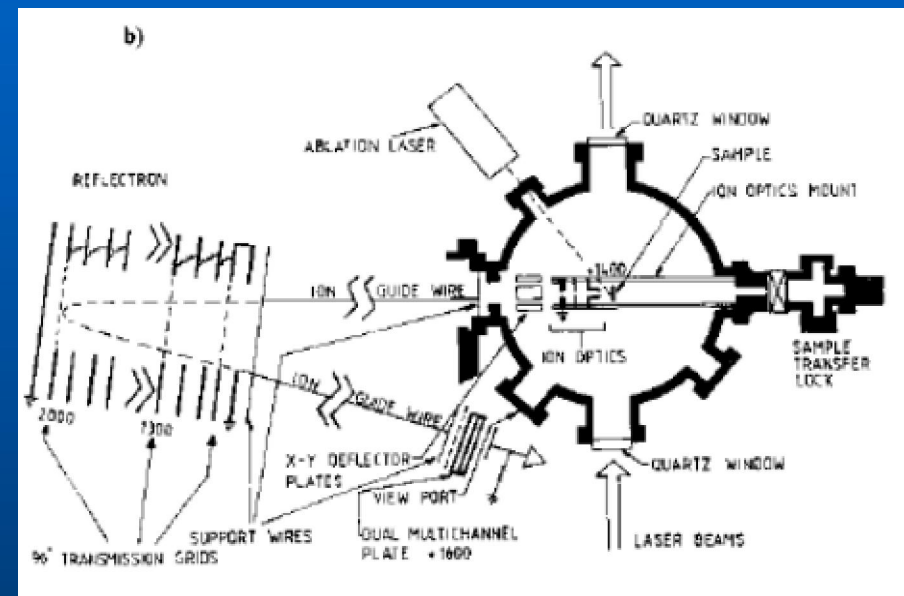
Energiile pulsurilor laserelor acordabile depind de colorantii folositi, dar sunt in mod normal intre 100 μJ si 2 mJ.



Intervalul de timp dintre procesele de ablație și ionizare poate fi variat între 0.1 μs și 10 μs , dar este în mod obișnuit de 1 μs .

Sistem RIMS comercial: detectia

Dupa parcurgerea dispozitivului cu timp de zbor, ionii sunt detectati intr-un **detector plan cu dublu canal**, iar datele sunt transferate intr-un **dispozitiv de achizitie** care masoara si stocheaza, puls cu puls, spectrele si energiile pulsurilor laser. Se pot obtine astfel atat **spectre de lungime de unda** cat si **spectre de masa la lungimi de unda specificate**.

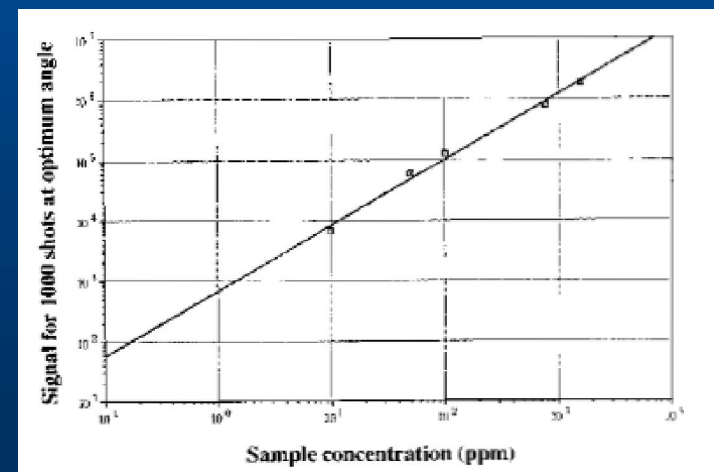
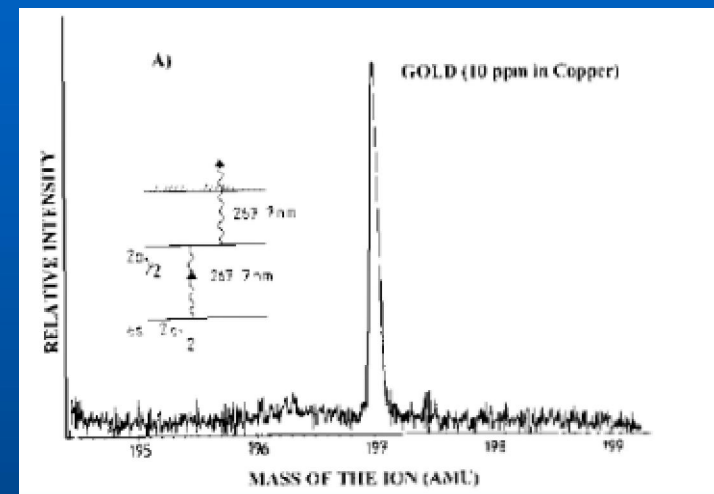


Sistem RIMS comercial: masuratori

Instrumentul descris mai sus este folosit in mod curent pentru analize RIMS de **urme in probe solide**.

In figura de sus este aratat un semnal RIMS pentru **aur in cupru**, la o concentratie de 10 ppm, acumulat in 10^4 pulsuri.

In figura de jos se indica **liniaritatea metodei** pe un domeniu larg de concentratii de aur in Cu.



Tehnica RIMS: aplicatii

Detectii RIMS de **urme de ordinul a 1 ppb** sunt acum obisnuite in **semiconductori** si chiar sensibilitati de 10^{-12} au fost obtinute pentru anumite elemente.

Una dintre posibilele aplicatii ale RIMS este in **analiza ultra-sensibila a aerosolului urban**, asa numita componenta PM_{10} .

Detectia ultra-sensibila a moleculelor explozive folosind REMPI

Situatia politica actuala in lume a generat constituirea unor **grupari teroriste** care folosesc **explozivi** si **diverse substante chimice** in scopul perturbarii securitatii, mai ales in transportul international. Tehnicile avansate de detectie pe baza de laser sunt acum folosite pentru a contracara transferul unor astfel de materiale peste granite.

Tehnici REMPI (1)

Cea mai raspandita tehnica pentru scopuri analitice este **ionizarea rezonanta cu doi fotoni (R2PI)** in care un foton excita molecula pe o stare electronica si un al doilea foton produce ionizarea. Cum moleculele au in general energii de ionizare intre 7 eV si 13 eV, **R2PI necesita doi fotoni in UV.**

Radiatia produsa de **laseri acordabili cu coloranti**, cu dublare de frecventa, poate ajunge pana la lungimi de unda de 210 nm.

Tehnici REMPI (2)

Spre deosebire de atomi, **moleculele aflate in stari excitate** pot suferi diverse **transformari foto-fizice si foto-chimice**. Fotodisocierea poate intra in competitie cu procesele de fotoexcitare si fotoionizare.

Pentru intensitati laser mai mari, **fragmentarea** unei molecule este mai extinsa. Modul de fragmentare produce informatii importante privind structura moleculara. In plus, dependentia de lungimea de unda a ionilor intregi sau fragmentati poate fi de asemenea folosita ca **amprenta pentru detectia urmelor moleculare**.

Molecule detectabile REMPI

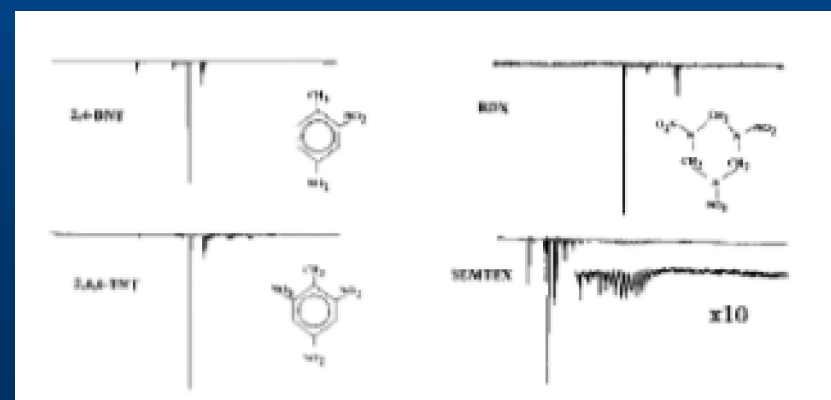
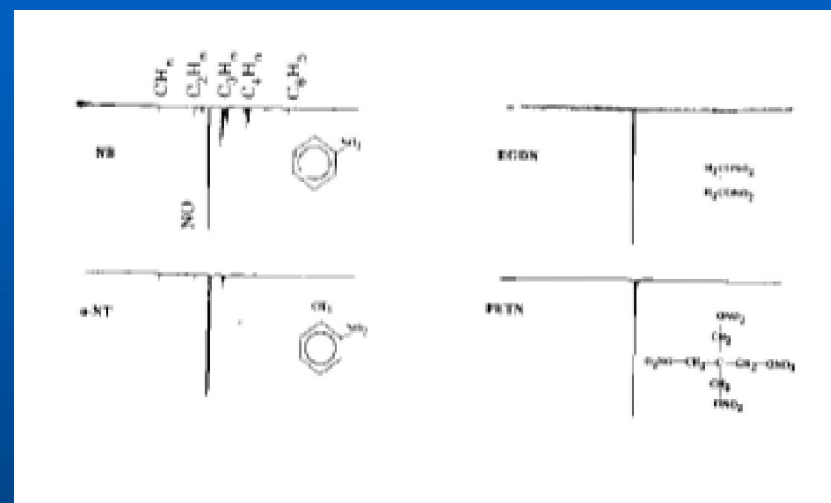
REMPI este utilizata cu succes la **detectia si identificarea moleculelor explozive si nitroaromatice**, cu **mare sensibilitate**.

Toate materialele puternic explozive, cum ar fi **DNT, TNT, EGDN, PETN, RDX si SEMTEX** (care este un amestec de RDX si PETN) **contin un numar de grupari functionale de NO₂**, explozivul fiind cu atat mai puternic cu cat contine mai multe grupari de acest fel.

S-a demonstrat **ca aceste molecule se pot fragmenta cu mare eficienta producand molecule neutre de NO_x (x = 1, 2)**. Efectuand ulterior **absorbție multifotonica rezonanta de doi sau trei fotoni** cu lungimi de unda specifice (concret, 226 nm si 215 nm), aceste molecule de NO_x se pot ioniza si pot fi detectate cu mare sensibilitate intr-un instrument cu timp de zbor.

Rezultate cu REMPI (exemple)

In figurile alaturate sunt aratate spectrele de masa a unor explozivi la 226.3 nm. Se observa la toate aceste spectre un pic proeminent la $m/z = 30$ (NO), care este caracteristic tuturor materialelor explozive pe baza de azot. Intr-o anumita masura, diferitele familii de explozivi se pot distinge prin celelalte fragmente de hidrocarburi.



Sensibilitatea REMPI

Nivelul de sensibilitate pentru detectia diferitilor explozivi folosind spectrometria de masa asistata de laser este **intre 10 pg si 100 pg**. Este posibil ca lungimea de unda de 215 nm sa produca o mai mare productie de fragmente de hidrocarburi si deci o mai mare selectivitate printre diferitele tipuri de explozivi.

In mod asemanator, REMPI se foloseste pentru **detectia prezentei compusilor organofosfonati**. Aceste molecule sunt folosite pe scara larga in **agenti chimici de lupta**. In acest caz, **radicalii PO sunt folositi ca amprente**, in mod similar cu fragmentul NO pentru materialele explozive.

Detectia urmelor de impuritati urbane

Detectia urmelor de poluanti organici, ex. **NO_x (x = 1, 2)** si **benzen**, a capatat o importanta din ce in ce mai mare. Arderea combustibililor fosili si, in particular, emisiile automobilelor au produs cresterea prezentei poluantilor periculosi in atmosfera, care au serioase implicatii pentru sanatatea si, in general, calitatea vietii in mediul urban. **Automobilul**, cu emisiile sale de oxizi de azot si diverse hidrocarburi, impreuna cu **radiatia UV** incidenta asupra atmosferei, se combina adesea in formarea unei **ceti fotochimice** cu posibile implicatii asupra sanatatii, in mod particular in **cresterea incidentei bolilor respiratorii si a leucemiei**. In momentul de fata se folosesc un numar mare de tehnici analitice diferite pentru monitorizarea diversilor poluanti. Dintre acestea, **metoda REMPI cu senzor laser poate monitoriza cu un singur sistem laser majoritatea poluantilor prin simpla modificare a lungimii de unda.**

Noxe urbane

Emisiile automobilelor au crescut prezenta **oxizilor de azot** in atmosfera. NO este molecula produsa in cea mai mare masura, dar ea este rapid oxidata la NO₂ si se poate combina cu vaporii de apa producand HNO₃ (**ploaie acida**).

Concentratia medie de NO₂ in orasele americane si europene este in jur de 35 ppb, cu o concentratie aproape egala de NO. Temporar, inasa, aceste concentratii pot depasi 150 ppb, ceea ce depaseste nivelul de siguranta recomandat in Europa, de 135 µg/m³ (65 ppb).

Masuratori de rutina

Tehnologia masurarilor de rutina a oxizilor de azot in atmosfera este destul de avansata. Cele mai folosite proceduri sunt bazate pe:

chemiluminescenta

tuburi cu chemi-difuzie

cromatografie cu lichide ionice.

Aceste metode sunt destul de complicate si nu permit analize simple, controlate de computer, in timp real, care sa formeze procedura cuprinzatoare si riguroasa de monitorizare a unei comunitati urbane de dimensiuni mari.

Abordari avansate

Exista **abordari avansate de monitorizare**, bazate pe o tehnica deja probata pe detectarea explozivilor.

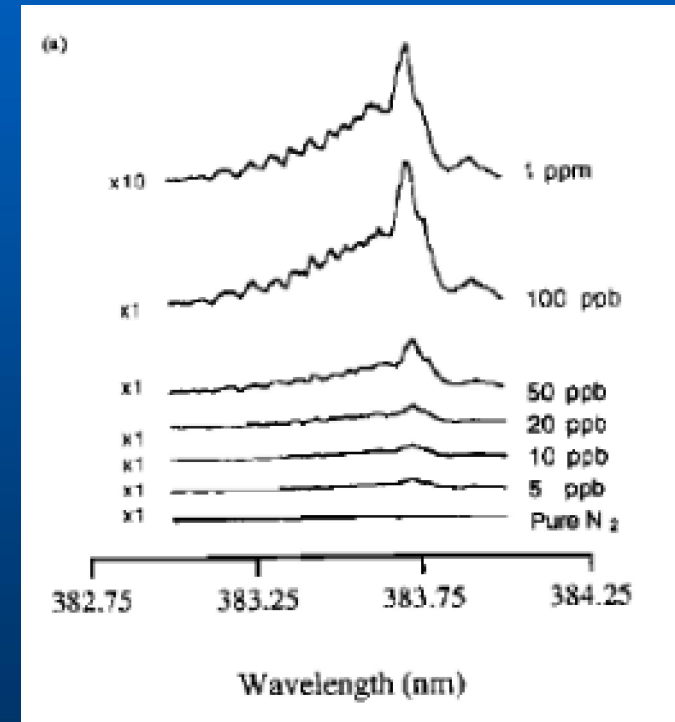
In principiu, detectarea moleculelor de NO se face folosind un **proces de ionizare rezonanta** folosind doi fotoni la 226 nm sau un proces de ionizare tri-fotonica la 380 nm.

Ionii sunt detectati intr-o **camera de ionizare** calibrata cu aer obisnuit impurificat cu 1 ppm NO₂ sau azot cu 1 ppm NO, la presiune normala. Camera de ionizare consta din doua placi paralele de dimensiuni 2x2.5 cm separate la o distanta de 1.5 cm si plasate intr-o cutie metalica inchisa. Placile sunt conectate la o sursa de inalta tensiune variabila (100-400 V).

Energiile pulsurilor laser folosite la 226 nm si 380 nm sunt in jur de 100 μ J si, respectiv, 3 mJ, iar fasciculele sunt focalizate la aproximativ 0.3 mm².

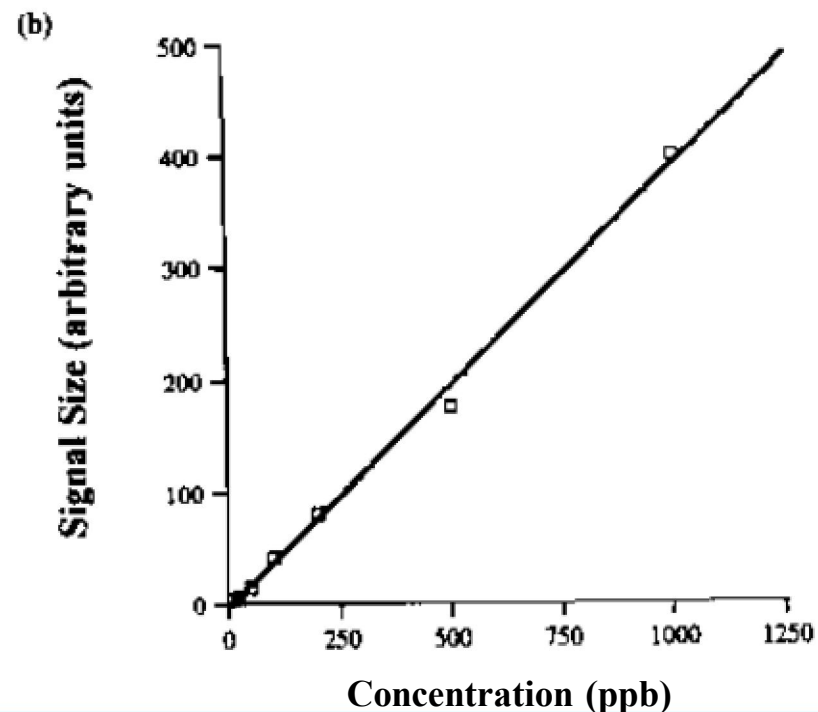
Rezultate pentru NO

Rezultatele pentru NO in azot, folosind o **schema de ionizare 2+1**, sunt prezentate in figura alaturata. Spectrul la 1 ppm a fost obtinut pentru o **proba calibrata** care a fost trecuta prin contor cu o viteza cunoscuta, iar **celelalte concentratii au fost obtinute diluand proba cu azot pur** in proportii de pana la 1000/1. Spectrele sunt mediate la 10 masuratori.



Liniaritate

In figura alaturata este prezentat un **grafic al concentratiilor de NO in functie de marimea semnalului**. Se poate vedea ca aceasta **diagrama este liniara pe un interval foarte larg de concentratii**. Nivelul minim de detectie pentru NO este de 100 ppt. Rezultatele obtinute la 226 nm nu sunt la fel de sensibile (nivelul minim este de 1 ppb).



Detectia NO₂

Pentru NO₂, **fotodisocierea** in NO + O este energetic posibilă la lungimi de undă inferioare valorii de 400 nm. Este deci nevoie de **trei sau patru fotoni** pentru a disocia NO₂ și apoi pentru a ioniza NO în modalitățile descrise anterior. Rezultă că **sensibilitățile de detectie pentru NO₂ sunt intrinsec mai mici decât pentru NO**, iar cea mai sensibilă lungime de undă este probabil la 383 nm, limita superioară a spectrului de absorbție și la o rezonanță a NO.

În momentul de față, **limita de detectie pentru NO₂ este în jur de 10 ppb.**

Comparatie NO - NO₂

S-a demonstrat deci ca **NO poate fi detectat printr-o procedura asistata de laser, folosind un sistem simplu de camera de ionizare** la 226 si 383 nm, cu sensibilitati de pana la 1 ppb.

Nivelele de detectie pentru NO₂ nu sunt atat de coborate, dar, oricum, pentru ambii oxizi de azot nivelele de precizie sunt cu mult mai mari decat valoarea de 65 ppb ceruta de normele europene.

O singura analiza dureaza in prezent in jur de 3 minute, astfel incat se pot masura zilnic sute de probe cu o singura instalatie.

Detectia hidrocarburilor

S-a incercat repetarea procedurilor amintite pentru **benzen in probe de aer**, pentru lungimi de unda in intervalul 246-264 nm. **Nivelul de sensibilitate este in jur de 5 ppb** si exista posibilitatea imbunatatirii lui pana la 1 ppb cu metode de mediere a pulsurilor.

Avantajele tehnicilor asistate de laser sunt usurinta de folosire, posibilitatea controlului computerizat, efectuarea de masuratori in timp real si posibilitatea de extindere a metodei la multi alti poluanti produși de automobile, care trebuie monitorizati. **Cu un singur sistem de laser acordabil in domeniul 200-400 nm se pot detecta un numar mare de poluanti organici si anorganici, cu mare sensibilitate, intr-un singur sistem de monitorizare.**

Detectia urmelor de izotopi radiotoxici folosind RIMS

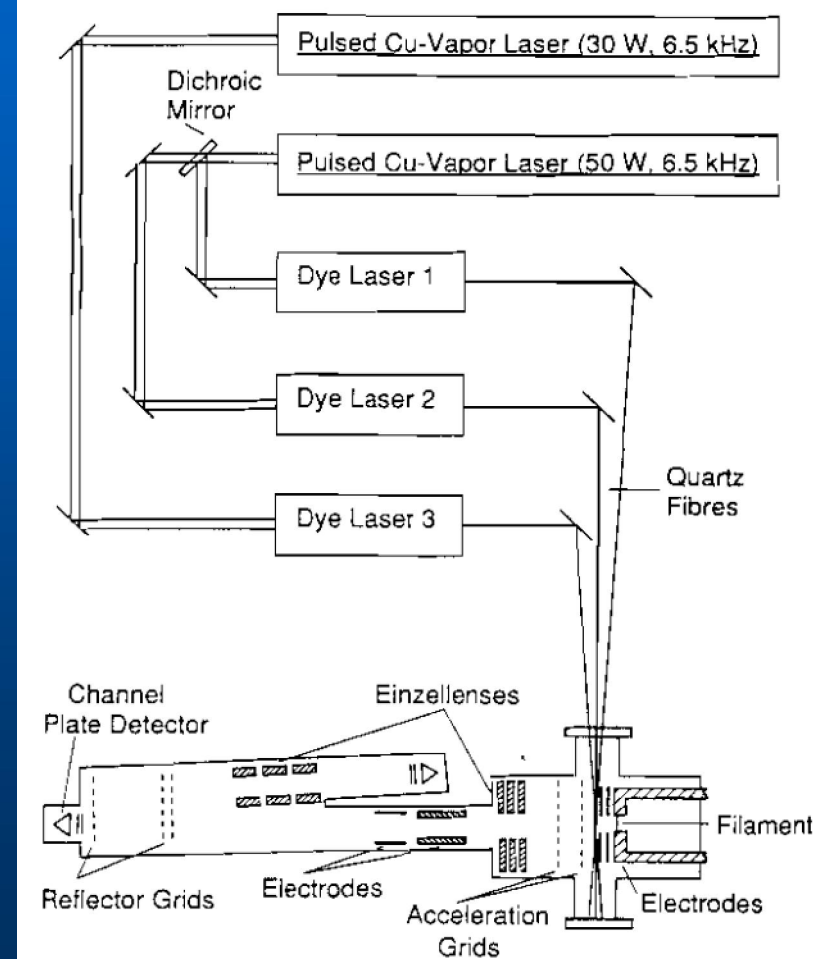
RIMS a devenit o tehnica importanta de analiza ultra-sensibila in protectia mediului si se poate folosi si pentru **detectia izotopilor radiotoxici cu viata lunga**. Vom descrie in aceasta sectiune numai **aplicarea RIMS la detectarea plutoniului**.

Aranjament experimental (1)

Aranjamentul experimental pentru detectia actinidelor, incluzand si plutoniul, este aratat in figura alaturata.

Probele sunt curatate prin **desorbție termica folosind un filament** in regiunea sursei unui spectrometru de masa cu timp de zbor.

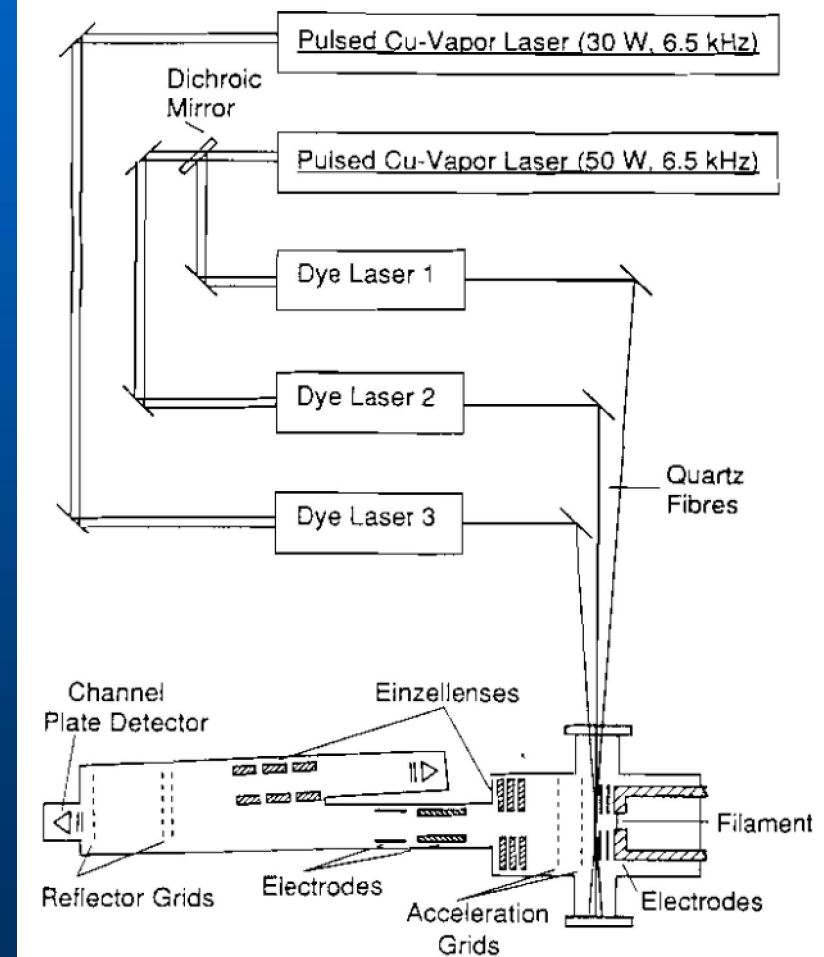
Atomii neutri sunt apoi **ionizati folosind trei lasere acordabile cu coloranti**, pompate cu doua lasere cu vapori de cupru, la rate de repetitie de 6.5 kHz.



Aranjament experimental (2)

Fasciculele laserelor cu coloranti se cupleaza in zona de ionizare a spectrometrului de masa fie cu prisme, fie cu fibre optice.

Ionii produși in zona de interactie prin excitare rezonanta si ionizare sunt accelerati la o energie de 3 keV pe un parcurs de 2 m si apoi detectati intr-un detector cu canal plat.



Scheme de ionizare si eficienta

Cea mai eficienta schema de ionizare este $\lambda_1 = 586.49 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 665.57 \text{ nm}$ si o ultima etapa, via o stare de autoionizare la $\lambda_3 = 577.28 \text{ nm}$.

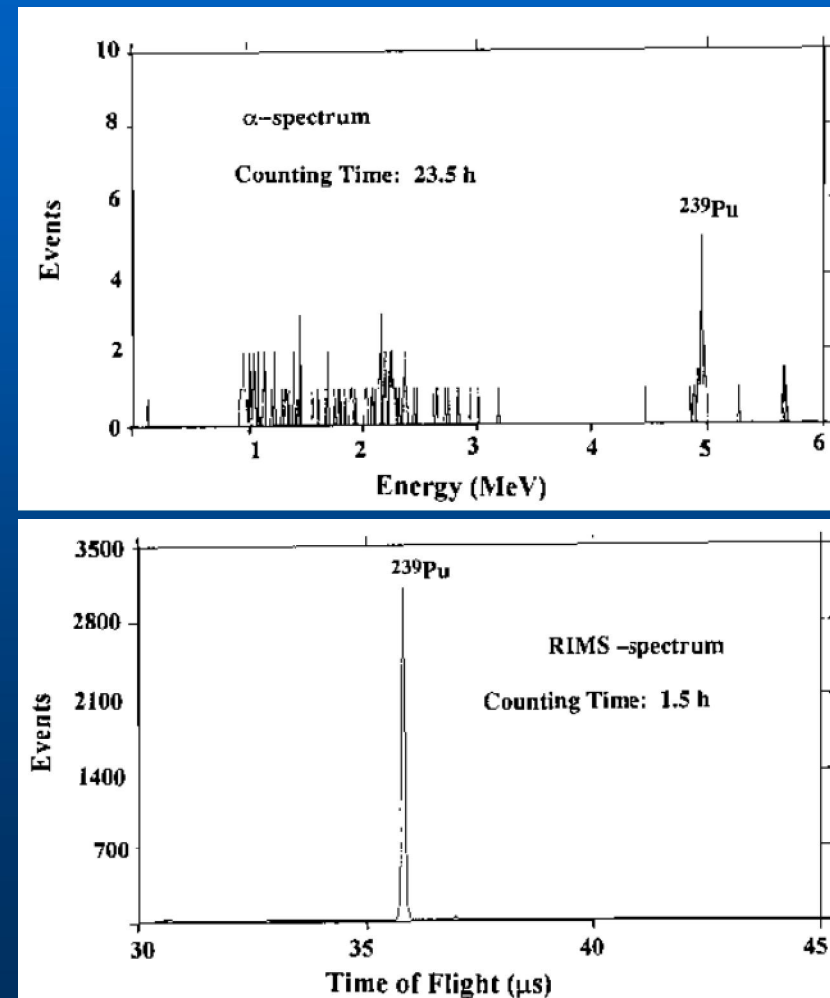
Principalele pierderi care limiteaza eficienta a metodei sunt atat **suprapunerea temporala** intre sursa continua de atomizare si laserii pulsati cat si **suprapunerea spatiala**.

Eficienta tipica a detectiei plutoniului este de 10^{-5} . Considerand fondul, aceasta produce o limita de detectie de 2×10^6 atomi cu un ***timp de detectie de o ora***. Pentru ^{239}Pu acest rezultat **este o imbunatatire cu mai mult de doua ordine de marime fata de conventionala spectroscopie α** .

Comparatie cu metode conventionale

In figura alaturata se arata o comparatie intre detectia a 10^9 atomi folosind **spectroscopie α (sus)** si **RIMS (jos)**.

In plus fata de a oferi analize rapide si sensibile, metoda **RIMS permite si determinarea abundentelor izotopice** cu o precizie de numai cateva procente, ceea ce nu este posibil prin masuratori radiometrice directe.

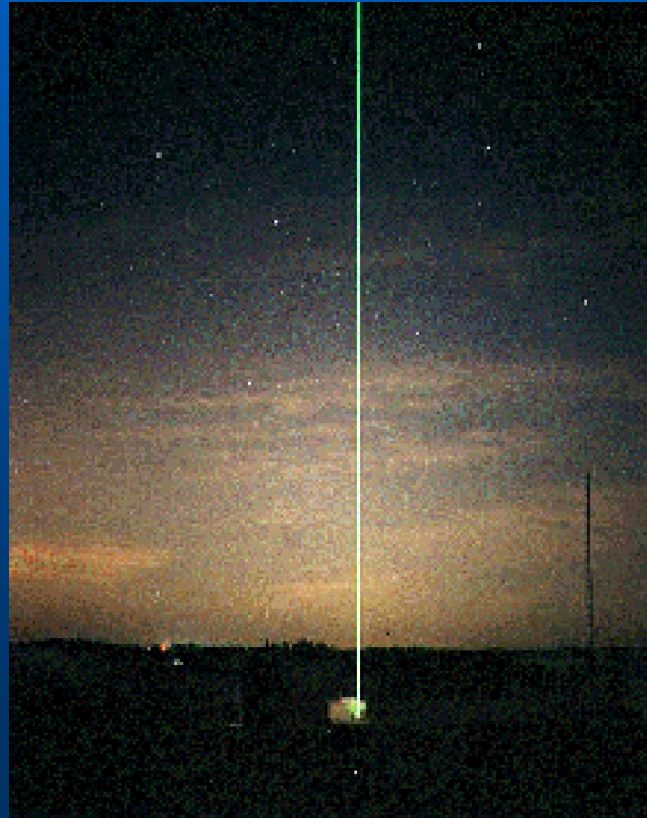


Limitari pentru RIMS si REMPI

In incheiere, trebuie precizat ca, in ciuda faptului ca RIMS si REMPI sunt acceptate ca tehnici cu mare potential, **aplicarea lor in monitorizarea mediului este ingreunata din cauza relativei masivitati a aparaturii necesare** si datorita dificultatilor de operare a laserilor cu coloranti. Totusi, dezvoltarea rapida a unor **noi surse de lumina acordabile**, cum ar fi **laserii cu corp solid** (Ti-safir, alexandrit, si cu oscilatori parametrici optici), **laseri de mare putere cu diode semiconductoare** si **laseri cu coloranti** ieftini si usor de utilizat, promite depasirea acestei dificultati.

Senzori LIDAR

Monitorizarea calitatii aerului urban se poate face in mod clasic recoltand volume mici de aer in probe distincte luate de la nivelul strazii. Exista insa deja tehnici bazate pe laser



cu ajutorul carora se pot face monitorizari pe distante mult mai mari cu scopul de a evalua poluarea la nivel local, regional sau chiar global si la diferite altitudini deasupra solului.

Principiul LIDAR (1)

LIDAR este o tehnica de teledetectie bazata pe laser pentru monitorizarea poluantilor troposferici si stratosferici, pe distante variind intre cativa metri si sute de kilometri. LIDAR este un acronim de la '**light detection and ranging**', iar tehnica este **echivalentul radarului pentru domeniul luminii vizibile**.

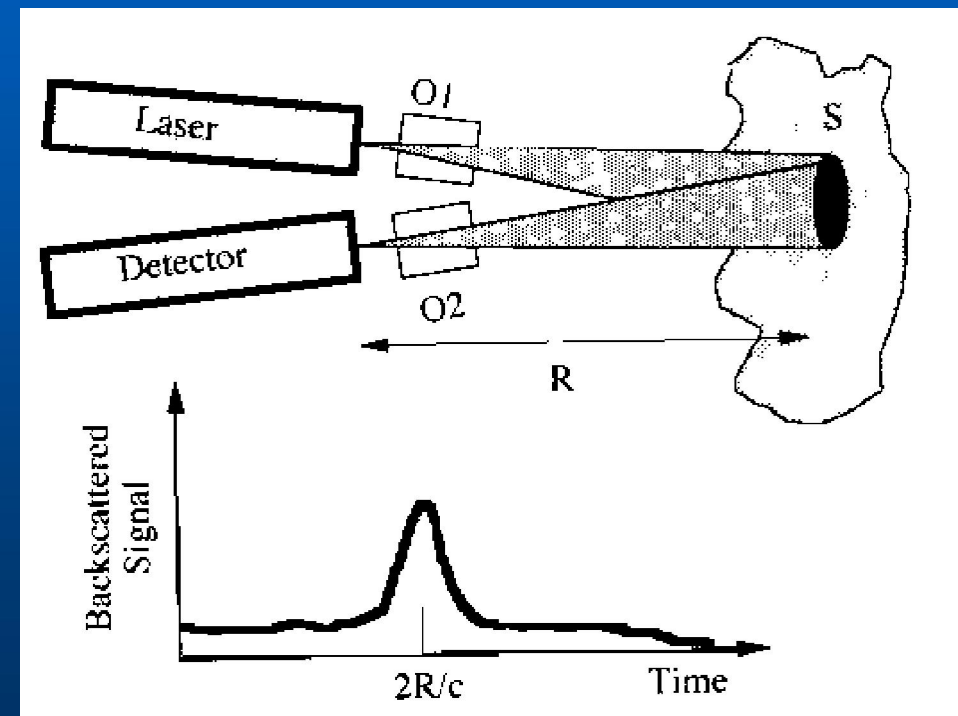
Sursele continue de lumina, cum ar fi lampile cu xenon, se folosesc extensiv in monitorizarea atmosferica pe distante de sute de metri. Sistemele moderne laser au insa **avantaje net competitive** fata de acest tip de surse:

- ❖ **puteri mari la lungimi de unda specifice sau variabile** de la UV pana la IR,
- ❖ **pulsuri scurte** de la micro pana la picosecunde,
- ❖ **divergenta mica a fascicolului** care permite astfel transportul energiei optice pe distante mari.

Principiul LIDAR (2)

Un sistem LIDAR tipic este aratat in figura alaturata. Un **laser pulsant** emite semnale scurte de lumina catre atmosfera, iar lumina reflectata este detectata, cu o anumita intarziere, intr-un **receptor plasat de obicei foarte aproape de laser si paralel cu acesta**.

Sistemele optice O1 si O2 contin componente optice sau unitati optice care corecteaza sau modifica fascicolul emis sau folosesc la receptie sau la analiza spectrala a semnalului receptionat.

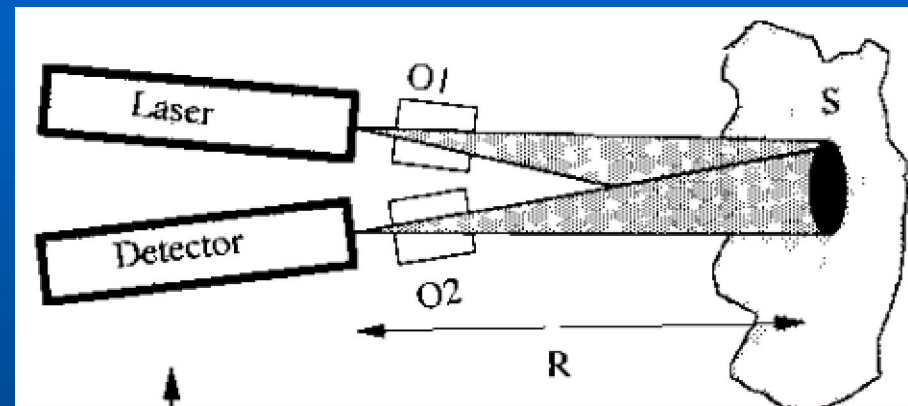


Performante elementare

Divergenta unui sistem laser

tipic este de 0.5 mR, dar, daca se doreste reducerea acestei divergente, atunci O1 poate fi un dispozitiv de largire a diametrului fascicolului emis si care deci produce o reducere a divergentei.

Sistemul optic O2 poate **contine o simpla lentila sau un telescop sofisticat cu apertura mare**, dupa cum distanta de masura este de sute de metri sau de ordinul kilometrilor. Cum viteza luminii este de aproximativ 300 m/ μ s si deci **pulsul este primit inapoi de la o**

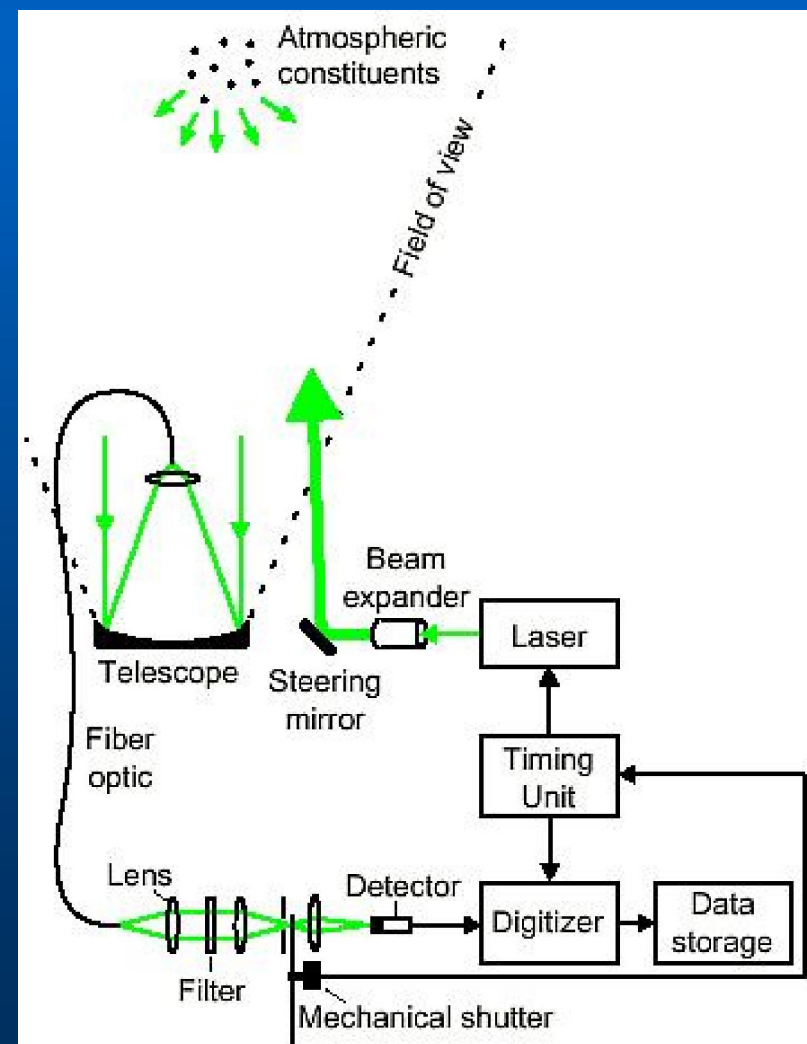


distanta de 150 m dupa 1 μ s de la emisie. Informatia obtinuta din analiza intarzierii este unul din punctele forte ale LIDAR, iar rezolutia spatiala $\Delta R = t_p c / 2$ este definita de durata pulsului t_p . Rezulta deci ca **o durata a pulsului de 1 ns are o rezolutie spatiala de minimum 15 cm.**

Schema unui sistem LIDAR

Componentele principale sunt:

- **Sursa de lumina (laser in unda continua (cw) sau pulsata)**
- **Receptorul (telescop optic)**
- **Detectorul (tuburi fotomultiplicatoare extrem de sensibile)**



Informatii continute in fascicolul reflectat

Atunci cand un obiect, care poate fi un nor, emisiile unui cos etc., intercepteaza fascicolul laser, el genereaza un **fascicol reflectat**. Acesta poate fi un **semnal fara specificatie (semnatura) chimica**, cum este cazul in **imprastierea Rayleigh sau Mie de catre aerosoli in atmosfera**: lungimile de unda emise si reflectate sunt aceleasi (fenomene elastice).

Semnalul reflectat poate fi insa si **cu specificitate chimica**, asa cum este situatia **imprastierii Raman sau a fluorescentei induse prin iradiere laser**. In aceste cazuri, lungimea de unda reflectata este diferita (de obicei deplasata spre rosu) fata de cea a fascicolului emis.

Semnalul reflectat contine intotdeauna informatii despre obiectul imprastietor, permitand astfel analiza fizica si chimica a obiectului de la distanta.

Ecuatia de principiu a LIDAR-ului

$$P_{det} = P_{las} \frac{C \beta(R) T(R)^2}{R^2}$$

unde P_{las} este puterea luminii laser emise, R este distanta pana la tinta (imprastietor), C este un factor de calibrare al instrumentului, care contine proprietatile de propagare ale radiatiei laser prin O1 si O2, $\beta(R)$ este coeficientul de retroimprastiere (care contine, intre altele, concentratia imprastietorilor la distanta R) iar $T(R)$ coeficientul de transmisie pe distanta R , de tipul Lambert-Beer:

$$T(R) = \exp\left(-\int_0^R \sigma_e(r) dr\right)$$

Unde $\sigma_e(r)$ este coeficientul de extinctie a luminii pe distanta R .

Eliminarea fondului

Una din problemele legate de LIDAR este modalitatea prin care se pot elimina fluxurile mari de fotoni solari care produc un **fond foarte intens in detector**.

Acest fond este in mod obisnuit **diminuat prin deschiderea detectorului pentru intervale de timp foarte scurte** (pe durata pulsului) si prin **marirea raportului semnal/zgomot in acest interval** prin filtrarea catre detector numai a lungimii de unda cerute (cea a laserului). Aceasta operatiune se realizeaza folosind filtre si monocromatoare.

Calibrare

O alta problema este modalitatea de a face determinarile LIDAR cantitative.

Nu se pot folosi proceduri de calibrare obisnuite, din cauza faptului ca tintele sunt departate, si deci **trebuie folositi parametri interni pentru a efectua masuratori cantitative**. Prin urmare, **pentru masuratori la distanta, sunt necesare raportul sau diferenta a doua semnale (unul din ele fiind semnalul de calibrare)**.

Standardul de calibrare poate fi de mai multe feluri:

- temporizarea precisa a pulsului laser sau a intervalului de timp dintre doua evenimente
- semnalul Raman cvasi-constant al apei (pentru determinari LIDAR acvatice)
- semnalul Raman al azotului (pentru masuratori LIDAR in atmosfera).

Imprastierea Mie

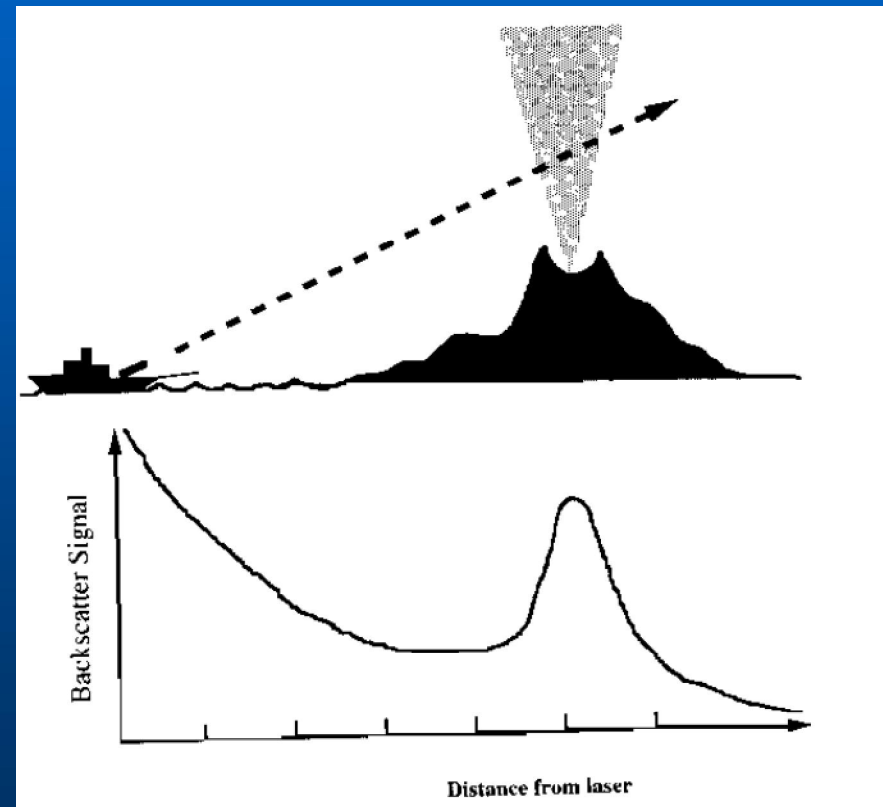
Aerosolii, cum ar fi particulele de poluanti, ca si vaporii de apa sau cristalele de gheata din nori pot fi detectati prin **imprastiere elastica Mie**, in care **semnalul imprastiat are aceeasi lungime de unda ca si cel emis** de laser (λ_{las}). Acest semnal este comparat cu semnalul Raman detectat pe azot (etalon) la o frecventa vecina (λ_N).

Concentratia aerosolului este proportionala cu $P_{det}(\lambda_{las})/P_{det}(\lambda_N)$.

Imprastierea Rayleigh este utilizata pentru detectia gazelor.

LIDAR cu imprastiere Mie (1)

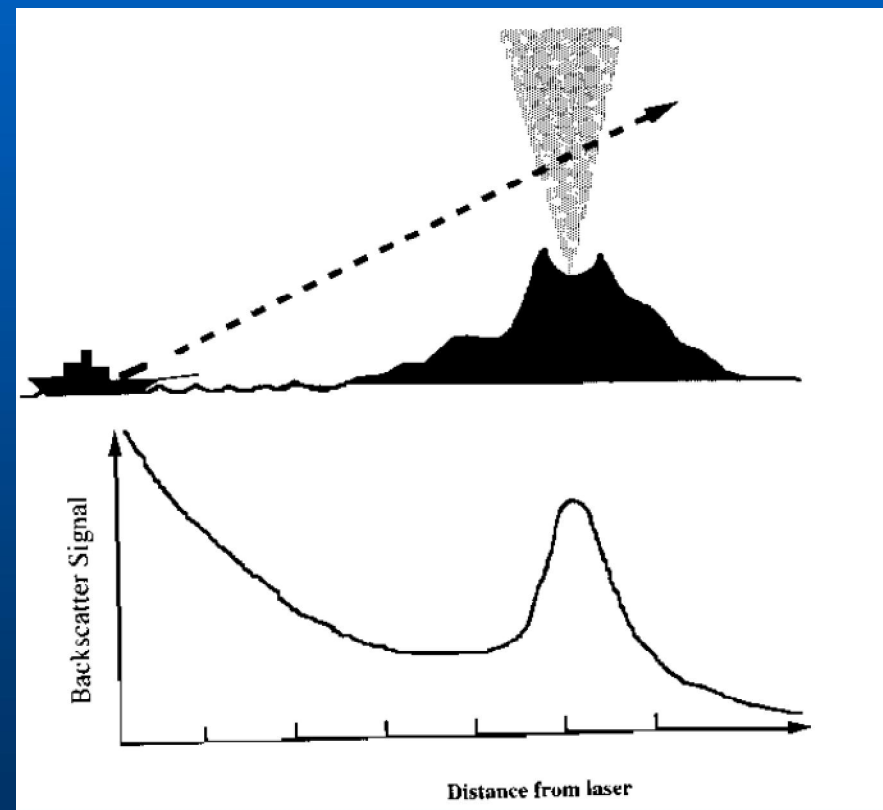
In figura alaturata este ilustrata un ansamblu de monitorizare LIDAR a particulelor de aerosoli generate de o **emisie vulcanica**. Fascicolul laser este trimis in atmosfera prin norul de emisie vulcanica, iar semnalul reflectat este reprezentat in graficul de jos. **Scaderea lenta ca $1/R^2$ a semnalului reflectat** se datoreaza **distributiei uniforme de particule de fond**.



LIDAR cu imprastiere Mie (2)

Prin traversarea penei de emisie a vulcanului, **intensitatea imprastiata creste dramatic**. Aceasta crestere de semnal **indica doar prezenta particulelor de aerosol**, fara sa ofere informatii asupra naturii lor chimice.

Masuratori Mie pure au fost facute la multe statii LIDAR din lume pentru **monitorizarea eruptiilor vulcanice care pompeaza cantitati enorme de aerosoli in troposfera si stratosfera**.



LIDAR cu imprastiere Raman (1)

Spre deosebire de imprasterea Mie, imprastierea Raman **inelastica** poate furniza **informatii despre natura chimica a imprastietorului**.

In efectul vibrational Raman, fotonul incident este absorbit de o molecula care trece intr-o **stare virtuala instabila**, urmand sa se dezexcite prin emisia unui foton caracteristic, deplasat spre rosu (deplasarea Stokes), intr-un nivel de vibratie fundamental.

Astfel, **fotonul imprastiat este deplasat cu o valoare caracteristica a gazului absorbant**. Concentratia ceruta a gazului este comparata cu semnalul Stokes al moleculelor de azot pentru calibrare interna. Aceste picuri Raman sunt de obicei foarte distincte.

LIDAR cu imprastiere Raman (2)

Dificultatea principala legata de efectul Raman este ca este in principiu foarte slab, **semnalul Raman fiind cu aproximativ trei ordine de marime mai putin intens** decat cel al imprastierii Rayleigh **pe aceeasi molecula**.

Prin urmare, LIDAR-ul Raman este util numai in situatiile in care sunt disponibile **lasere cu intensitate mare**, sau **cand se monitorizeaza constituinti majori in atmosfera**, cum ar fi apa, CO_2 , SO_2 sau O_3 .

LIDAR cu fluorescanta

In fluorescanta LIDAR laserul este acordat pe anumite absorbtii de tranzitie din speciile atmosferice, acvatice sau terestre. Lumina de fluorescanta este detectata in receptor si comparata (ca si in cazul LIDAR-ului Raman) cu semnalul Raman al azotului, putandu-se obtine astfel rezultate cantitative.

Multe molecule, in particular **un numar de molecule aromatice, prezinta florescanta eficienta dupa iradiere UV**. De aici si folosirea frecventa a acestei tehnici in detectia poluantilor petrochimici pe suprafete marine.

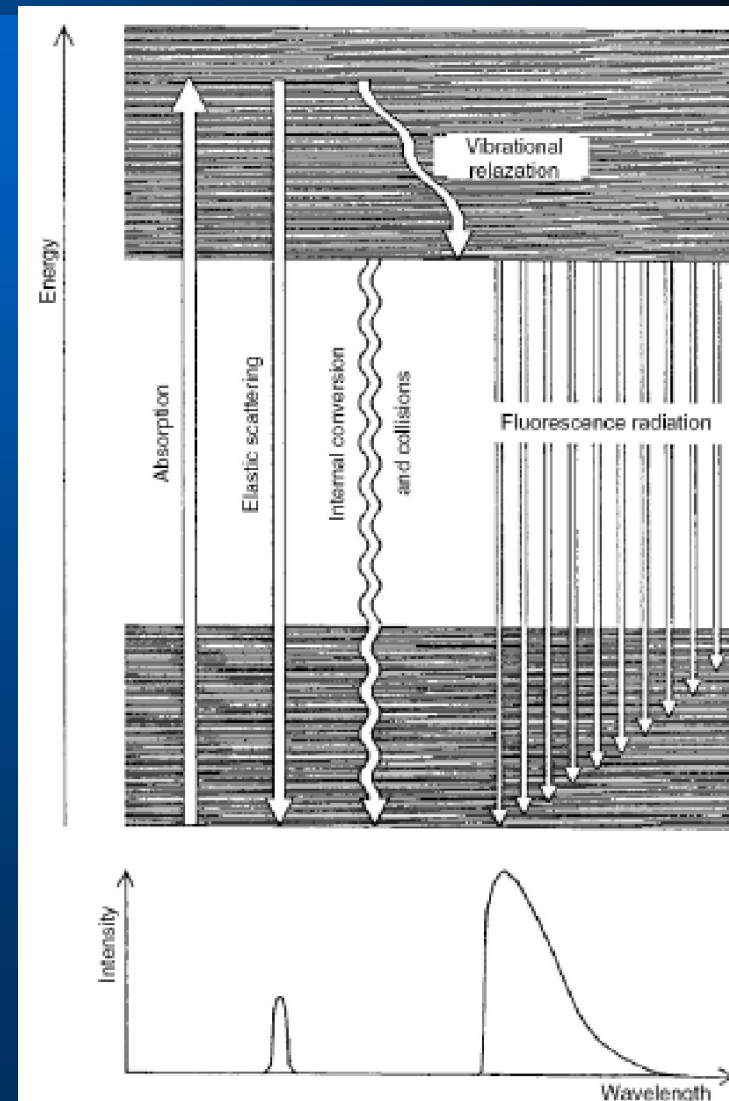
Folosind **un laser cu azot** (337 nm) intr-un sistem LIDAR, de exemplu pe o platforma aeriana, se poate diferentia clar semnalul de fluorescanta al petelor de petrol intre 400 nm si 500 nm, in contrast cu semnalul Raman al apei la aproximativ 380 nm. Intr-o anumita masura se pot distinge chiar diversele tipuri de petrol prin amprenta lor de florescanta si deci se poate identifica provenienta petrolului respectiv.

LIDAR cu fluorescena (domeniul de lungimi de unda)

Radiatia incidenta este absorbita de electroni prin excitarea acestora pe nivele energetice superioare.

Dezexcitarea duce la emisia unei lungimi de unda similare (imprastiere elastica).

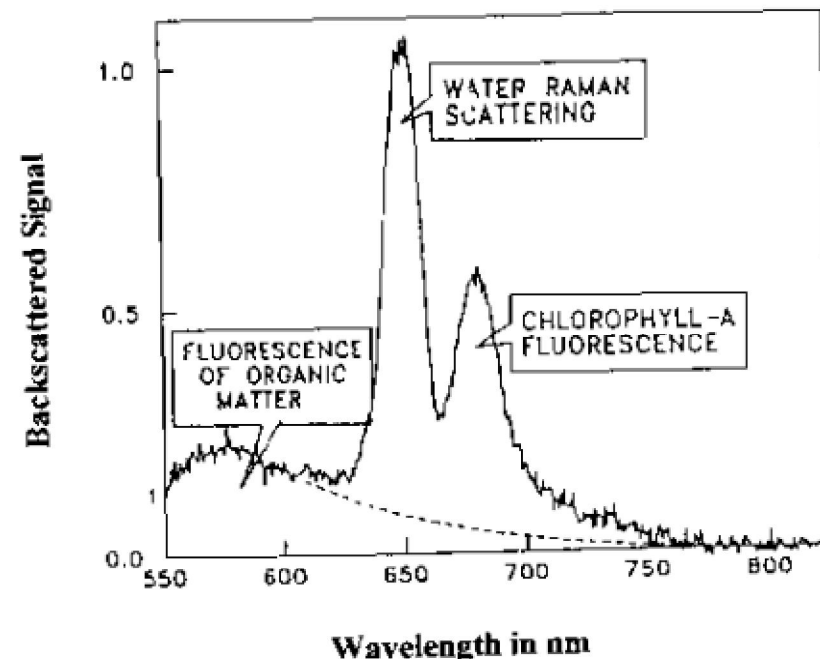
In afara de aceste procese, energia se poate disipa intre nivelele superioare si prin relaxare vibrationala. Dezexcitările ulterioare produc fotoni de lungime de unda mai mare si formeaza **radiatia de fluorescena**.



Fluorescenta clorofilei a

In figura alaturata este aratat spectrul de retroimprastiere provenit din **apa oceanica**. Radiatia excitatoare a fost de la a doua armonica a unui laser Nd :YAG (532 nm).

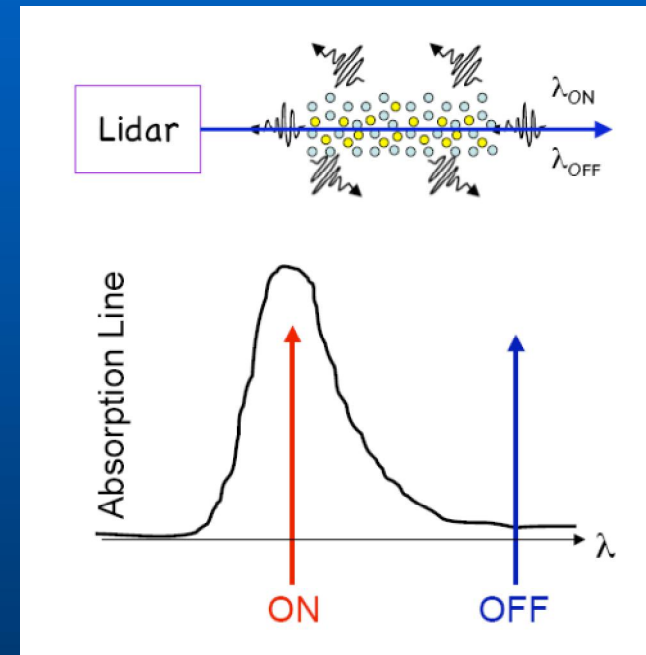
Picul de fluorescenta al clorofilei si de **imprastiere Raman al apei** se vad foarte clar. Din prelucrarea acestor picuri se poate calcula **concentratia continutului de clorofila si deci productivitatea biologica a apei**.



Principiul DIAL

Este o variatie a tehnicii LIDAR. Denumirea este un acronim al '**differential absorbtion LIDAR**'.

Este o exemplificare foarte buna a **principiului masuratorilor relative**: substanta este iradiata cu **doua lungimi de unda laser foarte apropiate**, una corespunzand unei benzi de **absorbție a substantei (λ_1)** si cealalta pozitionata imediat **in afara picului de absorbție (λ_2)**. Intrucat semnalele detectate dupa iradierea cu aceste lungimi de unda contin aceeasi dependenta de P_{las} , R , C si $T(R)$ in ecuatie LIDAR, **raportul celor doua semnale detectate [$P_{det}(\lambda_1)/P_{det}(\lambda_2)$]** contine numai dependenta de β_r care este **proporzionala cu concentratia substantei**.

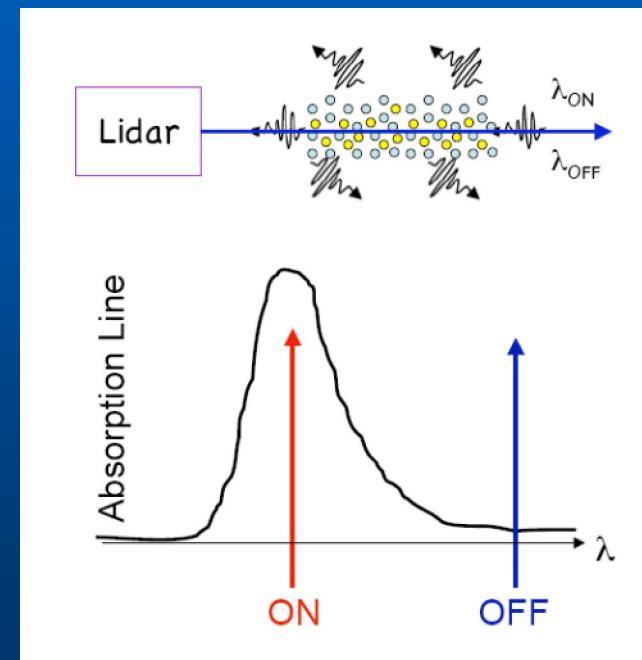


Lasere folosite in DIAL

Diferenta fundamentala dintre DIAL si tehnicile obisnuite de LIDAR este ca **se folosesc doua lungimi de unda diferite** in masuratori si ca, din aceasta cauza, sunt necesari **lasere acordabili** (fata de cei cu frecventa fixa folositi de obicei in LIDAR). Laserele acordabile in partea optica a spectrului sunt de obicei **lasere cu coloranti** (pompati cu lasere cu YAG sau cu excimeri), sau **lasere cu cristale solide** cum ar fi alexandritul sau Ti-safir. In domeniul lungimilor de unda mari, catre IR, sunt obisnuite laserele cu CO₂ sau cu diode.

Functionarea DIAL (1)

Daca se masoara un **efluent gazos**, lumina laser este transmisa alternativ la o **lungime de unda λ_{on}** , la care **poluantul absoarbe puternic**, si la o **lungime de unda vecina, λ_{off}** , care **este in afara rezonantei**. Semnalul 'on' este atenuat prin trecerea prin nor, in timp ce semnalul 'off' nu este atenuat. Semnalul 'off' va suferi dependenta obisnuita de tip $1/R^2$, ca si semnalul 'on', numai ca acesta va suferi pierderi suplimentare cand este intalnit poluantul.



Functionarea DIAL (2)

Cele doua spectre sunt impartite unul la celalalt. Raportul DIAL normal nu este 1, ci prezinta variatii cu distanta, din care se pot calcula concentratiile locale ale poluantului.

Din astfel de masuratori s-au obtinut profiluri sofisticate de ozon la diferite altitudini intre 10 m si 10 km deasupra nivelului marii, in dreptul Anrtarcticii, care **au demonstrat formarea gaurilor de ozon stratosferic.**

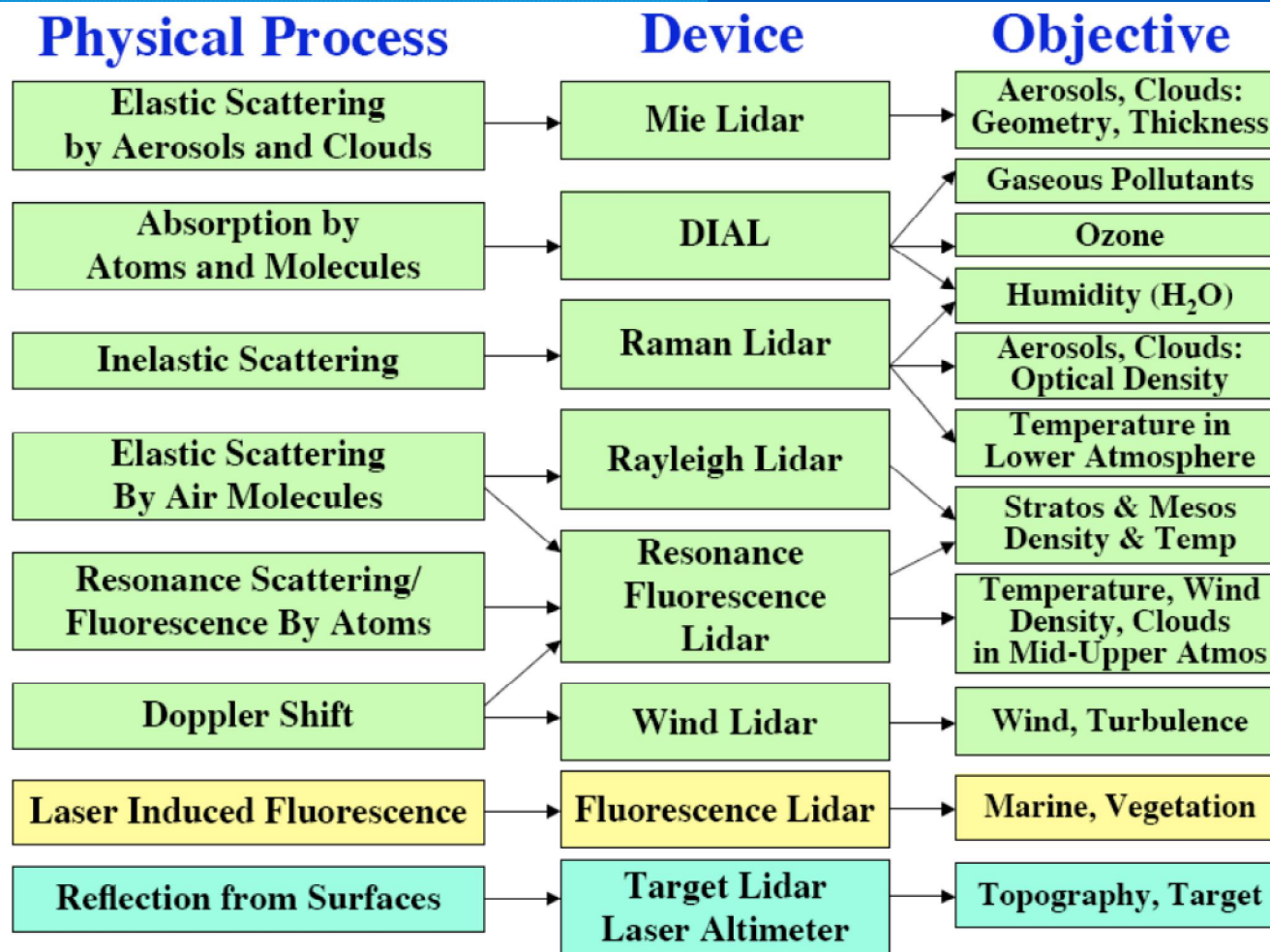


LIDAR mobil realizat pentru determinări de poluanți operat de National Physical Laboratory, Londra, UK

Comparatie intre sectiunile eficace de retroimprastiere

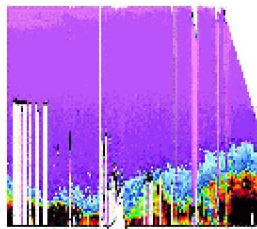
Physical Process	Backscatter Cross-Section	Mechanism
Mie (Aerosol) Scattering	$10^{-8} - 10^{-10} \text{ cm}^2\text{sr}^{-1}$	Two-photon process Elastic scattering, instantaneous
Resonance Fluorescence	$10^{-13} \text{ cm}^2\text{sr}^{-1}$	Two single-photon process (absorption and spontaneous emission) Delayed (radiative lifetime)
Molecular Absorption	$10^{-19} \text{ cm}^2\text{sr}^{-1}$	Single-photon process
Fluorescence from molecule, liquid, solid	$10^{-19} \text{ cm}^2\text{sr}^{-1}$	Two single-photon process Inelastic scattering, delayed (lifetime)
Rayleigh Scattering	$10^{-27} \text{ cm}^2\text{sr}^{-1}$	Two-photon process Elastic scattering, instantaneous
Raman Scattering	$10^{-30} \text{ cm}^2\text{sr}^{-1}$	Two-photon process Inelastic scattering, instantaneous

Tipuri de LIDAR (sinteza)

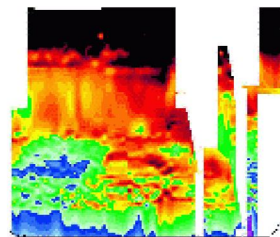


Imagini LIDAR (1)

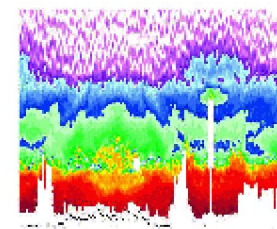
Aerosol Example



Ozone Example

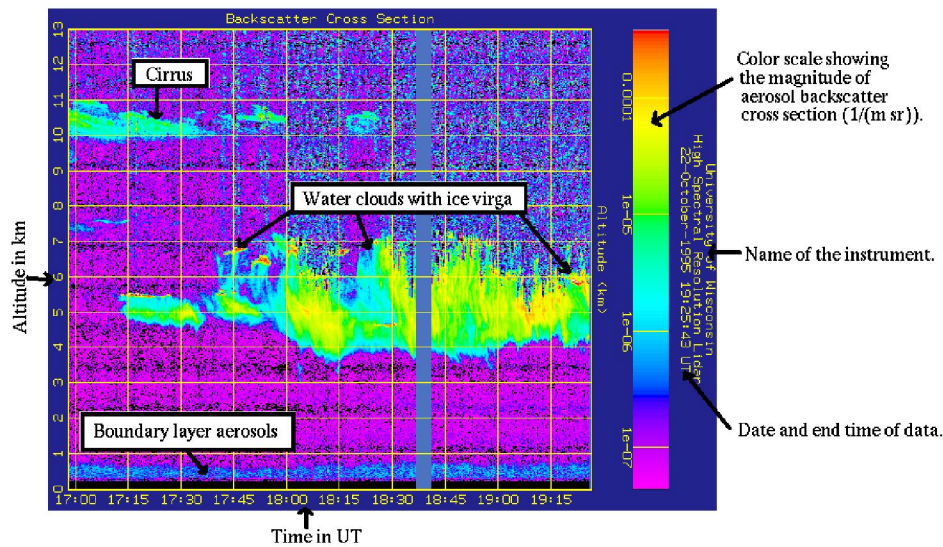


Water Vapor Example



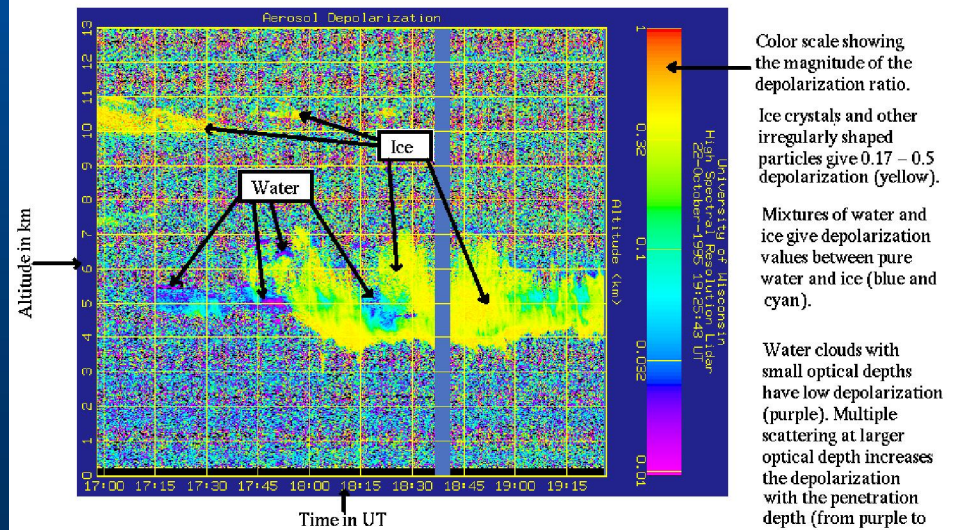
Datele LIDAR sunt frecvent reprezentate prin "harti" de altitudine colorate dupa intensitatea semnalului (adica dupa densitatea si natura "tintelor". Abscisa este axa timpului, ordonata este axa altitudinii, iar intensitatea semnalului reflectat este reprezentata prin culori, conform unei legende anexate imaginii.

Imagini LIDAR (2)

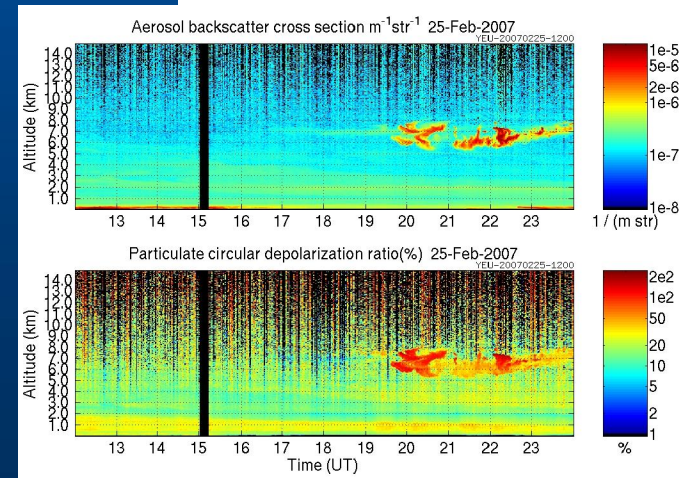
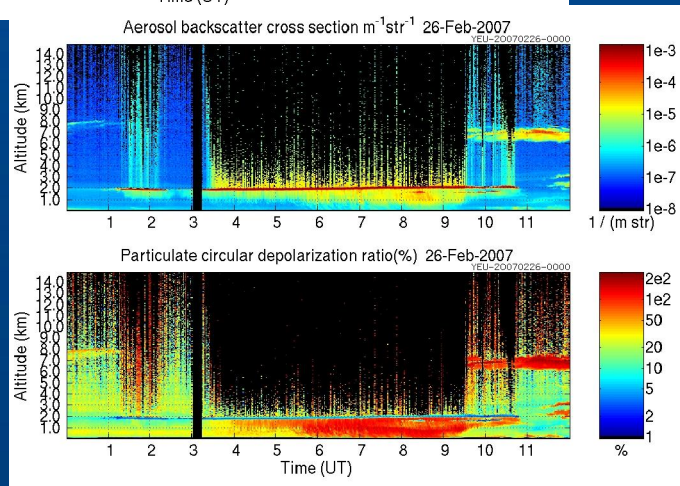
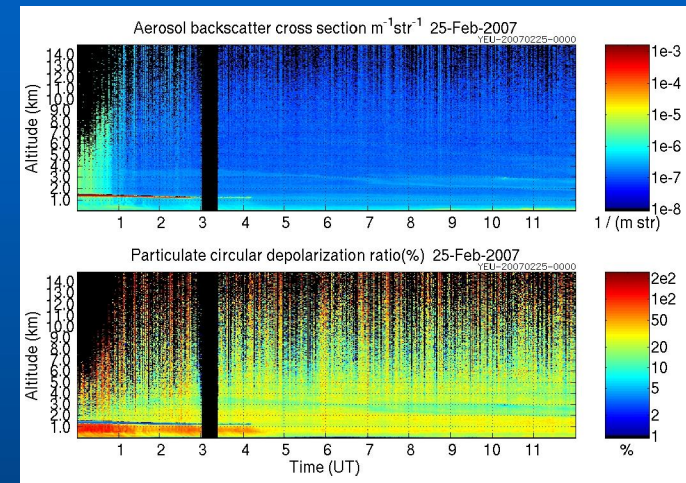
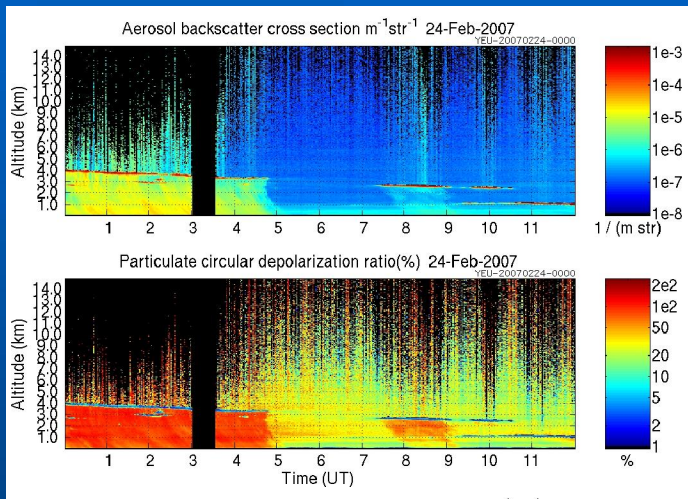


Aceasi imagine in functie de factorul de depolarizare al luminii reflectate. Gheata si alte particule de forma neregulata produc un factor de depolarizare cuprins intre 0.17 si 0.5 (galben). Amestecul de apa cu gheata produce o depolarizare mai redusa (albastru si turcoaz), iar cea mai joasa depolarizare o produce apa lichida (violet).

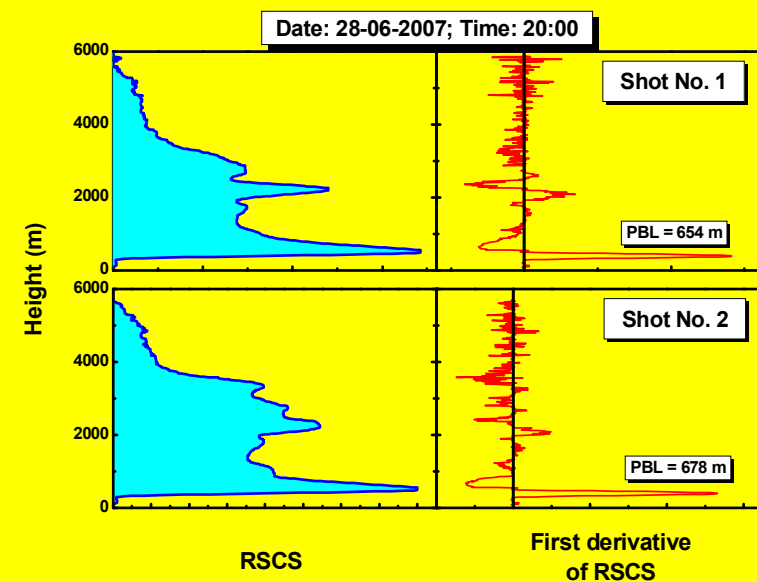
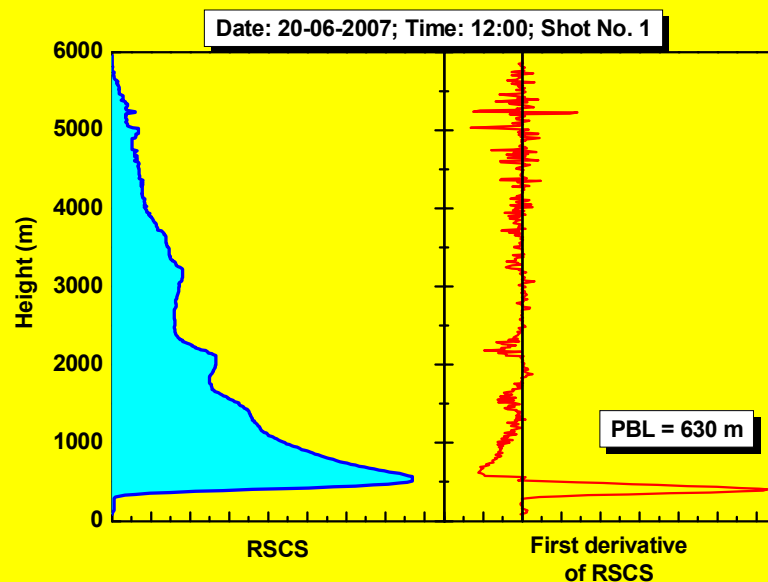
Imagine LIDAR de retroimprastiere. Sunt vizibili aerosoli in stratul limita, nori de apa lichida cu zone inghetate in tranzitie si nori Cirrus cu cristale de gheata.



Imagini LIDAR (3)

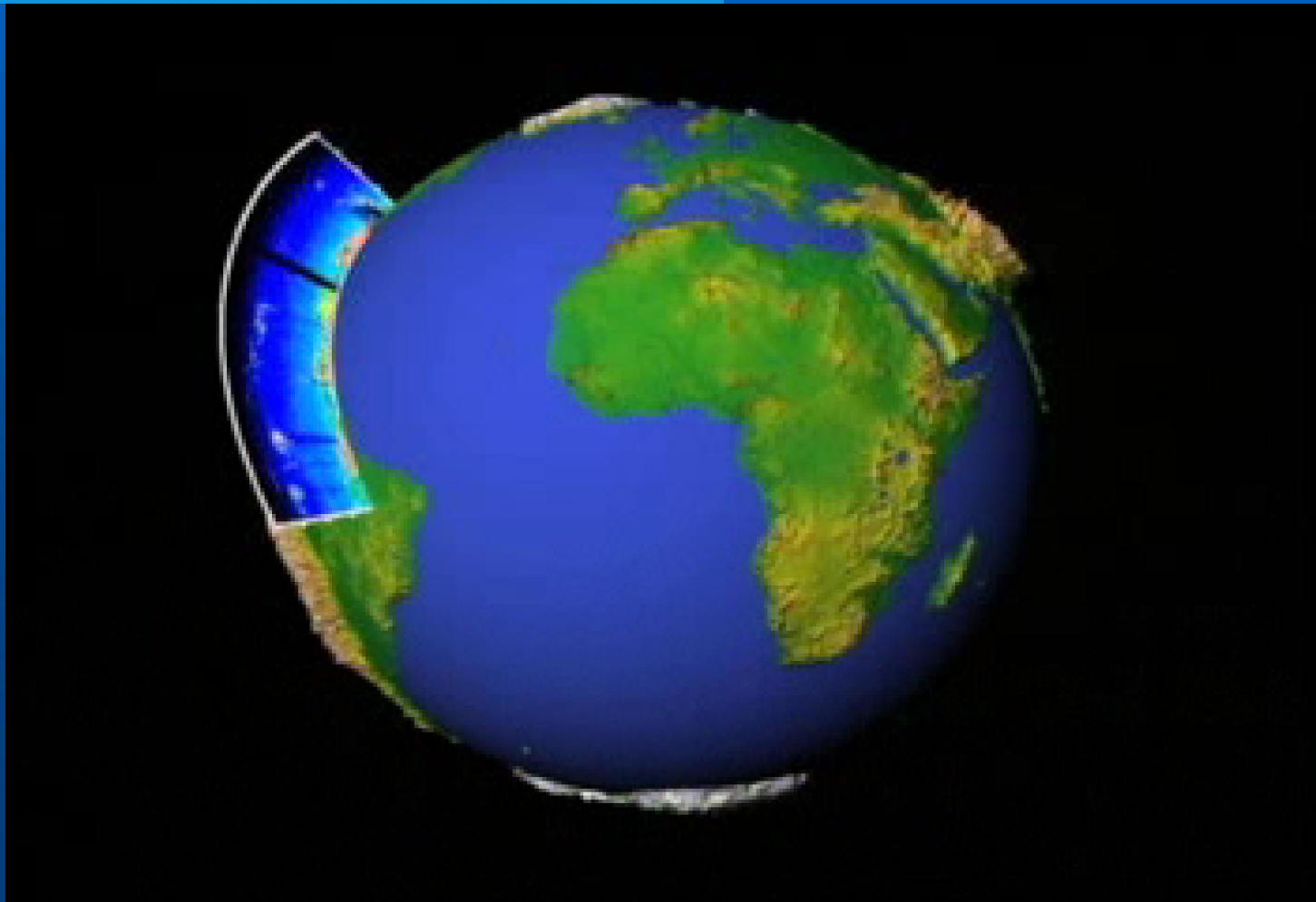


Imagini LIDAR (4)



O modalitate practica de reprezentare a datelor LIDAR este ca intensitate a semnalului in functie de inaltime. Maximele de semnal indica formatiuni noroase sau pozitia stratului limita. Analiza cantitativa a semnalului se poate face examinand derivata semnalului netezit in raport cu altitudinea. Pozitiile unde apar minime negative ale derivatei corespund limitelor dintre diferite structuri atmosferice.

Imagini LIDAR (Experimental LITE)



Aplicatii in geologie si seismologie

Un instrument important in geologie si seismologie pentru detectarea faliilor si a deplasarilor tectonice este o **combinatie de lidar si GPS**. Combinatia acestor doua tehnologii poate produce modele de elevatie extrem de precise. Un rezultat renumit al acestei metode este **descoperirea faliei Seattle din USA**. Se foloseste de asemenea la **masurarea miscarilor tectonice ale muntelui St. Helens**.

Sisteme lidar pe platforme aeriene sunt folosite pentru **monitorizarea ghetarilor** si pot detecta cresterile si descresterile acestora in cantitati foarte mici (ex. sistemul ICES al NASA).

Aplicatii industriale

Sistemele lidar au gasit multe aplicatii si in **studiile forestiere**. Se pot determina **inaltimea cupolei forestiere, biomasa si aria foliara** prin sisteme lidar pe platforme aeriene.

In mod asemanator, lidarul este folosit in multe industrii (ex. energetica sau cai ferate si transporturi) ca un **mijloc rapid de supraveghere**.

Aplicatii astronomice

O retea internationala de observatoare foloseste lidare pentru a masura distanta pana la reflectoare plasate pe luna, determinand astfel **pozitia lunii cu precizie milimetrica** si permitand **efectuarea de teste ale teoriei relativitatii generale**.

Instrumentul MOLA care este un **altimetru orbital cu laser plasat in jurul planetei Marte**, foloseste un instrument lidar pentru a produce o **supraveghere topografica** spectaculos de precisa a acestei planete (sistemul Mars Global Surveyor al NASA).

Aplicatii atmosferice si oceanografice (1)

In fizica atmosferei, lidarul este folosit ca un **instrument de teledetectie pentru masurarea densitatii** anumitor constituinti ai atmosferei medii si inalte cum ar fi sodiul, potasiul, oxigenul molecular sau azotul molecular. Aceste masuratori pot fi **folosite pentru a calcula temperaturi locale**. Lidarul se poate folosi de asemenea si **pentru a masura viteza vantului** si pentru a capata **informatii asupra particulelor de aerosol**.

In oceanografie, lidarele sunt folosite pentru **estimarea fluorescentei fitoplanctonului si in general a biomasei** din straturile de suprafata ale oceanului. O alta aplicatie este studiul zonelor de mare prea putin adanci pentru studiul direct cu ambarcatiuni hidrografice.

Aplicatii atmosferice si oceanografice (2)

PCL (Purple Crow Lidar): Sistemul european de lidar atmosferic.

- Masoara temperatura, valurile si vaporii de apa.

Temperatura se masoara prin doua procedee:

Unul este prin folosirea imprastierii de **fluorescenta rezonanta a sodiului**.

Celalalt este folosind imprastierea Rayleigh de catre moleculele de aer (imprastierea Rayleigh este raspunzatoare de **culoarea albastra a cerului**).

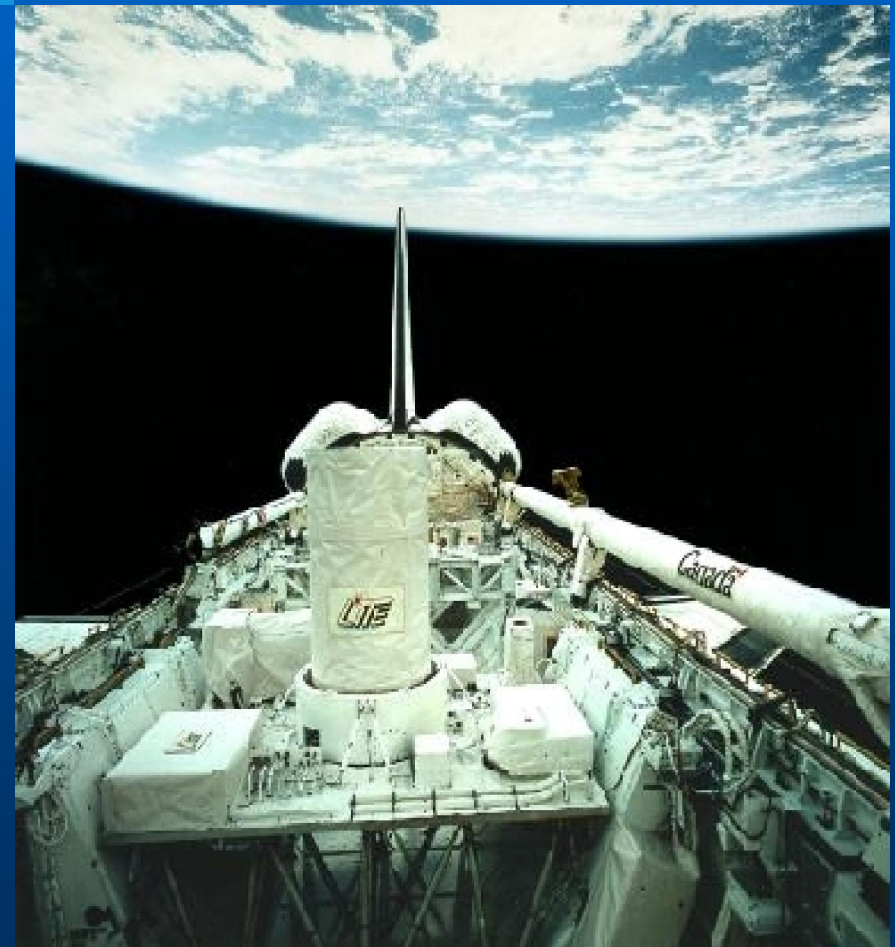
Ecuatia LIDAR leaga numarul de fotoni receptionati de densitatea atmosferei:

$$P_{det} = P_{las} \frac{C \beta(R) T(R)^2}{R^2}$$

Cunoscand profilul de densitate, temperatura se poate determina folosind ipoteza echilibrului hidrostatic si ecuatia de stare a gazului perfect.

Aplicatii atmosferice si oceanografice (3)

- LITE (lidar technology experiment) a fost imbarcat in misiunea spatiala STS-64, in septembrie 1964. **A fost prima demonstratie reusita a operarii unui lidar din spatiu.**
- LITE a fost **proiectat sa masoare nori si aerosoli folosind imprastierea elastica** (fara schimbare de frecventa) a luminii pe aerosoli si picaturi.
- Folosirea lidarului din spatiu **permite investigarea rapida a unor largi zone ale atmosferei.**



Aplicatii atmosferice si oceanografice (4)

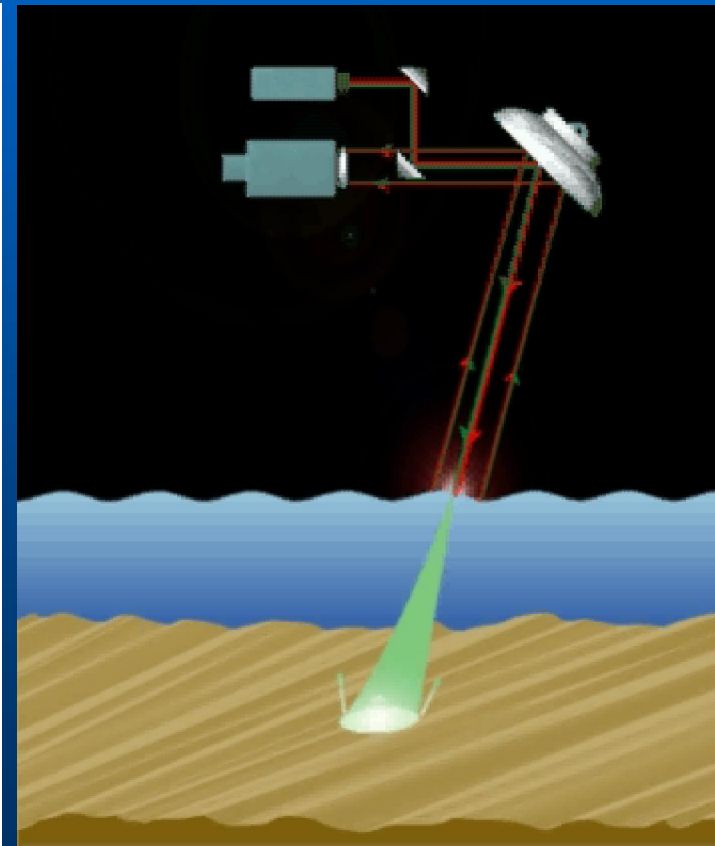
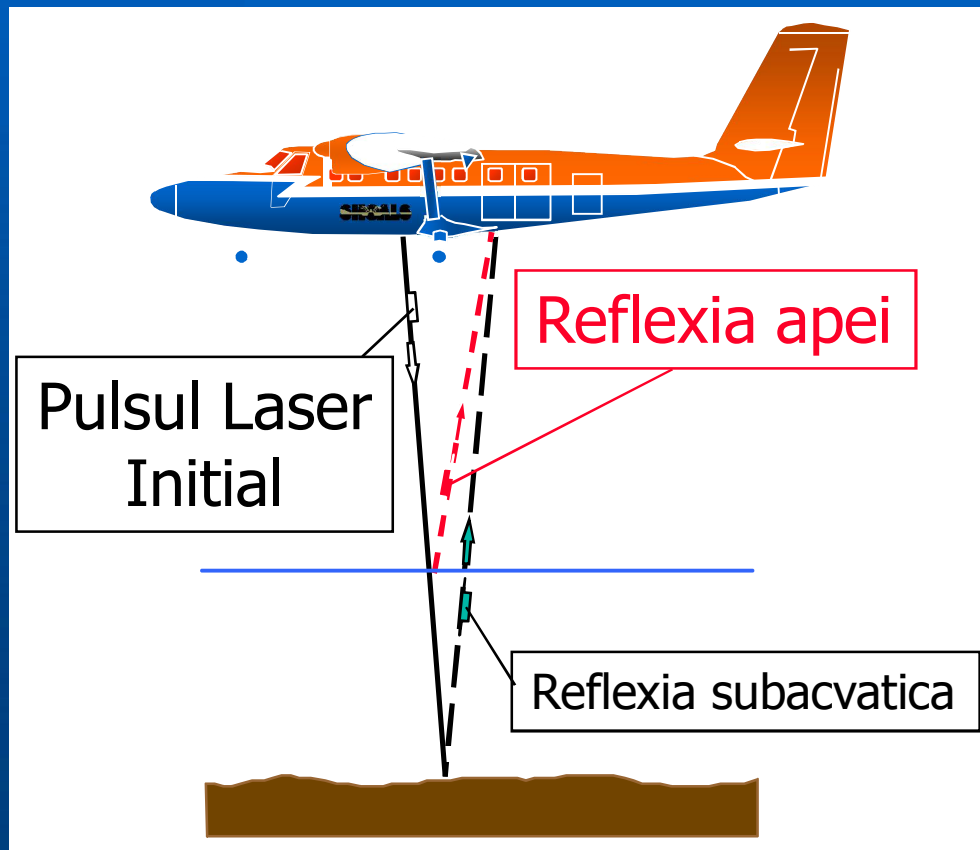
Sistemul PCL foloseste un tip unic de receptor numit **telescop cu oglinda lichida (LMT).**

- LMT foloseste un **metal lichid la temperatura camerei**, cum ar fi mercurul sau galiul.
- Metalul se afla intr-o cuva si este pus in miscare de rotatie, de ex. cu 6 rot/minut, astfel incat suprafata sa libera devine parabolica, ideala pentru masuratori lidar.
- Cu aceasta tehnologie putem obtine o oglinda de diametru mai mare decat cea de pe telescopul spatial Hubble, ceea ce **permite masurarea modificarilor de temperatura datorate valurilor in timpi de ordinul minutelor.**

Topometrie subacvatica Lidar

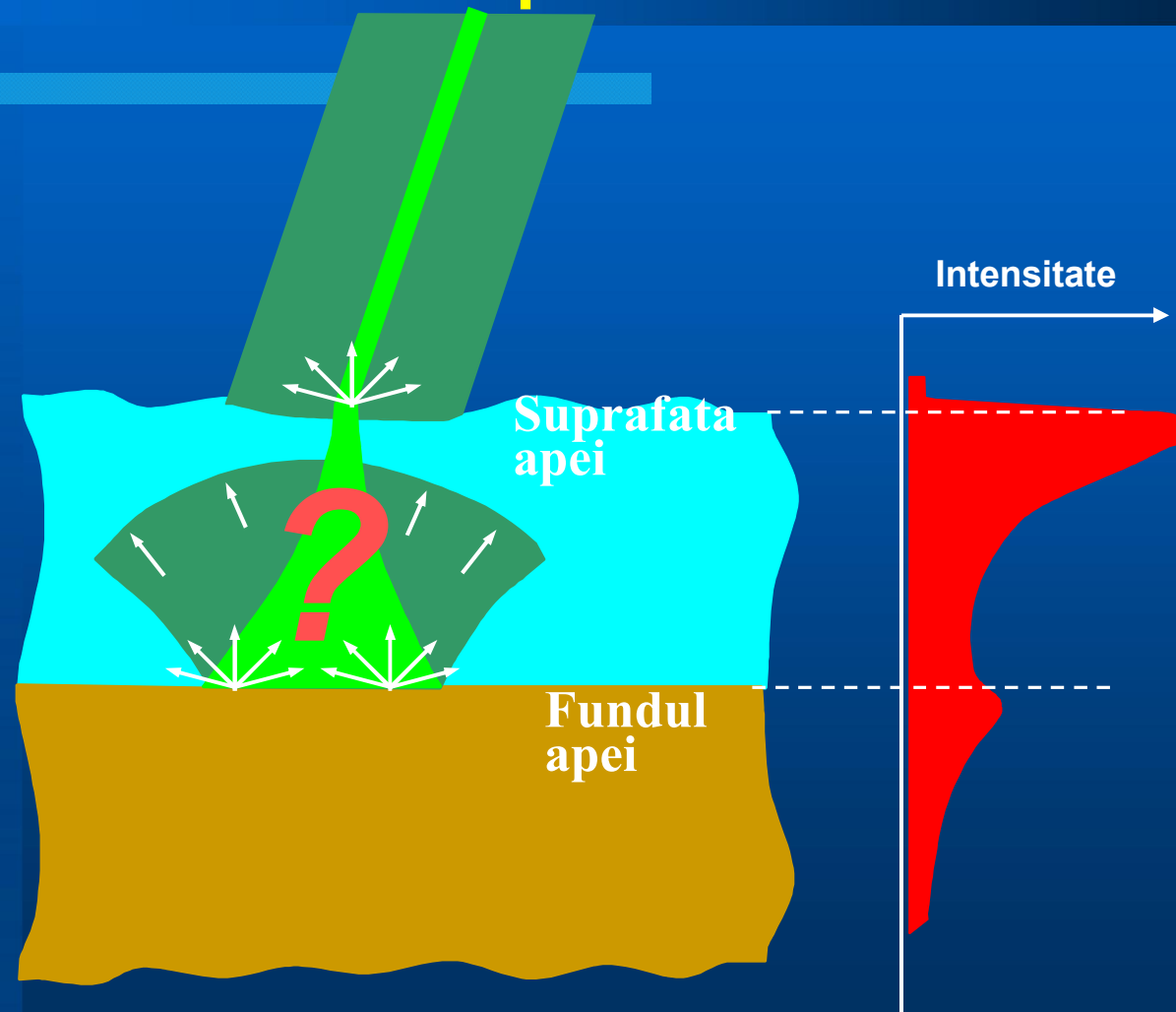


Topometrie subacvatica Lidar



Geometria pulsului laser : 532 nm

Suprafata marina, fundul apei si coloana de apa



Aplicatii civile

O situatie in care lidarul are o importanta aplicatie nestiintifica este in **supravegherea legalitatii traficului rutier**, pentru masurarea vitezei vehiculelor rutiere, ca o alternativa la tunurile radar.

Spre deosebire de radarul Doppler, care masoara viteza cu prin deplasările Doppler, radarele folosite de politie calculeaza viteza din timpul dus-intors al trenului de unde radar. Astfel de sisteme sunt deseori incapabile sa izoleze un anumit vehicol din fluxul traficului si sunt in general prea voluminoase pentru a fi purtate de un agent.

Tehnologia LIDAR pentru o asemenea aplicatie este **suficient de miniaturizata pentru a fi montata intr-un "pistol" cu videocamera** si permite determinarea vitezei unui anumit vehicol aflat in fluxul rutier.

Aplicatii militare

⊕ Din cat se cunoaste, pana in prezent aplicatiile militare nu sunt operationale sau sunt clasificate, dar se desfasoara un effort de cercetare foarte sustinut pentru **folosirea lidarului in imagerie**. Rezolutia marita a lidarelor le face extrem de atractive pentru observarea de detalii pentru identificarea tintelor (ex. blindate). In astfel de aplicatii, denumirea de **LADAR** este mai obisnuita.

⊕ Cinci unitati lidar produse de compania germana Sick AG au fost folosite pentru **detectia apropiata a automobilului autonom Stanley**, care a castigat editia din 2005 a competitiei DARPA.

Spectroscopie de absorbtie si transmisie cu laser

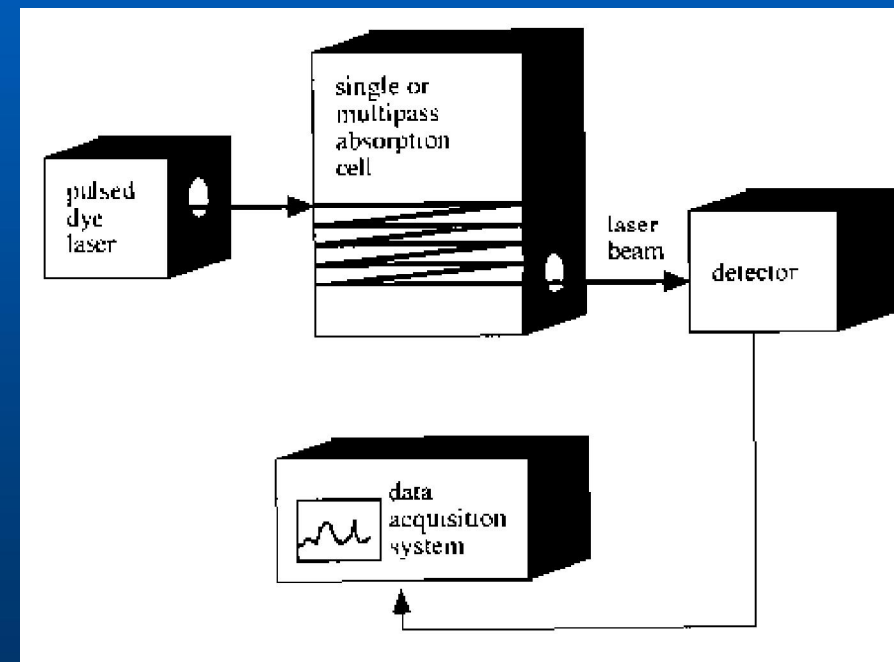
Spectroscopie de absorbtie: prezentare generala (1)

Spectroscopia de absorbtie se bazeaza pe **selectivitatea lungimilor de unda ale radiatiei absorbite de diferiti compusi chimici ai unei probe** si implica monitorizarea variatiei absorbtiei ca functie de lungimea de unda.

Exista doua tehnici de absorbtie folosite in spectroscopie. Acestea implica masurarea

- (i) **puterii transmise** prin proba
- (ii) **puterii absorbite**, direct sau indirect, de catre proba.

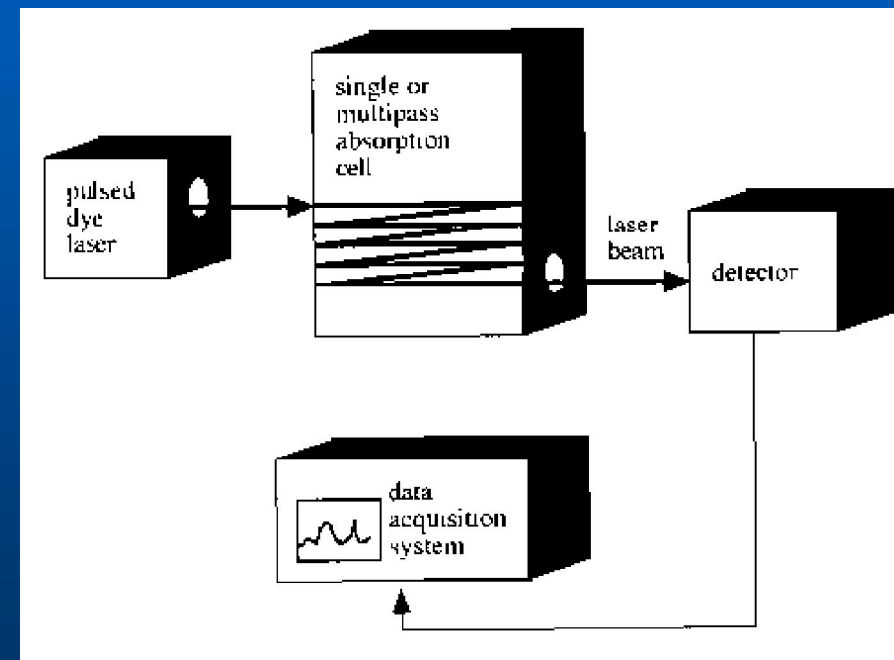
O schita de principiu este aratata in figura alaturata.



Spectroscopie de absorbtie: prezentare generala (2)

In practica obisnuita, sursa laser este acordabila pe un domeniu de lungimi de unda selectat prin utilizarea prealabila a unui **monocromator cu fereastră foarte ingusta.**

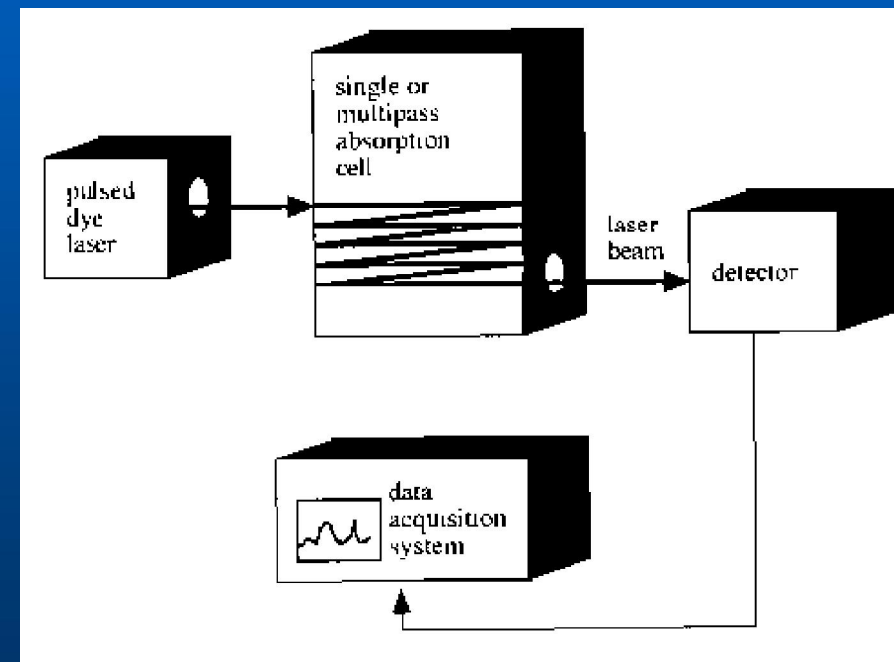
Laserul poate fi pulsant sau continuu (cw) si, in acest ultim caz, **lumina poate fi modulata sau nemodulata.**



Spectroscopie de absorbtie: prezentare generala (3)

In metoda de transmisie, bazata pe principiile spectrofotometriei conventionale, celula de proba poate fi atat **cu simpla trecere** cat si **cu trecere multipla** si poate forma sau nu un **sistem intracavitar**.

Senzorul trebuie sa fie un **fotodetector cuplat cu un sistem de achizitie de date**.



Spectroscopie de absorbtie: prezentare generala (4)

Spectre simplificate de absorbtie se pot obtine folosind un **fascicol molecular** pentru a reduce efectele legate de rotatia moleculara.

In metoda de absorbtie sunt disponibile mai multe **tehnici calorimetrice** care folosesc tehnologii de **termocuplu**, de **lentile termice**, sau **fotoacustice**.

Metode de transmisie (1)

Acestea sunt in principiu **tehnici diferentiale**, in care masurarea absorbtii mici presupune **detectia unei diferente foarte mici dintre doua semnale foarte intense**. Raportul semnal/zgomot este in general diminuat de zgomotul de soc produs de sursa de lumina. Reducerea acestui raport poate constitui un factor limitator, dar acest inconvenient se poate atenua folosind **surse modulate**.

Parcursul in interiorul probei se poate mari considerabil prin folosirea **geometriei multiparcurs** a celulei de proba. Celule de proba cu trecere unica sau cu trecere prelungita se pot folosi pentru gaze in sisteme bazate pe laser datorita coerentei spatiale a luminii incidente.

Metode de transmisie (2)

Masurarea absorbantei lichidelor folosind **fibre tubulare din sticla si quart** este deja bine documentata si obtine lungimi de trecere in domeniul de la **4.5 m pana la 130 m**.

Diametrul foarte mic al fibrelor ($\ll 2$ mm) permite ca volume foarte mici de lichid sa produca lungimi de trecere foarte mari (de exemplu, 100 ml de proba lichida se poate desfasura pe lungimi de aproximativ 30 m).

Un **dezavantaj major** al masuratorilor de absorbanta il constituie reflexiile pe interfata container-proba, care tind sa se manifeste chiar si cand indicii de refractie sunt foarte apropiati.