

17

Spektroskopia 2: przejścia elektronowe

Charakterystyka przejść elektronowych

- 17.1 Struktura oscylacyjna
- 17.2 Rodzaje przejść

Losy stanów wzbudzonych elektronowo

- 17.3 Fluorescencja i fosforescencja
- 17.4 Dysocjacja i predysocjacja

Lasery

- 17.5 Ogólne zasady akcji laserowej
- 17.6 Lasery stosowane w praktyce
- 17.7 Zastosowanie laserów w chemii

Spektroskopia fotoelektronów

- 17.8 Technika
- 17.9 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem nadfioletowym
- 17.10 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim

Lista pojęć kluczowych

Literatura uzupełniająca

Nie jest możliwe podanie prostych, analitycznych wyrażeń opisujących poziomy energii elektronowej, toteż w obecnym rozdziale skoncentrujemy się na jakościowych cechach przejść elektronowych. Motywem często powtarzającym się w tym rozdziale będzie stwierdzenie, że przejścia elektronowe zachodzą w obrębie nieruchomego szkieletu utworzonego przez jądra. Zwrócimy specjalną uwagę na spontaniczne procesy dezaktywacji promienistej, do których zalicza się fluorescencję i fosforescencję. Szczególnie istotnym przykładem wymuszonego procesu dezaktywacji promienistej jest proces odpowiedzialny za wystąpienie akcji laserowej; zobaczymy, jak uzyskuje się emisję wymuszoną oraz jak można ten proces wykorzystać.

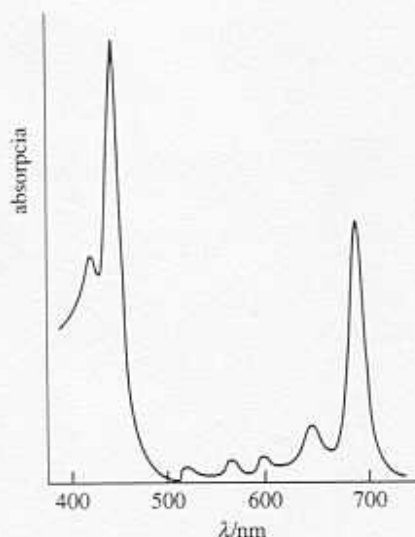
Ekstremalnym przypadkiem wzbudzenia elektronowego jest fotojonizacja, podczas której elektron jest całkowicie wyrzucany z cząsteczki. Spektroskopię fotojonizacyjną wykorzystuje się w celu poznania szczegółowego obrazu poziomów energii orbitalnych oraz roli poszczególnych elektronów w wiązaniach. Jest to zatem technika doświadczalna, która pozwala badać atomy i cząsteczki w ramach koncepcji dyskusowanych w rozdziale 14.

Energia potrzebna do spowodowania zmiany rozmieszczenia elektronów w cząsteczce jest rzędu kilku elektronowoltów (1 eV jest równoważny ok. 8000 cm^{-1} lub $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Oznacza to, że fotony emitowane lub absorbowane podczas takiej zmiany pochodzą z widzialnego lub nadfioletowego zakresu widma (tab. 17.1).

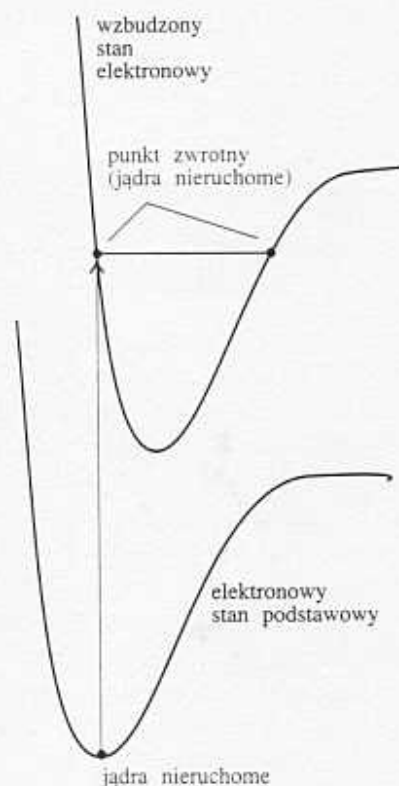
Tabela 17.1* Barwy, częstości oraz energie promieniowania

Barwa	λ/nm	$\nu/(10^{14} \text{ Hz})$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Podczerwień	> 1000	$< 3,0$	< 120
Czerwona	700	4,3	170
Żółta	580	5,2	210
Niebieska	470	6,4	250
Nadfiolet	< 300	> 10	> 400

*Więcej danych zamieszczono w dodatku Dane fizykochemiczne na końcu podręcznika.



17.1 Widmo absorpcyjne chlorofilu w obszarze widzialnym. Zwróć uwagę, że absorpcja występuje w obszarze światła czerwonego i niebieskiego, natomiast światło zielone nie jest absorbowane



17.2 Zgodnie z zasadą Francka–Condona najbardziej intensywnym przejściem wibronowym będzie przejście z podstawowego poziomu oscylacyjnego na poziom oscylacyjny znajdujący się pionowo nad nim. Zachodzą również przejścia na inne poziomy oscylacyjne, lecz są one mniej intensywne

W niektórych przypadkach przemieszczenia elektronów mogą być tak duże, iż dochodzi do dysocjacji cząsteczki.

Charakterystyka przejść elektronowych

Po zejściu przejścia elektronowego jądra w cząsteczce są poddane działaniu innych sił, w wyniku czego cząsteczka może zacząć oscylować. Wynikająca stąd oscylacyjna struktura widma elektronowego zaznacza się wyraźnie w widmach próbek gazowych, a w widmach cieczy lub ciał stałych poszczególne linie zlewają się ze sobą, dając w wyniku szerokie pasmo, prawie pozbawione struktury (rys. 17.1). W widmach cząsteczek w fazie gazowej na przejścia oscylacyjne, towarzyszące przejściom elektronowym, nakłada się dodatkowo struktura gałęziowa, będąca wynikiem przejść rotacyjnych. Widma elektronowe próbek gazowych są z tego powodu bardzo złożone, lecz zarazem bogate w informacje.

17.1 Struktura oscylacyjna

Szerokość elektronowych pasm absorpcyjnych w widmach próbek ciekłych można przypisać ich strukturze oscylacyjnej, która zazwyczaj nie jest widoczna w widmach roztworów. Struktura ta, obserwowana w gazach i w słabo oddziałujących rozpuszczalnikach, jest wynikiem przejść oscylacyjnych, które towarzyszą przejściom elektronowym.

a) Zasada Francka–Condona

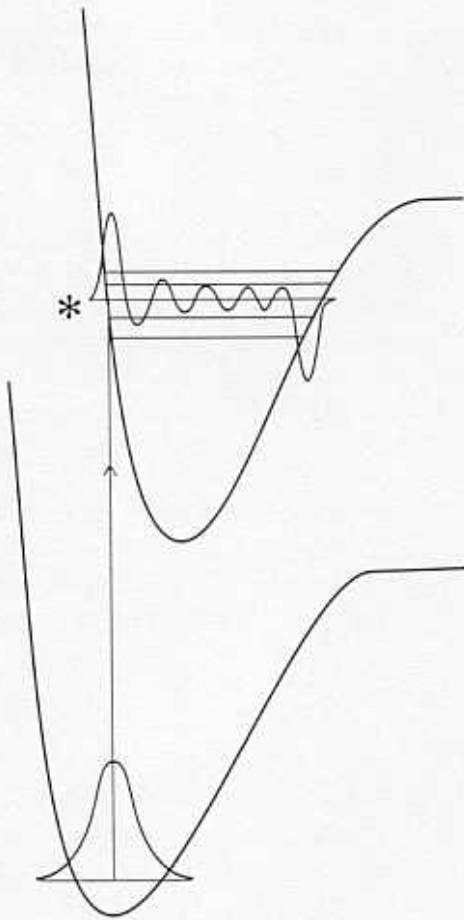
Strukturę oscylacyjną przejścia elektronowego wyjaśnia zasada Francka–Condona:

Ponieważ jądra są znacznie cięższe od elektronów, przejścia elektronowe zachodzą znacznie szybciej, niż jądra są w stanie na nie zareagować.

W wyniku przejścia elektronowego gęstość elektronowa gwałtownie wzrasta w jednych obszarach cząsteczki, a w innych maleje i początkowo nieruchome jądra nagle zaczynają odczuwać nowe pole sił. W odpowiedzi na te nowe siły jądra zaczynają oscylować i (w ujęciu klasycznym) kolysać się tam i z powrotem względem swojego początkowego położenia, które zachowały podczas szybkiego wzbudzenia elektronowego. Równowagowa odległość międzyjądrowa w wyjściowym stanie elektronowym staje się stacjonarnym punktem zwrotnym w końcowym stanie elektronowym (rys. 17.2).

Obraz ten został udoskonalony w kwantomechanicznej wersji zasady Francka–Condona. Przed absorpcją cząsteczka znajduje się na najniższym poziomie oscylacyjnym swojego najniższego stanu elektronowego (rys. 17.3); najbardziej prawdopodobne położenie jąder odpowiada ich równowagowej odległości, R_e . Przejście elektronowe zachodzi z największym prawdopodobieństwem przy takiej właśnie odległości międzyjądrowej. W wyniku przejścia elektronowego cząsteczka zostaje wzbudzona do stanu opisanego górną krzywą. Zgodnie z zasadą Francka–Condona jądro szkielet cząsteczki pozostaje nieruchome podczas tego przejścia, możemy więc sobie wyobrazić, że przejście to dokonuje się wzdłuż linii pionowej zaznaczonej na rys. 17.3. Od tej linii pionowej bierze nazwę określenie **przejście pionowe**, oznaczające przejście elektronowe, które zachodzi bez zmiany geometrii cząsteczki.

Przejście pionowe przecina kilka poziomów oscylacyjnych wyższego stanu elektronowego. Poziom oznaczony gwiazdką jest stanem, w którym jądra będą znajdowały się



17.3 Kwantowomechaniczna wersja zasady Francka–Condona stwierdza, że cząsteczka przechodzi do tego z wyższych stanów oscylacyjnych, którego funkcja falowa najbardziej przypomina funkcję falową podstawowego poziomu oscylacyjnego niższego stanu elektronowego. Obydwie funkcje falowe ukazane na rysunku mają największą wartość całki nakrywania spośród wszystkich stanów oscylacyjnych wyższego stanu elektronowego, a zatem są najbardziej podobne

najprawdopodobniej w tej samej odległości R_e (ponieważ występuje tam maksimum amplitudy oscylacyjnej funkcji falowej), więc przejście elektronowe zakończy się najprawdopodobniej na tym właśnie poziomie oscylacyjnym. Nie jest to jednakże jedyny dostępny poziom oscylacyjny, gdyż kilka poziomów znajdujących się w pobliżu również wykazuje znaczące prawdopodobieństwo znalezienia się jąder w odległości R_e . Dlatego też nastąpią przejścia do wszystkich poziomów oscylacyjnych znajdujących się w tym obszarze, lecz największą intensywność będzie miało przejście na poziom, którego oscylacyjna funkcja falowa ma największe maksimum w pobliżu R_e .

Struktura oscylacyjna widma zależy od względnego położenia tych dwóch krzywych energii potencjalnej w kierunku poziomym. **Progresja oscylacyjna (progresja Francka–Condona)**, czyli wyraźna struktura oscylacyjna, występuje wtedy, gdy górna krzywa energii potencjalnej jest znacznie przesunięta w kierunku poziomym w stosunku do dolnej. Górna krzywa jest zwykle przesunięta w stronę większej równowagowej długości wiązania, ponieważ wzbudzony stan elektronowy ma zazwyczaj bardziej antywiązący charakter niż stan podstawowy.

Odległości pomiędzy liniami oscylacyjnymi w widmie elektronowym zależą od energii oscylacji wyższego stanu elektronowego. Stąd też absorpcyjne widma elektronowe mogą posłużyć do ustalenia pól siłowych i energii dysocjacji elektronowo wzbudzonych cząsteczek (na przykład z wykorzystaniem wykresów Birgego–Sponera, (p. 16.11b)).

b) Czynniki Francka–Condona

Ilościowe ujęcie zasady Francka–Condona wyprowadza się na podstawie wyrażenia określającego dipolowy moment przejścia, $\mu_{kp} = \langle k | \mu | p \rangle$. Operator momentu dipolowego jest sumą po wszystkich jądrach i elektronach cząsteczki

$$\mu = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_I Z_I \mathbf{R}_I \quad (17.1)$$

gdzie wektory oznaczają odległości od środka ciężkości ładunku w cząsteczce. Intensywność przejścia jest proporcjonalna do kwadratu modułu dipolowego momentu przejścia, $|\mu_{kp}|^2$ (równ. (16.20)) i, jak pokażemy w uzasadnieniu 17.1, do kwadratu modułu całki nakładania $S(v_k, v_p)$ pomiędzy stanami oscylacyjnymi początkowego i końcowego stanu elektronowego. Całka ta jest miarą dopasowania funkcji oscylacyjnych wyższego i niższego stanu elektronowego: w przypadku idealnej zgodności $S = 1$, a gdy nie ma między nimi żadnego podobieństwa, $S = 0$.

Uzasadnienie 17.1

Na pełny stan cząsteczki składa się jej stan elektronowy, $|\varepsilon\rangle$, oraz stan oscylacyjny, $|v\rangle$. Dlatego też, w ramach przybliżenia Borna–Oppenheimera, dipolowy moment przejścia rozkłada się na następujące czynniki:

$$\begin{aligned} \mu_{kp} &= \langle \varepsilon_k v_k | \left\{ -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_I Z_I \mathbf{R}_I \right\} | \varepsilon_p v_p \rangle \\ &= -e \sum_i \langle \varepsilon_k | \mathbf{r}_i | \varepsilon_p \rangle \langle v_k | v_p \rangle + e \sum_I Z_I \langle \varepsilon_k | \varepsilon_p \rangle \langle v_k | \mathbf{R}_I | v_p \rangle \end{aligned}$$

Drugi czynnik w ostatnim wierszu jest równy zero, ponieważ $\langle \varepsilon_k | \varepsilon_p \rangle = 0$ dla dwóch różnych stanów elektronowych (funkcje te są ortogonalne). Zatem

$$\mu_{kp} = -e \sum_i \langle \varepsilon_k | \mathbf{r}_i | \varepsilon_p \rangle \langle v_k | v_p \rangle = \mu_{\varepsilon_k, \varepsilon_p} S(v_k, v_p) \quad (17.2)$$

gdzie

$$\mu_{\varepsilon_k, \varepsilon_p} = -e \sum_i (\varepsilon_k | \mathbf{r}_i | \varepsilon_p) \quad S(v_k, v_p) = \langle v_k | v_p \rangle \quad (17.3)$$

Element macierzowy $\mu_{\varepsilon_k, \varepsilon_p}$ jest dipolowym momentem przejścia wynikającym ze zmiany rozmieszczenia elektronów (oraz miarą „kopniaka”, jakiego ta zmiana wymierza polu elektromagnetycznemu; w przypadku absorpcji sytuacja jest odwrotna). Czynniki $S(v_k, v_p)$ jest całką nakładania pomiędzy stanem oscylacyjnym $|v_p\rangle$ początkowego stanu elektronowego, a stanem $\langle v_k|$ końcowego stanu elektronowego.

Ponieważ intensywność przejścia jest proporcjonalna do kwadratu modułu dipolowego momentu przejścia, intensywność absorpcji jest proporcjonalna do czynnika $|S(v_k, v_p)|^2$, nazywanego **czynnikiem Francka–Conдона** tego przejścia. Wynika stąd, że im większe jest nakrywanie oscylacyjnej funkcji falowej wyższego stanu elektronowego z oscylacyjną funkcją falową niższego stanu elektronowego, tym większa jest intensywność absorpcji związanej z takim jednoczesnym przejściem elektronowym i oscylacyjnym. Sytuację tę przedstawiono na rysunku 17.3. Oscylacyjna funkcja falowa w podstawowym stanie elektronowym pokrywa się najbardziej z tymi oscylacyjnymi funkcjami falowymi wyższego stanu elektronowego, które wykazują maksima przy zbliżonych długościach wiązania.

Przykład 17.1 Obliczenie czynnika Francka–Conдона

Rozważ przejście pomiędzy dwoma stanami elektronowymi, którym odpowiadają równowagowe długości wiązania R_e i R'_e oraz te same stałe siłowe. Oblicz czynnik Francka–Conдона dla przejścia 0–0 i pokaż, że przejście to ma największą intensywność, gdy długości wiązania są równe.

Metoda Musimy obliczyć całkę nakładania dwóch oscylacyjnych funkcji falowych stanu podstawowego, $S(0, 0)$, a następnie rozważyć jej kwadrat. Dla stanu o $v = 0$ różnica pomiędzy anharmoniczną i harmoniczną oscylacyjną funkcją falową jest zanedbywalna, możemy zatem posłużyć się funkcjami falowymi oscylatora harmonicznego (tab. 12.1).

Odpowiedź Używamy funkcji falowych (rzeczywistych)

$$\psi_0 = \left(\frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \right)^{1/2} e^{-y^2/2} \quad \psi'_0 = \left(\frac{1}{\alpha \pi^{1/2}} \right)^{1/2} e^{-y'^2/2}$$

gdzie $y = (R - R_e)/\alpha$, a $y' = (R - R'_e)/\alpha$, przy czym $\alpha = (\hbar^2/mk)^{1/4}$ (p. 12.5a). Całka nakładania wynosi

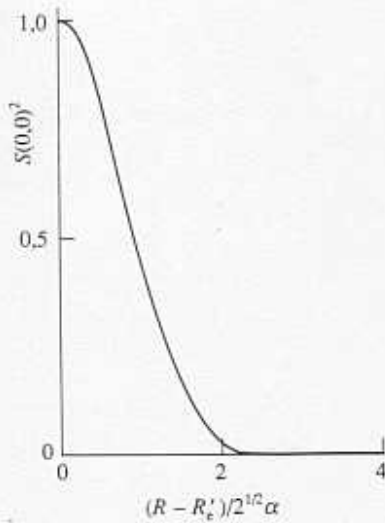
$$S(0, 0) = \langle 0|0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi'_0 \psi_0 dR = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(y^2+y'^2)/2} dy$$

Dokonyjemy podstawienia $\alpha z = R - \frac{1}{2}(R_e + R'_e)$ i przekształcamy to wyrażenie do postaci

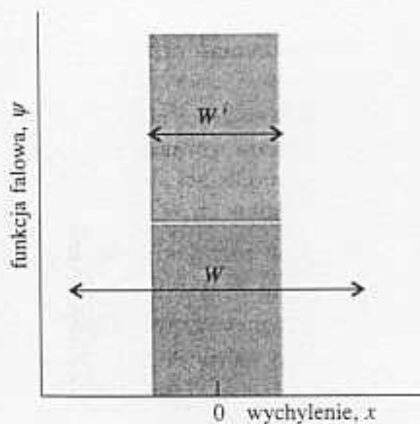
$$S(0, 0) = \frac{1}{\pi^{1/2}} e^{-(R_e - R'_e)^2/4\alpha^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz$$

Wartość tej całki wynosi $\pi^{1/2}$. Stąd całka nakładania jest równa

$$S(0, 0) = e^{-(R_e - R'_e)^2/4\alpha^2}$$



17.4 Czynniki Francka–Condona dla układu omawianego w przykładzie 17.1



17.5 Modelowe funkcje falowe użyte w zadaniu 17.1

a czynnik Francka–Condona wynosi

$$S(0, 0)^2 = e^{-(R_e - R_e')^2 / 2\alpha^2}$$

Czynnik ten równy jest 1, gdy $R_e' = R_e$, i zmniejsza się wraz ze zwiększaniem różnicy pomiędzy obydwoma równowagowymi długościami wiązania (rys. 17.4).

Komentarz Dla Br_2 , $R_e = 228$ pm, a w stanie wyższym $R_e' = 266$ pm. Przyjmując, że liczba falowa oscylacji jest równa 250 cm^{-1} , otrzymujemy $S(0, 0)^2 = 5,1 \cdot 10^{-10}$, więc intensywność przejścia 0–0 wynosi tylko $5,1 \cdot 10^{-10}$ intensywności, jaka wystąpiłaby, gdyby krzywe energii potencjalnej leżały dokładnie nad sobą.

Zadanie 17.1 Załóż, że oscylacyjne funkcje falowe można przybliżyć prostokątami o szerokościach W i W' , położonymi centralnie względem równowagowych długości wiązania (rys. 17.5) Znajdź czynniki Francka–Condona dla przypadku, gdy środki tych prostokątów pokrywają się oraz $W' < W$.

$$[S^2 = W'/W]$$

17.2 Rodzaje przejść

Absorbpcję fotonu można często przypisać wzbudzeniu elektronów określonego typu lub elektronów należących do małych grup atomów. Na przykład, jeśli w cząsteczce obecna jest grupa karbonylowa ($>\text{C}=\text{O}$), to obserwuje się zwykle absorbpcję przy 290 nm, jakkolwiek dokładne położenie tego pasma absorbpcyjnego zależy od natury pozostałej części cząsteczki. Grupy o charakterystycznych częstościach przejść absorbpcyjnych nazywane są **chromoforami** (nazwa pochodzi z języka greckiego i oznacza „niosący kolor”) i ich obecność jest często przyczyną zabarwienia danej substancji (tab. 17.2).

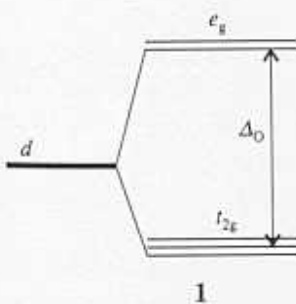
Tabela 17.2* Charakterystyczne parametry absorbpcji niektórych grup i cząsteczek

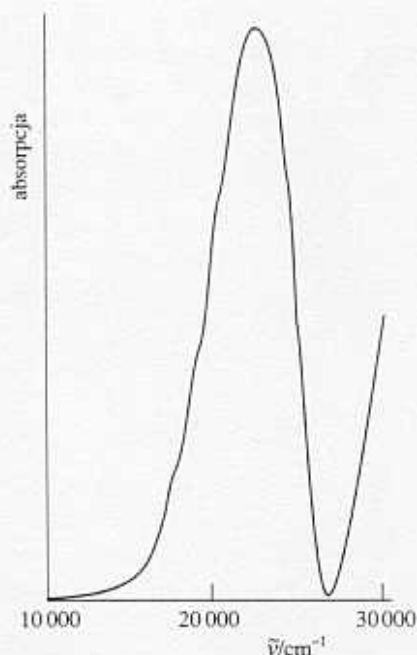
Grupa	$\tilde{\nu}_{\text{maks}}/\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{maks}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{maks}}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
$\text{C}=\text{O}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	61 000	163	15 000
	57 300	174	5500
$\text{C}=\text{O}$ ($n \rightarrow \pi^*$)	37–35 000	270–290	10–20
H_2O ($n \rightarrow \pi^*$)	60 000	167	7000

*Więcej danych zamieszczono w dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

a) Przejścia d–d

W swobodnym atomie wszystkie pięć orbitali d danej powłoki jest zdegenerowanych. W kompleksach metali bloku d , w których bezpośrednie otoczenie atomu metalu nie ma już symetrii sferycznej, nie wszystkie orbitale d są zdegenerowane i możliwe jest przejście elektronu pomiędzy nimi w wyniku absorbpcji energii. W kompleksie oktaedrycznym, jak np. $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, pięć orbitali d atomu centralnego ulega rozszczepieniu na dwa podzbiory (1); zbiór trójrotnie zdegenerowany, oznaczony jako t_{2g} oraz zbiór zdegenerowany dwukrotnie, oznaczony jako e_g . Energia trzech orbitali t_{2g} jest niższa od energii orbitali e_g ; różnica energii między nimi nazywana jest **parametrem rozszczepienia w polu ligandów** i oznaczana jako Δ_O (indeks O oznacza symetrię oktaedryczną). Również w kompleksie o symetrii tetraedrycznej orbitale d





17.6 Absorpcyjne widmo elektronowe $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ w roztworze wodnym

ulegają rozszczepieniu na dwa podzbiory, lecz w tym przypadku energia orbitali e jest niższa od energii orbitali t , a różnicę ich energii oznacza się jako Δ_T . W żadnym z obydwu tych przypadków rozszczepienie poziomów nie jest duże, więc przejścia pomiędzy orbitalami obydwu typów, mimo iż są to przejścia elektronowe, zachodzą w zakresie widzialnym. Przejścia te są odpowiedzialne za występowanie barw tak charakterystycznych dla kompleksów metali bloku d . Na przykład widmo $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ w obszarze bliskim $20\,000\text{ cm}^{-1}$ (500 nm) (rys. 17.6) można przypisać promocii pojedynczego elektronu z orbitalu t_{2g} na orbital e_g . Liczba falowa odpowiadająca temu przejściu wskazuje, że dla tego kompleksu $\Delta_O \approx 20\,000\text{ cm}^{-1}$, co odpowiada ok. 2.5 eV .

b) Przejścia wibronowe

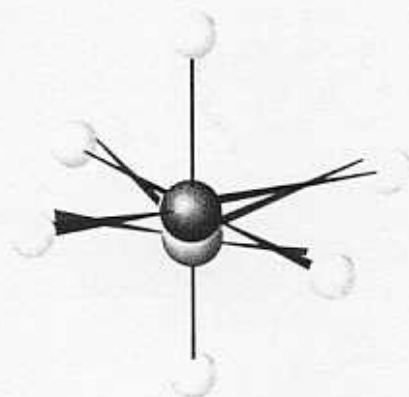
Głównym problemem napotykanym przy interpretacji widm kompleksów oktaedrycznych w zakresie widzialnym jest fakt, że przejścia $d-d$ są w takich kompleksach zabronione. **Reguła wyboru Laporte'a**, dotycząca kompleksów centrosymetrycznych (tzn. mających środek symetrii) oraz atomów stwierdza, że:

Jedynymi dozwolonymi przejściami są przejścia, którym towarzyszy zmiana parzystości.

Oznacza to, że dozwolone są przejścia $u \rightarrow g$ oraz $g \rightarrow u$, natomiast przejścia $u \rightarrow u$ oraz $g \rightarrow g$ są wzbronione.

Uzasadnienie 17.2

Dipolowy moment przejścia, dany równaniem (16.19), jest różny od zera, jeśli funkcja podcałkowa pozostaje nie zmieniona pod działaniem wszystkich operacji symetrii danej cząsteczki. Zatem w kompleksach centrosymetrycznych funkcja ta musi być parzysta (g) (w grupie O_h musi mieć ona symetrię A_{1g} , lecz dla naszych rozważań istotna jest tylko parzystość g). Trzy składowe operatora momentu dipolowego transformują się jak x , y i z i są nieparzyste (u). Zatem dla przejścia $d-d$ (przejścia $g \rightarrow g$) wypadkowa parzystość momentu przejścia jest równa $g \cdot u \cdot g = u$, więc moment przejścia musi być równy zero. Podobnie, wypadkowa parzystość dla przejścia $u \rightarrow u$ jest równa $u \cdot u \cdot u = u$, zatem i w tym przypadku moment przejścia jest równy zero. Wynika z tego, że przejścia zachodzące bez zmiany parzystości są zabronione.

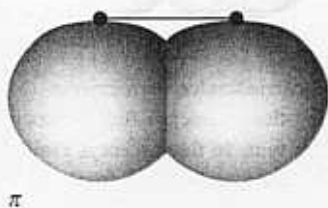
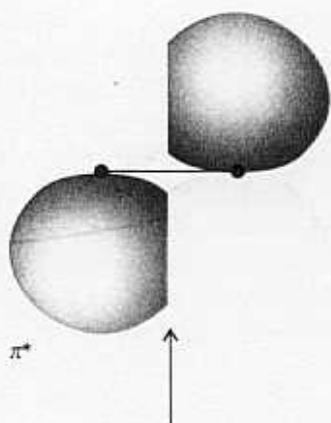


17.7 Przejście $d-d$ jest wzbronione ze względu na parzystość, ponieważ odpowiada ono przejściu $g-g$. Drganie cząsteczki może jednakże złamać jej centrosymetryczność i wtedy nie stosuje się do niej klasyfikacja g i u . Wylimitowanie środka symetrii powoduje pojawienie się przejść dozwolonych wibronowo

Wzbronione przejście $g \rightarrow g$ może stać się dozwolone, gdy w wyniku jakiegoś drgania asymetrycznego (np. takiego, jak przedstawione na rys. 17.7) zostanie wylimitowany środek symetrii. W nieobecności środka symetrii przejścia $d-d$ nie są już wzbronione przez parzystość i przejścia $e_g \leftarrow t_{2g}$ stają się słabo dozwolone. Przejście, które zyskuje swą intensywność wskutek drgania asymetrycznego w cząsteczce, nazywane jest **przejściem wibronowym**.

c) Przejścia z przeniesieniem ładunku (*charge-transfer*)

Kompleksy mogą absorbować promieniowanie w wyniku przejścia elektronu z ligandu na orbital d atomu centralnego lub w kierunku przeciwnym. Podczas takiego **przejścia**



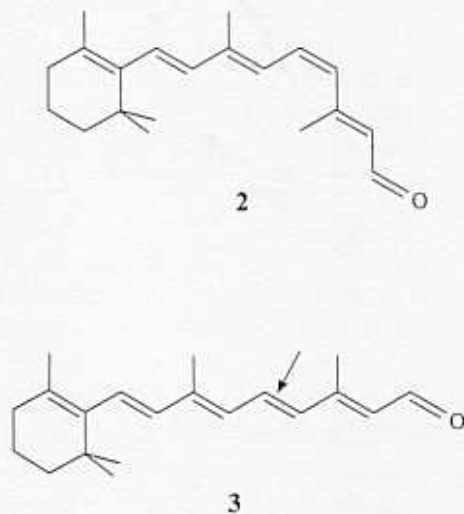
17.8 Wiązanie podwójne C=C działa jak chromofor. Jednym z ważniejszych przejść w jego obrębie jest zilustrowane na rysunku przejście $\pi^* \leftarrow \pi$, w trakcie którego elektron jest wzbudzany z orbitalu π na odpowiedni orbital antywiązący

z przeniesieniem ładunku (przejścia *charge-transfer*) elektron przemieszcza się na znaczną odległość, co oznacza, że dipolowy moment przejścia może przyjmować duże wartości, a zatem absorpcja związana z takim przejściem jest odpowiednio wysoka. Taki rodzaj aktywności chromoforowej wykazuje np. jon nadmanganianowy MnO_4^- , co tłumaczy jego intensywną fioletową barwę (będącą wynikiem absorpcji w zakresie 420–700 nm). W anionie tym elektrony przemieszczają się z orbitalu przypisanego w większej części atomowi ligandu O na orbital przypisany w większości atomowi Mn. Jest to zatem przykład przejścia z przeniesieniem ładunku ligand–metal. Przeniesienie elektronu w kierunku przeciwnym jest również możliwe; mówimy wówczas o przejściu z przeniesieniem ładunku metal–ligand. Przykładem takiego przejścia jest przeniesienie elektronu z orbitalu *d* na antywiązący orbital π aromatycznego ligandu. Wynikający stąd stan wzbudzony może mieć długi czas życia, jeżeli elektron zostaje znacznie zdelokalizowany w obrębie kilku pierścieni aromatycznych; stany takie mogą uczestniczyć w indukowanych fotochemicznie reakcjach redoks.

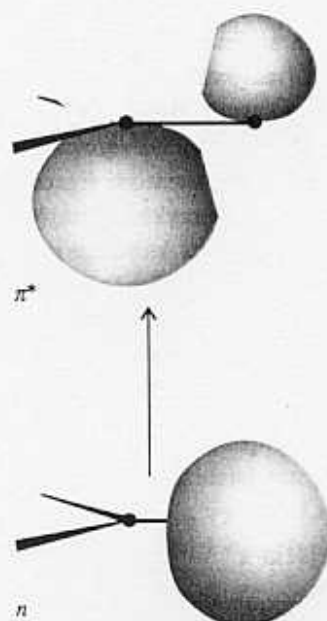
d) Przejścia $\pi^* \leftarrow \pi$ oraz $\pi^* \leftarrow n$

Absorpcja promieniowania przez wiązanie podwójne C=C powoduje wzbudzenie elektronu π na orbital antywiązący π^* (rys. 17.8). Aktywność chromoforu jest więc w tym przypadku związana z przejściem $\pi^* \leftarrow \pi$ (co czyta się „przejście pi, pi z gwiazdką”). Energia tego przejścia wynosi ok. 7 eV w przypadku nie sprzężonego wiązania podwójnego, co odpowiada absorpcji promieniowania przy 180 nm (zakres nadfioletu). Jeśli wiązanie podwójne jest częścią układu sprzężonego, energie orbitali molekularnych są bardziej zbliżone i przejście $\pi^* \leftarrow \pi$ przesuwają się w stronę dłuższych fal, a dla odpowiednio długich układów sprzężonych nawet do zakresu widzialnego.

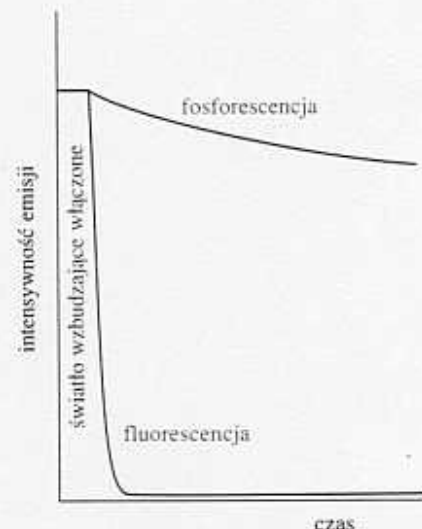
Ważny przypadek przejścia $\pi^* \leftarrow \pi$ związany jest z fotochemicznym mechanizmem widzenia. Siatkówka oka zawiera „purpurę wzrokową”, która jest białkiem związanym z 11-*cis*-retinalem (2). 11-*cis*-retinal działa jak chromofor i jest pierwotnym receptorem fotonów wpadających do oka. Roztwór 11-*cis*-retinalu absorbuje przy ok. 380 nm, ale po związaniu z białkiem (połączenie takie może być związane z eliminacją końcowej grupy karbonylowej) maksimum jego absorpcji przesuwają się do ok. 500 nm, a „ogon” absorpcji ciągnie się aż do zakresu światła niebieskiego. Sprzężone wiązania podwójne są odpowiedzialne za zdolność cząsteczki absorpcji promieniowania w całym zakresie widzialnym, ale spełniają one również inną ważną funkcję. We wzbudzonym stanie elektronowym łańcuch sprzężonych wiązań podwójnych może ulegać izomeryzacji polegającej na przekręceniu jednej części łańcucha wokół wzbudzonego wiązania C=C i utworzeniu 11-*trans*-retinalu (3). Wydaje się zatem, że pierwotnym etapem procesu widzenia jest absorpcja fotonu z następującą po niej izomeryzacją; rozwinięcie cząsteczki wyzwala impuls nerwowy, który jest przesyłany do mózgu.



Przejście odpowiedzialne za absorpcję związków karbonylowych można przypisać wolnej parze elektronowej na atomie tlenu. Odpowiednikiem „wolnej pary elektronowej” Lewisa jest w teorii orbitali molekularnych para elektronów znajdująca się na orbitalu, który w przeważającej części jest przypisany jednemu z atomów i nie uczestniczy znacząco w tworzeniu wiązania. Jeden z takich elektronów może zostać wzbudzony na nieobsadzony orbital π^* grupy karbonylowej (rys. 17.9); jest to przejście $\pi^* \leftarrow n$ (przejście „n, pi z gwiazdką”). Typowe wartości absorbowanych energii wynoszą ok. 4 eV (290 nm). Ponieważ przejścia $\pi^* \leftarrow n$ są wzbronione ze względu na symetrię, absorpcja związana z tym przejściem jest słaba.



17.9 Grupa karbonylowa (CO) działa jak chromofor przede wszystkim z powodu wzbudzenia elektronu niewiążącej wolnej pary elektronowej na atomie O na antywiążący orbital π^* cząsteczki CO



17.10 Doświadczalne rozróżnienie pomiędzy fluorescencją i fosforescencją polega na tym, że fluorescencja zanika natychmiast po wyłączeniu źródła światła wzbudzającego, natomiast fosforescencja trwa nadal, a jej intensywność zanika stosunkowo powoli

Losy stanów wzbudzonych elektronowo

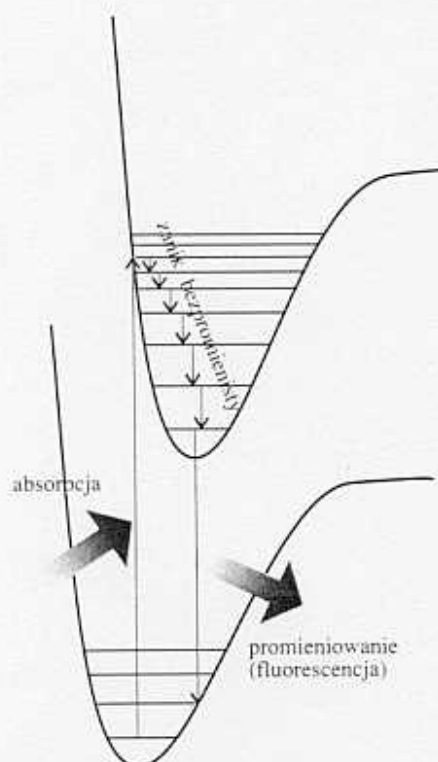
Proces, w wyniku którego cząsteczka oddaje energię wzbudzenia w postaci fotonu, nazywany jest **zanikiem promienistym**. Częściej jednak zachodzi proces zwany **zanikiem bezpromienistym**, podczas którego nadmiar energii jest przenoszony do otaczających cząsteczek i zamieniany na energię oscylacji, rotacji bądź translacji. W wyniku tej termicznej dezaktywacji następuje zamiana energii wzbudzenia w energię ruchów termicznych otoczenia (czyli w „ciepło”). Wzbudzona cząsteczka może również wziąć udział w reakcji chemicznej, co jest przedmiotem dyskusji w części 3.

17.3 Fluorescencja i fosforescencja

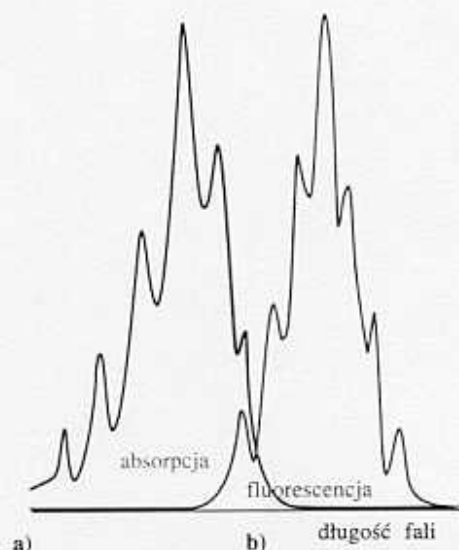
Promieniowanie emitowane spontanicznie w procesie **fluorescencji** zanika natychmiast po wyłączeniu promieniowania wzbudzającego (rys. 17.10). W procesie **fosforescencji**, emisja spontaniczna może utrzymywać się przez długi czas (nawet kilka godzin, zwykle jednak kilka sekund lub ułamki sekund). Różnica ta sugeruje, że w procesie fluorescencji dochodzi do natychmiastowego przekształcenia promieniowania zaabsorbowanego w energię emitowaną, natomiast w procesie fosforescencji energia wzbudzenia jest kumulowana w swego rodzaju zbiorniku, z którego następnie powoli „wycieka”.

a) Fluorescencja

Rysunek 17.11 przedstawia sekwencję procesów prowadzących do fluorescencji. W wyniku początkowej absorpcji promieniowania cząsteczka przechodzi do wzbudzonego stanu.



17.11 Sekwencja procesów prowadzących do fluorescencji. Po zajęciu absorpcji wyższe stany oscylacyjne zanikają bezpromieniście, oddając energię do otoczenia. Następujące potem przejście promieniste zachodzi z podstawowego stanu oscylacyjnego wyższego stanu elektronowego

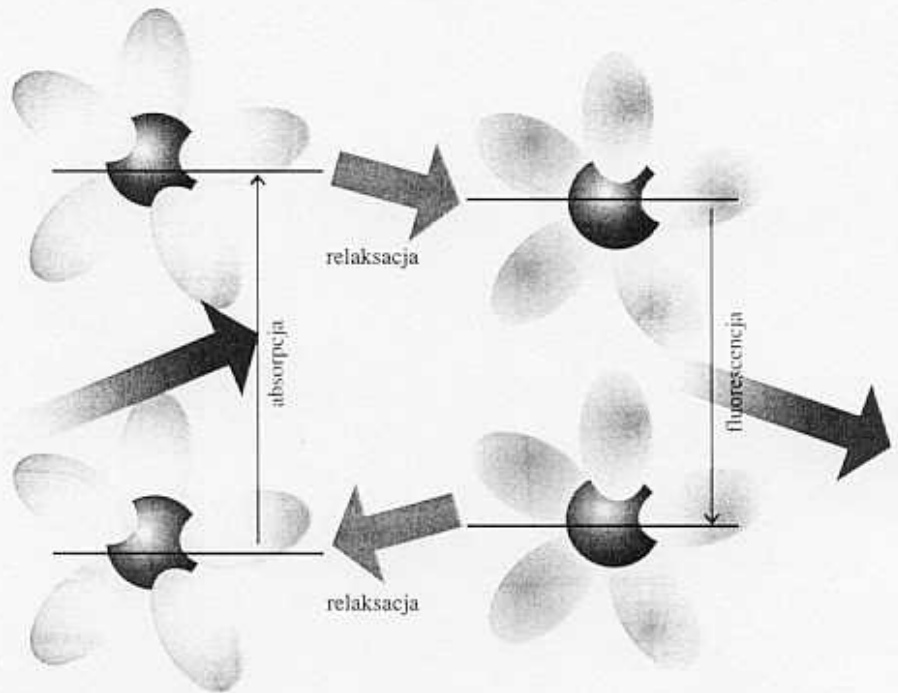


17.12 Widmo absorpcyjne (a) wykazuje strukturę oscylacyjną charakteryzującą stan wzbudzony. Widmo fluorescencji (b) wykazuje strukturę charakteryzującą stan podstawowy; widmo to jest przesunięte w stronę niższych częstości (lecz przejścia 0-0 pokrywają się) i przypomina zwierciadlane odbicie widma absorpcyjnego

dzzonego stanu elektronowego i gdybyśmy zarejestrowali jej widmo absorpcyjne, wyglądałoby ono jak przedstawione na rys. 17.12a. Wzbudzona cząsteczka zderza się z otaczającymi ją cząsteczkami i w miarę oddawania energii w sposób bezpromienisty schodzi „po drabinie” poziomów oscylacyjnych, aż do najniższego poziomu oscylacyjnego wzbudzonego stanu elektronowego. Cząsteczki otoczenia mogą być jednakże niezdolne do przyjęcia większej różnicy energii, która pozwoliłaby cząsteczce wzbudzonej powrócić do jej stanu podstawowego. Dlatego też może ona przetrwać w stanie wzbudzonym wystarczająco długo, aby zaszedł w niej proces emisji spontanicznej, w wyniku którego wyemitowany zostaje pozostały nadmiar energii. Przejście do niższego stanu elektronowego jest przejściem pionowym (zgodnie z zasadą Francka-Condona), zatem widmo fluorescencji ma strukturę oscylacyjną, która charakteryzuje niższy stan elektronowy (rys. 17.12b).

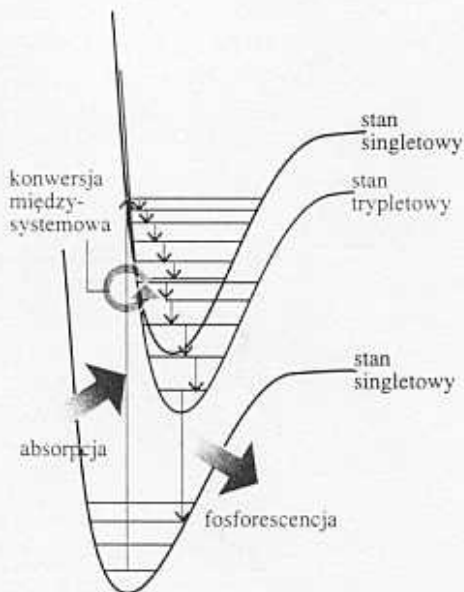
Można oczekiwać, że przejścia 0-0 w widmie absorpcyjnym i w widmie fluorescencji, o ile są widoczne, powinny się na siebie idealnie nakładać. Na widmo absorpcyjne składają się przejścia 0-0, 1-0, 2-0 itd., zatem kolejne maksima występują przy coraz wyższych liczbach falowych, a ich intensywności określa zasada Francka-Condona. Widmo fluorescencji powstaje w wyniku przejść 0-0, 0-1, 0-2 itd., „w dół”, więc kolejne maksima pojawiają się przy coraz niższych liczbach falowych. Pasma przejścia 0-0 dla absorpcji i fluorescencji nie zawsze dokładnie się pokrywają, ponieważ rozpuszczalnik może inaczej oddziaływać z cząsteczką substancji rozpuszczonej w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym (np. może się zmienić spo-

17.13 Rozpuszczalnik może spowodować przesunięcie widma fluorescencji w stosunku do widma absorpcji. Z lewej strony rysunku widać, że absorpcja zachodzi przy takim ustawieniu cząsteczek rozpuszczalnika (elipsy), które jest charakterystyczne dla cząsteczki (kula) w stanie podstawowym. Zanim jednak nastąpi fluorescencja, cząsteczki rozpuszczalnika zrelaksują do nowej konfiguracji, która jest zachowana podczas przejścia promienistego



sób oddziaływania poprzez wiązania wodorowe). Ponieważ cząsteczki rozpuszczalnika nie zdążą się przereorientować w trakcie przejścia, proces absorpcji zachodzi w środowisku charakterystycznym dla solwatowanego stanu podstawowego; fluorescencja jednakże zachodzi w otoczeniu charakterystycznym dla solwatowanego stanu wzbudzonego (rys. 17.13).

Pasma fluorescencji występują przy częstościach niższych od częstości promieniowania wzbudzającego, ponieważ przejście emisyjne zachodzi po przekazaniu części energii oscylacyjnej do otoczenia. Żywe zielone i pomarańczowe kolory barwników fluorescencyjnych stanowią spory problem na co dzień przejaw tego efektu: barwniki te absorbują promieniowanie z zakresu nadfioletu i światła niebieskiego, natomiast fluorują w zakresie widzialnym. Omówiony powyżej mechanizm sugeruje, iż intensywność fluorescencji powinna zależeć od zdolności cząsteczek rozpuszczalnika do przyjęcia kwantów energii oscylacyjnej i elektronowej. Istotnie, okazuje się, że rozpuszczalnik, którego cząsteczki charakteryzują się dużymi odstępami między poziomami energii oscylacyjnej (jak np. woda), może w niektórych przypadkach przyjmować duże kwanty energii elektronowej, a zatem wygaszać fluorescencję.



17.14 Sekwencja procesów prowadzących do fosforescencji. Ważnym etapem jest konwersja międzysystemowa; przejścia ze stanu singletowego do trypletowego jest spowodowane sprzężeniem spinowo-orbitalnym. Stan trypletowy działa jak wolno promieniujący magazyn energii, ponieważ powrót do stanu podstawowego jest wzbroniony przez spinową regułę wyboru

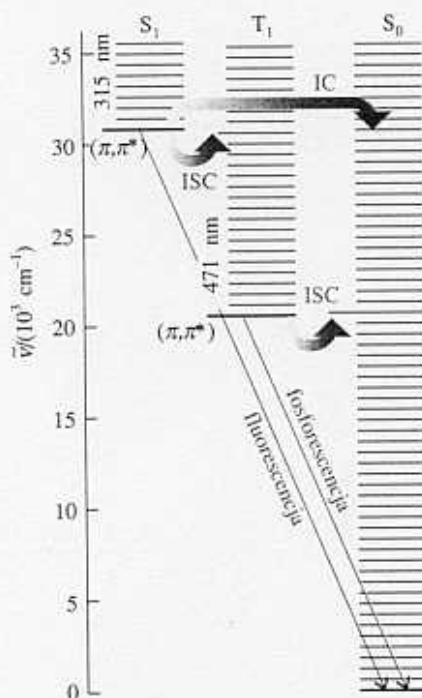
b) Fosforescencja

Na rysunku 17.14 przedstawiono sekwencję zdarzeń prowadzącą do fosforescencji cząsteczki, której stan podstawowy jest stanem singletowym. Pierwsze etapy są takie same jak we fluorescencji, jednak w tym przypadku decydującą rolę odgrywa obecność stanu trypletowego.¹ Cząsteczka we wzbudzonym stanie singletowym i trypletowym ma taką samą geometrię w punkcie przecięcia krzywych energii potencjalnej opisujących te stany. Jeżeli istnieje mechanizm pozwalający na reorientację spinu elektronu (czyli na uzyskanie zmiany ustawienia $\uparrow\downarrow$ na $\uparrow\uparrow$), to cząsteczka może, w wyniku procesu zwanego **konwersją międzysystemową (interkombinacyjną)**, przejść do stanu trypletowego. Przy okazji omawiania widm atomowych (p. 13.9d) zobaczyliśmy, że

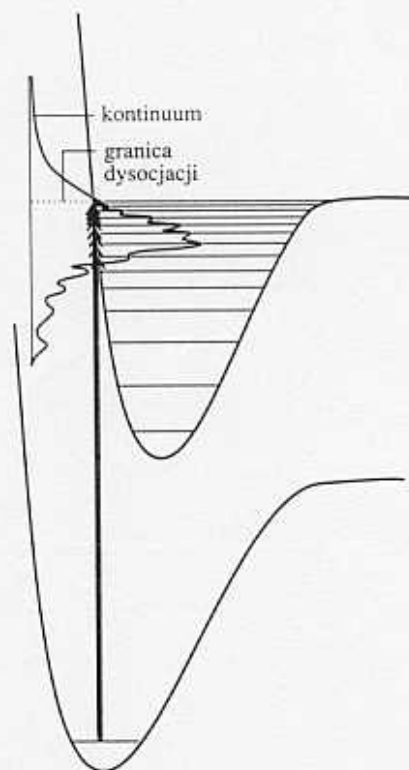
¹Po raz pierwszy spotkaliśmy się ze stanami trypletowymi w p. 13.7: są to stany, w których obecne są dwa elektrony o spinach równoległych.

przejścia singlet–tryplet mogą zachodzić w obecności sprzężenia spinowo–orbitalnego i ta sama reguła jest słuszna w przypadku cząsteczek. Możemy zatem oczekiwać znaczącego udziału konwersji międzysystemowej w przypadku cząsteczek zawierających umiarkowanie ciężki atom (np. S), gdyż wtedy sprzężenie spinowo–orbitalne jest duże.

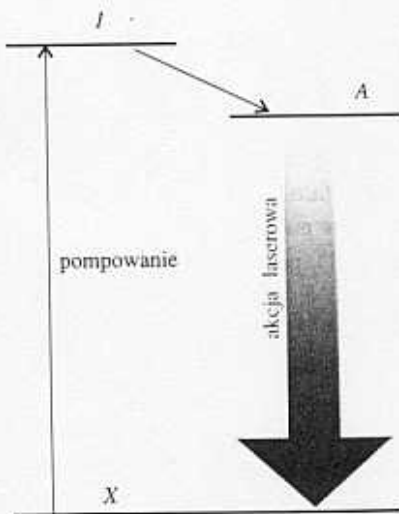
Po przejściu do stanu trypletowego cząsteczka w dalszym ciągu przekazuje energię do otoczenia i schodzi „po drabinie” poziomów oscylacyjnych trypletowego stanu elektronowego. Jednakże po osiągnięciu najniższego poziomu oscylacyjnego cząsteczka znajduje się w pułapce, gdyż stan trypletowy ma niższą energię od odpowiadającego mu stanu singletowego (przypomnijmy sobie regułę Hunda, p. 13.7). Rozpuszczalnik nie może przejąć ostatniego, dużego kwantu energii wzbudzenia elektronowego; cząsteczka nie może również wypromieniować energii, ponieważ powrót do stanu podstawowego jest zabroniony przez zakaz spinowy. Przejście promieniste nie jest jednakże całkowicie wzbronione, ponieważ sprzężenie spinowo–orbitalne, odpowiedzialne za konwersję międzysystemową, łamie tę regułę wyboru. Cząsteczki mogą zatem emitować słabe promieniowanie i emisja ta może zachodzić długo po utworzeniu początkowego stanu wzbudzonego.



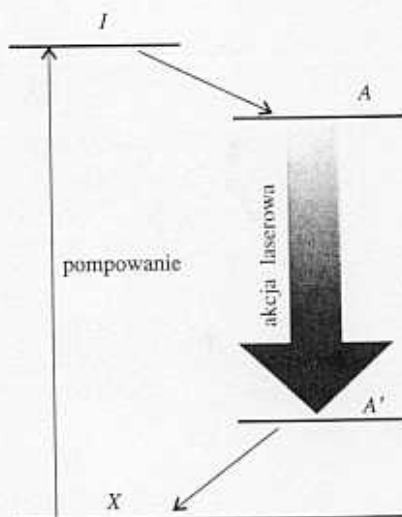
17.15 Diagram Jabłońskiego (w tym przypadku dla naftalenu) stanowi uproszczony obraz względnego rozmieszczenia poziomów energii elektronowej cząsteczki. Poziomy oscylacyjne danego stanu elektronowego leżą jeden nad drugim, ale względne rozmieszczenie kolumn w poziomie nie jest związane z odległością międzyjądrową w poszczególnych stanach. Pionowe usytuowanie oscylacyjnych stanów podstawowych każdego stanu elektronowego jest prawidłowe, ale pozostałe stany oscylacyjne zostały ukazane tylko schematycznie (IC: konwersja wewnętrzna; ISC: konwersja międzysystemowa)



17.16 Gdy zajdzie absorpcja do stanów nie związanych wyższego stanu elektronowego, wówczas cząsteczka dysocjuje i jej absorpcja ma postać kontinuum. Poniżej granicy dysocjacji widmo elektronowe wykazuje normalną strukturę oscylacyjną



17.18 Przejścia zachodzące w jednym z typów lasera trójpoziomowego. Impuls pompujący zwiększa obsadzenie stanu pośredniego I , który z kolei obsadza stan laserujący A . Przejście laserowe jest emisją wymuszoną $A \rightarrow X$



17.19 Przejścia zachodzące w laserze czteropoziomowym. Ponieważ przejście laserowe kończy się na stanie wzbudzonym (A'), łatwiej można uzyskać inwersję obsadzeń między poziomami A i A'

w chemii. Teoria laserów jest zagadnieniem z pogranicza chemii i fizyki. Ich działanie opiera się zasadach optyki i, w niektórych przypadkach, na procesach zachodzących w ciele stałym. Skupimy się bardziej na chemicznym aspekcie działania laserów, w szczególności na materiałach, z których są one wykonane, oraz na procesach, które w nich zachodzą.

17.5 Ogólne zasady akcji laserowej

Słowo laser jest akronimem określenia w języku angielskim *light amplification by stimulated emission of radiation* (wzmacnianie światła przez wymuszoną emisję promieniowania). Podczas emisji wymuszonej promieniowanie pobudza stan wzbudzony do emisji fotonu o takiej samej częstotliwości; im więcej fotonów jest obecnych, tym większe jest prawdopodobieństwo emisji. Zasadniczą cechą akcji laserowej jest dodatnie sprzężenie zwrotne: im więcej fotonów o odpowiedniej częstotliwości pada na próbkę, tym więcej fotonów o tej samej częstotliwości jest generowanych.

a) Inwersja obsadzeń

Jednym z warunków koniecznych do wystąpienia akcji laserowej jest obecność **metastabilnego stanu wzbudzonego**, czyli stanu, którego czas życia jest wystarczająco długi, aby mogła z niego nastąpić emisja wymuszona. Innym koniecznym warunkiem jest większe obsadzenie stanu metastabilnego niż stanu o niższej energii, na którym kończy się przejście, ponieważ tylko wtedy wystąpi efektywna emisja promieniowania. W stanie równowagi termicznej występuje odwrotna sytuacja, zachodzi zatem konieczność uzyskania **inwersji obsadzeń**, czyli takiej sytuacji, w której więcej cząsteczek znajduje się w stanie wyższym niż w stanie niższym.

Jeden ze sposobów osiągnięcia inwersji obsadzeń przedstawiono na rys. 17.18. Cząsteczka jest wzbudzana do stanu pośredniego I , z którego następnie przechodzi do niżej położonego stanu A w wyniku utraty energii w sposób bezpromienisty; przejście laserowe jest powrotem ze stanu A do stanu podstawowego X . Ponieważ w całym procesie uczestniczą ogólnie trzy poziomy energetyczne, lasery oparte na takim układzie nazywane są **laserami trójpoziomowymi**. W praktyce stan I składa się z wielu poziomów i z każdego z nich może nastąpić przejście do wyższego stanu przejścia laserowego. Przejście $I \leftarrow X$ jest indukowane silnym błyskiem światła w procesie zwanym **pompowaniem**. Pompowanie uzyskuje się często również w wyniku wyładowania elektrycznego w ksenonie lub za pomocą światła innego lasera. Przejście od stanu I do A powinno być szybkie, zaś przejście związane z akcją laserową, od A do X , powinno zachodzić stosunkowo powoli.

Wadą laserów trójpoziomowych jest to, że trudno jest w nich osiągnąć inwersję obsadzeń, ponieważ wymaga to wzbudzenia bardzo wielu cząsteczek ze stanu podstawowego w procesie pompowania. Układ stosowany w **laserach czteropoziomowych** upraszcza to zadanie poprzez fakt, że stan końcowy przejścia laserowego, A' , jest różny od stanu podstawowego (rys. 17.19). Ponieważ stan A' jest początkowo nieobsadzony, każde obsadzenie stanu A odpowiada inwersji obsadzeń i możemy oczekiwać wystąpienia akcji laserowej, jeśli tylko stan A jest w wystarczającym stopniu metastabilny. Co więcej, inwersja obsadzeń będzie się utrzymywać, jeśli tylko przejście $A' \rightarrow X$ jest szybkie, gdyż przejścia te będą zmniejszać obsadzenie stanu A' , będące wynikiem akcji laserowej, i utrzymywać ten stan stosunkowo nieobsadzony.

b) Wnęka i charakterystyka modów

Ośrodek laserujący umieszczony jest we wnęce, co daje gwarancję, że tylko niektóre fotony, charakteryzujące się określoną częstotliwością, kierunkiem przemieszczania i stanem polaryzacji, są generowane w dużych ilościach. Wnęka jest to zasadniczo obszar pomiędzy dwoma zwierciadłami, które odbijają światło tam i z powrotem. Układ taki można rozpatrywać jako szczególny przypadek cząstki w pudle, gdzie cząstką jest foton. Podobnie jak w przypadku cząstki w pudle (p. 12.1), podtrzymywane są jedynie te fale, których długości spełniają zależność

$$n \cdot \frac{1}{2}\lambda = L \quad (17.4)$$

w której n jest liczbą całkowitą, a L jest długością wnęki. Oznacza to, że we wnęce może zmieścić się tylko całkowita wielokrotność połowy długości fali; wszystkie pozostałe fale interferują ze sobą w sposób destruktywny. Ponadto, nie wszystkie długości fali podtrzymywane przez wnękę są wzmacniane przez ośrodek laserujący (wiele z nich znajduje się poza zakresem częstości przejść laserowych), tak więc tylko kilka z nich wnosi wkład do promieniowania lasera. Te długości fali nazywane są **modami rezonansowymi** lasera.

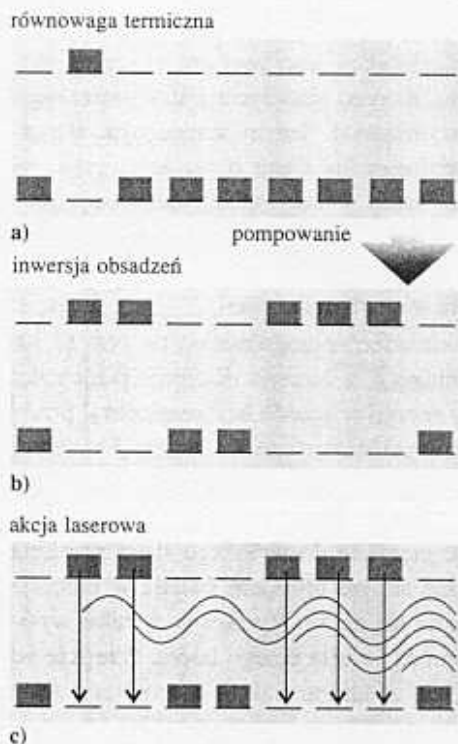
Fotony, których długość fali odpowiada modom rezonansowym wnęki, a ich częstość jest odpowiednia, aby wywołać przejście laserowe, są silnie wzmacniane. Jeden foton może zostać wygenerowany spontanicznie i przemieszczając się w ośrodku, indukuje on emisję następnego fotonu, który z kolei wywołuje emisję wielu innych (rys. 17.20). Szybko narasta kaskada energii i wkrótce wnęka staje się „zbiornikiem” promieniowania o wszystkich tych modach rezonansowych, które może podtrzymywać. Część tego promieniowania można wyprowadzić, jeśli jedno ze zwierciadeł jest półprzepuszczalne.

Mody rezonansowe wnęki mają różne naturalne charakterystyki i można je do pewnego stopnia selekcjonować. Jedynie te fotony, które poruszają się dokładnie równoległe do osi wnęki, ulegają wielokrotnemu odbiciu, tylko one są więc wzmacniane, a wszystkie pozostałe po prostu znikają pochłonięte przez otoczenie. Światło laserowe tworzy zatem wiązkę o bardzo niewielkiej rozbieżności. Światło to można również spolaryzować tak, aby wektor elektryczny był ustawiony w określonej płaszczyźnie (albo był inaczej spolaryzowany), poprzez umieszczenie we wnęce filtra polaryzacyjnego lub wykorzystanie przejść spolaryzowanych w ośrodku stałym.

Promieniowanie laserowe jest **spójne (koherentne)**, co oznacza, że wszystkie fale elektromagnetyczne są w zgodnej fazie. Mówimy o **spójności przestrzennej**, gdy fale są w zgodnej fazie w obrębie poprzecznego przekroju wiązki wychodzącej z wnęki. W przypadku **spójności czasowej** fale pozostają w zgodnej fazie wzdłuż całej wiązki. Tę ostatnią spójność zwykle wyraża się poprzez **długość spójności**, l_c , która jest związana z zakresem długości fal obecnych w wiązce, $\Delta\lambda$, następującą zależnością:

$$l_c = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda} \quad (17.5)$$

Gdyby wiązka była idealnie monochromatyczna, tzn. zawierałaby tylko fale o jednej długości, wówczas $\Delta\lambda$ byłoby równe zero i fale pozostałyby w zgodnej fazie na nieskończenie dużej odległości. Gdy w wiązce obecnych jest wiele fal o różnych długościach, fale „wypadają z rytmu” na małej odległości i długość spójności jest niewielka. Typowa żarówka emituje światło o długości spójności wynoszącej zaledwie 400 nm; laser He-Ne, o $\Delta\lambda \approx 2$ pm, charakteryzuje się długością spójności wynoszącą ok. 10 cm.



17.20 Schemat etapów prowadzących do akcji laserowej. a) Obsadzenie poziomów zgodne z rozkładem Boltzmanna, większość atomów jest w stanie podstawowym. b) Absorpcja promieniowania przez cząsteczki w stanie początkowym prowadzi do inwersji obsadzeń (atomy są pompowane do stanu wzbudzonego). c) Następuje lawinowy wzrost natężenia promieniowania, gdyż każdy wyemitowany foton pobudza inny atom do emisji, i tak dalej. Promieniowanie jest spójne (fazy są zgodne)

c) Przelącznie dobroci Q

Laser może generować promieniowanie tak długo, jak długo utrzymuje się inwersja obsadzeń. Laser może działać w sposób ciągły, jeśli ciepło łatwo ulega rozproszeniu, gdyż wówczas wyższy poziom może zostać powtórnie obsadzony w wyniku pompowania. O tym, czy ciągle pompowanie jest możliwe do zrealizowania, decydują względy praktyczne, jak zobaczymy to, omawiając poszczególne lasery. W przypadku gdy przegrzewanie się układu stanowi problem, laser może działać tylko impulsowo, generując impulsy o czasie trwania rzędu mikrosekund lub milisekund, tak aby ośrodek miał możliwość ochłodzić się lub aby zmniejszyło się obsadzenie niższego stanu. Czasem, zamiast promieniowania ciągłego, pożądane jest uzyskanie krótkich impulsów promieniowania o dużej mocy skoncentrowanej w pojedynczym impulsie. Jednym ze sposobów uzyskania impulsów jest **przelączenie dobroci Q** , które modyfikuje rezonansową charakterystykę wnęki laserowej.²

Przykład 17.2 Ustalenie zależności pomiędzy mocą i energią lasera

Laser generuje impulsy o energii 0,10 J i o czasie trwania 3,0 ns. Jaka jest średnia moc wyjściowa impulsu?

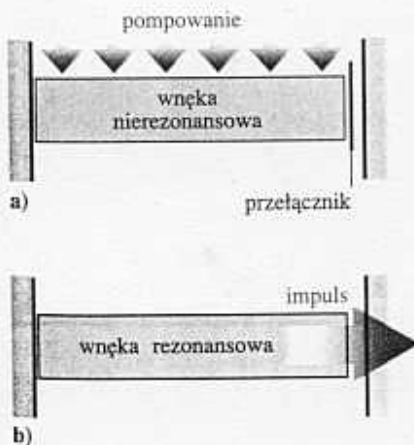
Metoda Moc wyjściowa, P , jest energią uwalnianą w jednostce czasu. Wyraża się ją w watach ($1W = 1 J \cdot s^{-1}$). Aby obliczyć moc, należy zatem podzielić wielkość wyprodukowanej energii przez czas potrzebny do wygenerowania impulsu.

Odpowiedź Z danych uzyskujemy

$$P = \frac{0,10 \text{ J}}{3,0 \cdot 10^{-9} \text{ s}} = 3,3 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$$

Oznacza to, że impulsy mają moc 33 MW.

Komentarz Powyższa odpowiedź daje wartość średniej mocy; moc szczytowa będzie większa, jeśli impuls nie jest prostokątny.



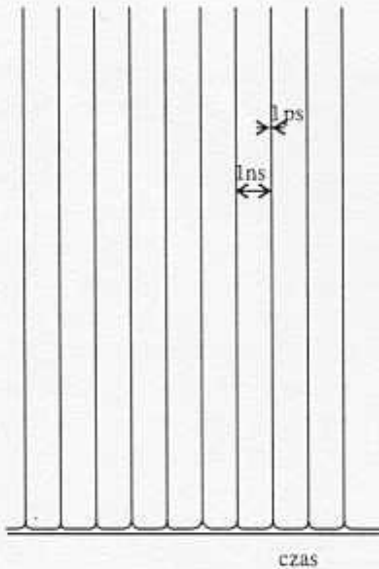
17.21 Zasada przelączenia dobroci Q . Stan wzbudzony jest obsadzany w czasie, gdy wnęka nie jest rezonansowa. Następnie dobroć wnęki jest nagle przywracana i emisja wymuszona pojawia się w postaci gigantycznego impulsu

Zadanie 17.2 Oblicz średnią moc wyjściową lasera, który może generować impulsy o energii 2,0 J w czasie 1,0 ns.

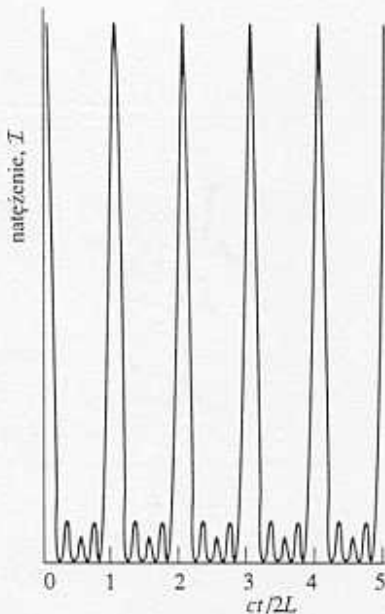
[2,0 GW]

Celem przelączenia dobroci Q jest uzyskanie znacznej inwersji obsadzeń w nieobecności wnęki rezonansowej, a następnie włączenie ośrodka z inwersją obsadzeń do wnęki o dużej dobroci, w wyniku czego otrzymuje się nagły impuls promieniowania. Przelączenie można zrealizować poprzez pogorszenie w pewien sposób rezonansowej charakterystyki wnęki podczas trwania impulsu pompującego, a następnie nagle jej poprawienie (rys. 17.21). Jedną z metod jest zastosowanie **barwnika nasycającego się**, czyli barwnika, który traci zdolność absorpcji, gdy wiele z jego cząsteczek ulegnie wzbudzeniu przez silne promieniowanie. Wtedy staje się on nagle przezroczysty i wnęka staje się rezonansowa. W praktyce, przelączenie dobroci Q może produkować impulsy o czasie trwania ok. 10 ns.

²Nazwa pochodzi od współczynnika dobroci Q , który jest miarą jakości wnęki rezonansowej w inżynierii mikrofalowej.



17.22 Promieniowanie uzyskane z lasera z synchronizacją modów składa się ze strumienia bardzo wąskich impulsów, rozmieszczonych w odstępach równych czasowi, jaki jest potrzebny, aby światło przeszło przez wnękę tam i z powrotem



17.23 Funkcja wyprowadzona w uzasadnieniu 17.3 ukazuje bardziej szczegółowo strukturę impulsów generowanych w laserze z synchronizacją modów

d) Synchronizacja modów

Techniką **synchronizacji modów** można wygenerować impulsy o czasie trwania rzędu pikosekund lub krótszym. Laser wytwarza promieniowanie o kilku różnych częstotliwościach, zależnie od charakterystyki rezonansowej wnęki, a w szczególności od liczby połówek fali, które mogą zostać uwięzione pomiędzy dwoma zwierciadłami (mody wnęki). Częstotliwości modów rezonansowych różnią się od siebie o wielokrotność $c/2L$ (co można wywnioskować z równania (17.4), podstawiając $\nu = c/\lambda$). Zazwyczaj fazy tych modów są względem siebie przypadkowe. Można je jednak zsynchronizować, a zachodząca wówczas interferencja powoduje powstanie serii ostrych impulsów i energia lasera jest uwalniana w postaci pikosekundowych rozbłysków (rys. 17.22). Ostrość impulsów zależy od szerokości zakresu nakładających się modów; im większy jest ten zakres, tym węższe są impulsy. W laserze o długości wnęki 30 cm odstęp między impulsami będzie równy 2 ns. Przy udziale 1000 modów składowych szerokość impulsów wynosić będzie 4 ps.

Uzasadnienie 17.3

Ogólne wyrażenie (zespolone) opisujące falę o amplitudzie \mathcal{E}_0 i częstotliwości ω ma postać $\mathcal{E}_0 e^{i\omega t}$. Zatem każda fala, która może zostać podtrzymana przez wnękę o długości L , ma postać

$$\mathcal{E}_n(t) = \mathcal{E}_0 e^{2\pi i(\nu + nc/2L)t}$$

gdzie ν jest najniższą częstotliwością. Fala utworzona w wyniku nałożenia się N modów, o $n = 0, 1, \dots, N-1$, jest dana wyrażeniem

$$\mathcal{E}(t) = \sum_n \mathcal{E}_n(t) = \mathcal{E}_0 e^{2\pi i\nu t} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i n \pi c t / L}$$

Powyższa suma jest szeregiem geometrycznym

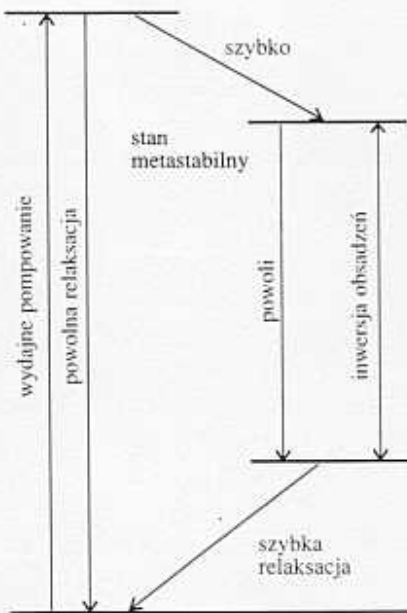
$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i n \pi c t / L} &= 1 + e^{i \pi c t / L} + e^{2i \pi c t / L} + \dots \\ &= \frac{\sin(N \pi c t / 2L)}{\sin(\pi c t / 2L)} \cdot e^{(N-1)i \pi c t / 2L} \end{aligned}$$

Natężenie promieniowania, \mathcal{I} , jest proporcjonalne do kwadratu modu całkowitej amplitudy, zatem

$$\mathcal{I} \propto \mathcal{E}^* \mathcal{E} = \mathcal{E}_0^2 \frac{\sin^2(N \pi c t / 2L)}{\sin^2(\pi c t / 2L)}$$

Funkcję tę przedstawia rys. 17.23. Widzimy, że jest ona serią impulsów, których maksima są oddalone od siebie o $t = 2L/c$, czyli o czas przejścia światła tam i z powrotem przez wnękę, oraz że impulsy te wyostrajają się wraz ze wzrostem N .

Synchronizację modów uzyskuje się przez periodyczne zmiany współczynnika dobroci Q z częstotnością $c/2L$. Modulację taką można sobie wyobrazić jako otwieranie migawki w sposób zsynchronizowany z czasem przelotu fotonów tam i z powrotem wzdłuż wnęki; wzmacniane są zatem tylko te fotony, którym podróż ta zajmuje tyle właśnie czasu. Ten rodzaj modulacji można uzyskać poprzez podłączenie pryzmatu znajdującego się we wnęcie do przetwornika sterowanego źródłem fal radiowych o częstotliwości $c/2L$. Przetwornik wytwarza w pryzmacie oscylacje odpowiadające fali stojącej



17.24 Podsumowanie warunków niezbędnych do uzyskania skutecznej akcji laserowej

i w ten sposób moduluje straty, jakie wprowadza do wnęki. Można również wywołać bierną synchronizację modów za pomocą barwnika nasycającego się. W metodzie tej wykorzystuje się fakt, że **współczynnik wzmocnienia**, czyli wzrost intensywności danej składowej, jest bardzo czuły na wzmocnienie i gdy natężenie promieniowania o określonej częstotliwości zaczyna raz rosnać, częstość ta może szybko zdominować pozostałe. Kiedy we wnęcie znajduje się barwnik nasycający się, w wyniku spontanicznych fluktuacji natężenia — skupiania się fotonów w pęki — może on stać się przezroczysty i przepuszczać grupy fotonów, które wędrując na drugi koniec wnęki są wzmacniane. Natychmiast potem barwnik ponownie absorbuje promieniowanie (jeśli został prawidłowo dobrany), lecz później znów „wybiela się”, gdy tylko powraca silny impuls odbity od zwierciadła znajdującego się na drugim końcu wnęki i wywołuje jego nasycenie. W taki sposób określona grupa fotonów może osiągnąć znaczne natężenie, ponieważ one same stymulują emisję we wnęcie.

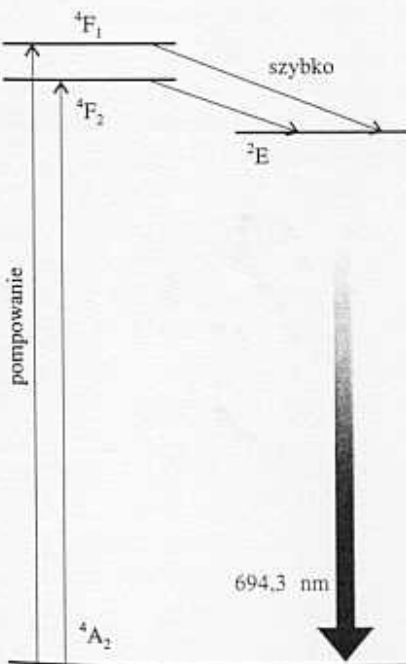
17.6 Lasery stosowane w praktyce

Rysunek 17.24 przedstawia zestawienie warunków, jakie musi spełniać wydajny laser. W praktyce warunki te mogą zostać spełnione przez szereg rozmaitych układów i w obecnym punkcie zapoznamy się z kilkoma powszechnie stosowanymi układami. Dla pełności informacji opisane zostały również lasery, których działanie opiera się na przejściach innych niż przejścia elektronowe.

a) Lasery stałe

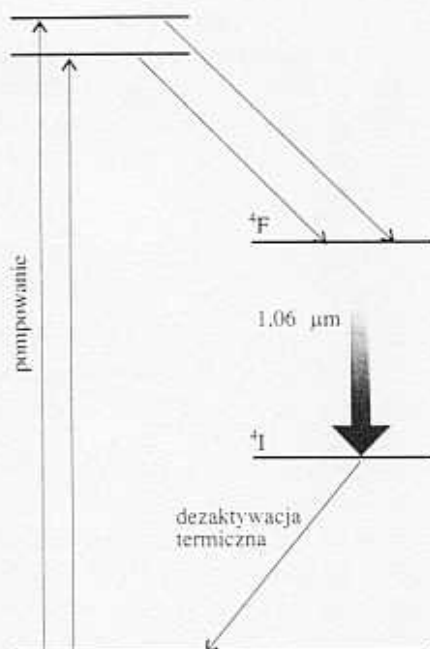
Laser stały jest laserem, w którym ośrodek wzmacniający występuje w postaci pojedynczego kryształu lub szkła. Przykładem może być pierwszy udany laser — laser rubinowy (rys. 17.25), skonstruowany przez Theodora Maimana w 1960 roku. Rubin jest to Al_2O_3 zawierający domieszkę jonów Cr^{3+} .³ Laser rubinowy jest układem trójpoziomowym, a stanem podstawowym, który jest zarazem niższym stanem przejścia laserowego, jest stan ${}^4\text{A}_2$, o trzech niesparowanych spinach na każdym jonie Cr^{3+} . Inwersję obsadzeń uzyskuje się w wyniku pompowania większości jonów Cr^{3+} do stanu wzbudzonego za pomocą silnego błysku światła uzyskanego z innego źródła, a następnie bezpromienistego przejścia do innego stanu wzbudzonego. Błysk pompujący nie musi być monochromatyczny, ponieważ stan wyższy składa się właściwie z kilku poziomów, obejmujących pewne pasmo częstości. Przejście z niższego z tych dwóch stanów wzbudzonych do stanu podstawowego (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$) jest przejściem laserowym, w wyniku którego zostaje wygenerowane promieniowanie czerwone o długości fali 694 nm. Bardzo trudno jest utrzymać w sposób ciągły taką inwersję obsadzeń i w praktyce laser rubinowy działa w sposób impulsowy. Typowe impulsy uzyskane w laserze rubinowym z przełączaniem dobroci Q mogą mieć energię 2 J i czas trwania 10 ns, co odpowiada średniej mocy 0,2 GW.

Przykładem układu czteropoziomowego jest **laser neodymowy** (rys. 17.26). W jednej ze swoich postaci składa się on z jonów Nd^{3+} stanowiących domieszkę w granacie glinowo-ityrowym (YAG, którego dokładny wzór ma postać $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), i z tego powodu znany jest jako laser Nd-YAG. Tańszym ośrodkiem wzmacniającym jest szkło, lecz jest ono słabszym przewodnikiem ciepła niż YAG, co sprawia, że laser musi działać w sposób impulsowy. Laser neodymowy wytwarza kilka długości fali w zakresie podczerwieni, z których najczęściej wykorzystywana jest linia przy 1064 nm. Przejście odpowiadające tej linii zachodzi z dużą wydajnością i laser zdolny jest produkować



17.25 Przejścia zachodzące w laserze rubinowym. Ośrodek wzmacniający, rubin, składa się z Al_2O_3 z domieszką jonów Cr^{3+}

³Normalny, zielony kolor Cr^{3+} zmienia się na czerwony w wyniku odkształcenia lokalnego pola krystalicznego spowodowanego zamianą jonu Al^{3+} na nieznacznie większy jon Cr^{3+} .



17.26 Przejścia zachodzące w laserze neodymowym. Akcja laserowa zachodzi przy przejściu pomiędzy dwoma stanami wzbudzonymi, dzięki czemu można łatwiej niż w laserze rubinowym uzyskać inwersję obsadzeń

pokażną moc. Moc ta jest wystarczająco duża, aby można było stosować wydajne podwajanie częstości. **Podwajanie częstości** jest techniką, która przekształca wiązkę laserową w promieniowanie o dwukrotnie (i ogólniej, wielokrotnie) większej częstości podczas przejścia przez odpowiedni ośrodek przezroczysty. Podwojenie częstości promieniowania lasera Nd-YAG daje zielone światło o długości fali 532 nm.

Przykład 17.3 Wyjaśnienie zjawisk wielofotonowych

Pokaż, że jeśli reakcja substancji na promieniowanie padające o częstości ω jest nieliniowa, to substancja ta może stać się źródłem promieniowania o częstości dwukrotnie większej od częstości promieniowania padającego.

Metoda Promieniowanie o określonej częstości powstaje w wyniku oscylacji dipola elektrycznego z tą właśnie częstością. Wyrazimy zatem indukowany moment dipolowy układu poprzez kolejne potęgi natężenia przyłożonego pola elektrycznego, a następnie potęgi członów harmonicznych (kosinusowych) zapiszemy w postaci sum i różnic funkcji cosinus. Zbadamy, czy suma ta zawiera składnik $\cos 2\omega t$.

Odpowiedź Przyłożone pole elektryczne o natężeniu \mathcal{E} indukuje elektryczny moment dipolowy o wielkości μ i, uwzględniając nieliniowy charakter odpowiedzi układu, możemy napisać

$$\mu = \alpha \mathcal{E} + \beta \mathcal{E}^2 + \dots$$

Jeśli założymy, że przyłożone pole elektryczne można opisać zależnością $\mathcal{E}_0 \cos \omega t$, to człon nieliniowy można rozwinąć następująco:

$$\beta \mathcal{E}^2 = \beta \mathcal{E}_0^2 \cos^2 \omega t = \frac{1}{2} \beta \mathcal{E}_0^2 (1 + \cos 2\omega t)$$

Widzimy, że człon nieliniowy wnosi w udziale dipol indukowany, który oscyluje z częstością 2ω i który może stanowić źródło promieniowania o takiej właśnie częstości.

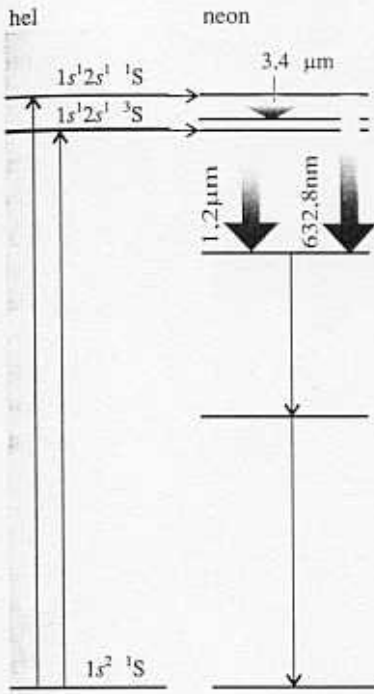
Zadanie 17.3 Pokaż, że jeśli odpowiedź substancji na promieniowanie z dwóch źródeł, jedno o częstości ω_1 , drugie o częstości ω_2 , jest nieliniowa, to substancja ta może generować promieniowanie o częstościach będących sumą i różnicą obydwu tych częstości.

$$[\beta \mathcal{E}_2 \propto \cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t]$$

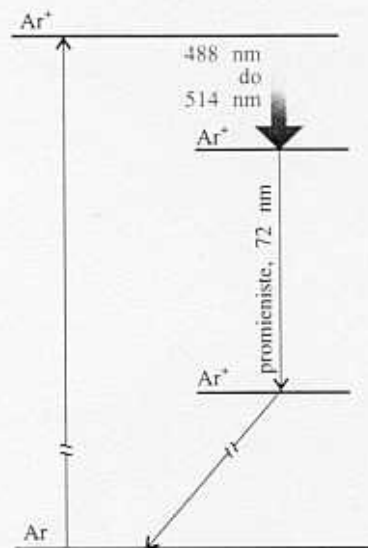
b) Lasery gazowe

Ponieważ lasery gazowe mogą być schładzane w wyniku szybkiego przepływu gazu przez wnękę, można ich używać do generowania dużych mocy. Pompowanie zwykle przeprowadza się za pomocą gazu innego niż gaz odpowiedzialny za emisję laserową.

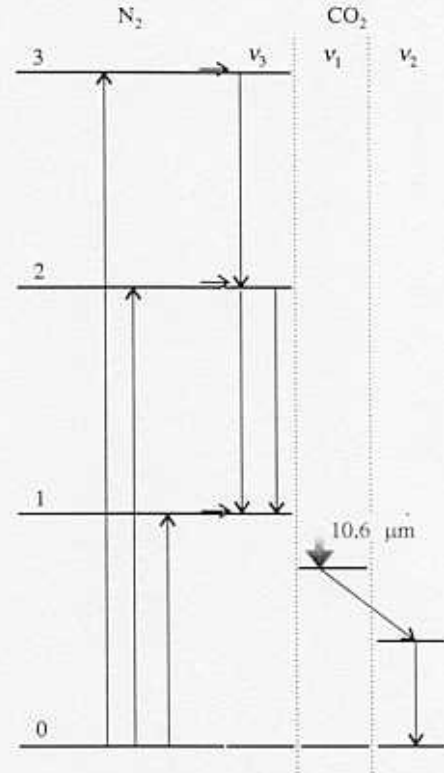
W laserze **helowo-neonowym** ośrodkiem wzmacniającym jest mieszanina helu i neonu w stosunku molowym około 5 : 1 (rys. 17.27). Pierwszym etapem jest wzbudzenie atomu He do metastabilnej konfiguracji $1s^1 2s^1$ w wyniku wyładowań elektrycznych (przejścia spowodowane zderzeniem elektronów z jonami nie są ograniczone elektrycznymi dipolowymi regułami wyboru). Tak się składa, że energia wzbudzenia tego przejścia dokładnie odpowiada energii wzbudzenia neonu i podczas zderzeń atomów He i Ne może nastąpić efektywne przekazanie energii, prowadzące do utworzenia wysoko wzbudzonych, metastabilnych atomów Ne, stany pośrednie zaś pozostają nie



17.27 Przejścia zachodzące w laserze helowo-neonowym. Pompowanie (neonu) opiera się na przypadkowej zbieżności odstępów między poziomami energetycznymi helu i neonu, tak więc podczas zderzeń wzbudzone atomy He mogą przekazywać swoją energię atomom Ne



17.28 Przejścia zachodzące w laserze argonowym



17.29 Przejścia zachodzące w laserze na CO_2 . Również w tym przypadku pompowanie polega na przypadkowej zbieżności odstępów energetycznych; oscylacyjnie wzbudzone cząsteczki N_2 mają nadmiar energii odpowiadający energii wzbudzenia antysymetrycznego drgania rozciągającego CO_2 . Akcja laserowa zachodzi podczas przejścia od $v_3 = 1$ do $v_1 = 1$

obsadzone. Następująca później akcja laserowa generuje promieniowanie o długości fali 633 nm (oprócz innych ok.100 linii).

W **laserze argonowym** (rys. 17.28), który jest przykładem lasera jonowego, znajduje się argon pod ciśnieniem ok.1 tora, w którym zachodzi wyładowanie elektryczne. W jego wyniku tworzą się wzbudzone jony Ar^+ i Ar^{2+} , w których następuje przejście laserowe do niższego stanu. Jony te powracają następnie do stanu podstawowego w wyniku emisji twardego promieniowania nadfioletowego (72 nm), a następnie są zobojętniane przez zestaw elektrod znajdujących się we wnętrzu lasera. Jednym z problemów napotykanym przy projektowaniu takich laserów jest znalezienie materiału, który byłby w stanie wytrzymać to niszczące promieniowanie dodatkowe. Przejście laserowe składa się z wielu linii, ponieważ wzbudzone jony mogą przechodzić do wielu niższych stanów, ale najsilniejsza emisja jonu Ar^+ występuje przy 488 nm (światło niebieskie) i 514 nm (światło zielone); pozostałe przejścia zachodzą w innych obszarach zakresu widzialnego oraz w podczerwieni i w nadfiolecie. **Laser kryptonowy** pracuje na podobnej zasadzie. Jest on mniej wydajny, ale dostarcza promieniowania o szerszym zakresie częstości. Najsilniejsza emisja występuje przy 647 nm (światło czerwone), ale laser ten może również generować linię żółtą. Obydwa te lasery są powszechnie wykorzystywane na pokazach laserowych (do tego celu używa się często równocześnie argonu i kryptonu, znajdujących się w tej samej wnęce), jak również w laboratoriach, jako źródła promieniowania dużej mocy.

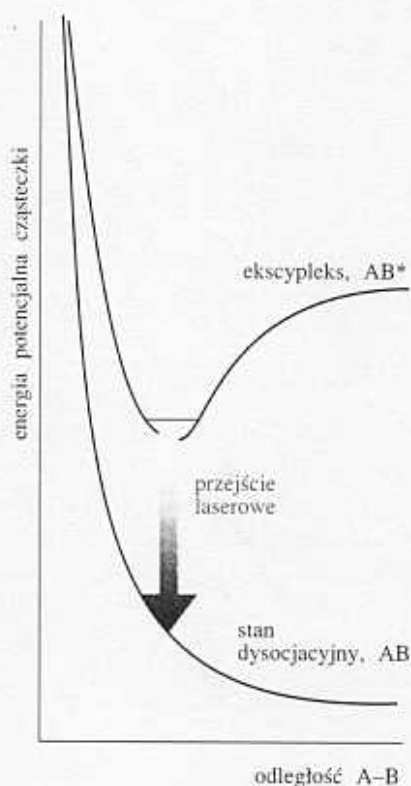
Laser na ditlenku węgla (laser CO_2) działa na nieco innej zasadzie (rys. 17.29), gdyż jego emisja (w podczerwieni, w zakresie od $9,2 \mu\text{m}$ do $10,8 \mu\text{m}$, z najsilniejszą linią przy $10,6 \mu\text{m}$) jest wynikiem przejść oscylacyjnych. Większość gazu pracującego stanowi azot, który zostaje wzbudzony oscylacyjnie w wyniku zderzeń z elektronami i jonami, zachodzących podczas wyładowania elektrycznego. Poziomy oscylacyjne N_2 pokrywają się z układem poziomów energii antysymetrycznego drgania rozciągającego ν_3 (zob. rys. 16.46) cząsteczki CO_2 , która pobiera energię podczas zderzenia. Akcja laserowa następuje przy przejściu z najniższego wzbudzonego poziomu drgania ν_3 do najniższego wzbudzonego poziomu symetrycznego drgania rozciągającego, ν_1 , który nie został obsadzony w wyniku zderzeń. Przejście to jest dozwolone dzięki anharmonicznemu charakterowi energii potencjalnej cząsteczki. Domieszka helu w gazie pomaga przekazać energię tego stanu i utrzymać inwersję obsadzeń.

W **laserze azotowym** wydajność przejścia wymuszonego $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ (w nadfiolecie, przy 337 nm) jest tak duża, że już pojedyncze przejście impulsu promieniowania wystarcza do wygenerowania promieniowania laserowego i zwierciadła nie są konieczne; lasery takie nazywane są **nadpromienistymi**.

c) Lasery chemiczne i ekscypleksowe

Do wytworzenia nierównowagowego, odwróconego rozkładu obsadzeń mogą być również wykorzystane reakcje chemiczne. Na przykład fotoliza Cl_2 w mieszaninie z H_2 prowadzi do utworzenia atomów Cl , które atakują cząsteczki H_2 , tworząc HCl i H . Atomy wodoru z kolei atakują cząsteczki Cl_2 , w wyniku czego powstają oscylacyjnie wzbudzone, „gorące”, cząsteczki HCl . Ponieważ utworzenie nowych cząsteczek HCl prowadzi do nierównowagowego obsadzenia poziomów oscylacyjnych, podczas ich przejścia do niższych stanów może nastąpić akcja laserowa. Procesy takie są godnym uwagi przykładem bezpośredniej zamiany energii chemicznej w spójne promieniowanie elektromagnetyczne.

Inwersję obsadzeń, niezbędną do wywołania akcji laserowej, uzyskuje się w bardziej zakamuflowany sposób w **laserach ekscypleksowych**⁴, gdyż w tym przypadku (co zobaczymy później) niższy stan nie istnieje efektywnie. Ta osobliwa sytuacja powstaje na skutek utworzenia **ekscypleksu**, czyli połączenia dwóch atomów, które może przetrwać tylko w stanie wzbudzonym i które dysocjuje natychmiast, gdy tylko utraci energię wzbudzenia. Przykładem jest mieszanina ksenonu, chloru i neonu (który działa jako gaz buforujący). Wyładowanie elektryczne w tej mieszaninie wytwarza wzbudzone atomy Cl , które łączą się z atomami Xe , dając ekscypleks XeCl^* . Czas życia takiego ekscypleksu wynosi ok. 10 ns , co jest czasem wystarczająco długim, aby umożliwić zajście akcji laserowej (w obszarze nadfioletu, przy 308 nm). Gdy tylko XeCl^* wyemituje foton, atomy tworzące go rozdzielają się, ponieważ kształt krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego wymusza dysocjację, i stan podstawowy ekscypleksu nie może zostać obsadzony (rys. 17.30). Innym przykładem jest laser ekscypleksowy KrF^* , który generuje promieniowanie o długości fali 249 nm .

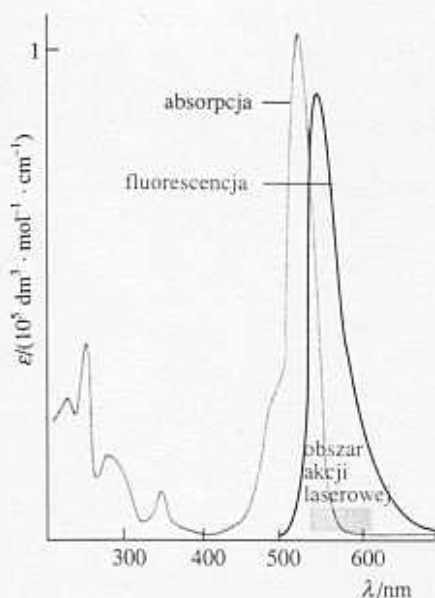


17.30 Krzywa energii potencjalnej ekscypleksu. Połączenie to może przetrwać jedynie w stanie wzbudzonym, ponieważ po pozbyciu się nadmiaru energii przechodzi do niższego stanu, który jest stanem dysocjacyjnym. Ponieważ istnieć może tylko stan opisany górną krzywą, stan niższy nigdy nie jest obsadzony

d) Lasery barwnikowe

Lasery stałe oraz gazowe wytwarzają promieniowanie o dyskretnych częstościach i, chociaż żądaną częstość można wybrać za pomocą stosownych układów optycznych, laserów tych nie można przestrajac w sposób ciągły. Problem przestrojenia pokonano,

⁴Bardzo rozpowszechniona jest również nazwa „laser ekscymerowy”, której używa się niezbyt ściśle nawet tam, gdzie określenie „laser ekscypleksowy” jest bardziej odpowiednie. Ekscypleks ma postać AB^* , ekscymer zaś, czyli wzbudzony dimer — AA^* .



17.31 Widmo absorpcyjne barwnika rodaminy 6G w obszarze wykorzystywanym w akcji laserowej

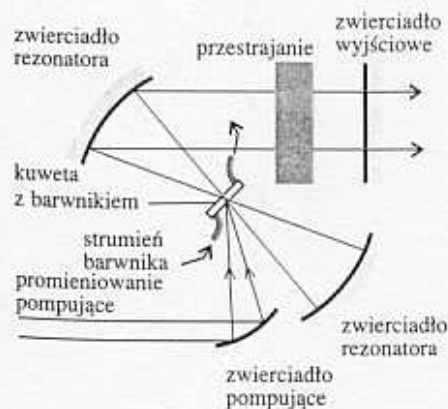
stosując **lasery barwnikowe**, których charakterystyka widmowa jest bardzo szeroka, ponieważ rozpuszczalnik powoduje poszerzenie struktury oscylacyjnej przejść i powstawanie pasm. Można zatem zmieniać częstość w sposób ciągły (poprzez obrót siatki dyfrakcyjnej umieszczonej we wnęcie) i uzyskiwać akcję laserową przy dowolnie wybranej częstości. Powszechnie stosowanym barwnikiem jest roztwór rodaminy 6G w metanolu (rys. 17.31). Ponieważ wzmocnienie jest bardzo duże, długość drogi optycznej w barwniku może być niewielka. Wzbudzone stany ośrodka czynnego, którym jest barwnik, są pompowane promieniowaniem innego lasera lub lampy błyskowej, a roztwór barwnika jest przepuszczany przez wnękę, aby uniknąć jego termicznej degradacji (rys. 17.32).

e) Diody emitujące światło i lasery półprzewodnikowe

Jak zobaczyliśmy (p. 14.10d), półprzewodnik jest określany jako „typu n”, gdy jego pasmo przewodnictwa jest częściowo obsadzone, lub jako „typu p”, jeśli jego pasmo walencyjne zawiera nieznaczną liczbę dziur. W obecnym punkcie musimy rozważyć właściwości **złącza p-n**, czyli powierzchni granicznej pomiędzy półprzewodnikami obydwu tych typów.

Struktura pasma na złączu została pokazana na rysunku 17.33. Kiedy do złącza przyłożymy napięcie w kierunku przewodzenia, to znaczy, że elektrony ze źródła zewnętrznego są doprowadzane do części n złącza, wówczas elektrony z pasma przewodnictwa półprzewodnika typu n spadają do dziur obecnych w półprzewodniku typu p. Podczas rekombinacji dziur i elektronów emitowana jest energia. W półprzewodnikach krzemowych energia ta jest w przeważającej części odprowadzana na sposób ciepła, ponieważ funkcje falowe odpowiednich stanów w paśmie różnią się wartością pędu i przejście może nastąpić tylko wtedy, gdy elektron przekaże swój pęd sieci, w wyniku czego przyrząd się nagrzewa. W innych materiałach, których najbardziej znanym przykładem jest arsenek galu, GaAs, funkcjom falowym stanów uczestniczących w przejściu odpowiada ten sam pęd, więc przejście może nastąpić bez konieczności angażowania sieci i energia jest emitowana w postaci światła. Urządzenia tego typu, zwane **diodami emitującymi światło**, są szeroko wykorzystywane w wyświetlaczach elektronicznych. Sam arsenek galu emituje światło z zakresu podczerwieni, ale w wyniku wprowadzenia domieszki fosforu pasmo wzbronione ulega poszerzeniu i materiał o przybliżonym składzie $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ emituje promieniowanie z zakresu światła czerwonego.

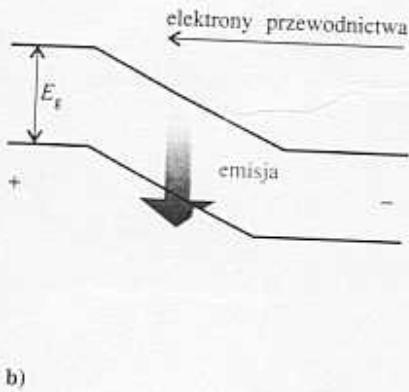
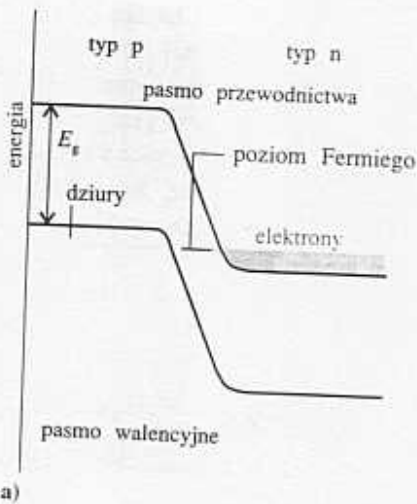
Dioda emitująca światło nie jest laserem, ponieważ jej działanie nie opiera się na emisji wymuszonej we wnęcie rezonansowej. Z łatwością (w zasadzie) można jednakże wykorzystać proces emisji światła podczas rekombinacji elektron-dziura jako podstawę akcji laserowej. Inwersję obsadzeń można utrzymać przez odprowadzanie elektronów, które przechodzą do pasma walencyjnego półprzewodnika typu p, wnękę rezonansową zaś można utworzyć, używając półprzewodnika o dużym współczynniku załamania oraz zespolenie monokryształów tak, aby światło zostało uwięzione w światłowodzie powstałym w wyniku gwałtownej zmiany współczynnika załamania. Jednym z powszechnie stosowanych materiałów jest $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, który wytwarza światło laserowe w zakresie podczerwieni i jest szeroko wykorzystywany w odtwarzaczach płyt kompaktowych.



17.32 Konfiguracja stosowana w laserze barwnikowym. Barwnik przepływa przez kuetę wewnątrz wnęki, co pomaga utrzymać go w odpowiednio niskiej temperaturze i zapobiegać jego degradacji

17.7 Zastosowanie laserów w chemii

Promieniowanie laserowe charakteryzuje się pięcioma uderzającymi cechami (tab. 17.3). Każda z nich (czasem w połączeniu z inną) otwiera interesujące możliwości



17.33 Struktura złącza diodowego bez przyłożonego napięcia (a) i przy przyłożonym napięciu w kierunku przewodzenia (b)

ści w dziedzinie spektroskopii, co doprowadziło do powstania spektroskopii laserowej, oraz w fotochemii, dzięki czemu powstała dziedzina zwana fotochemią laserową.

Tabela 17.3 Cechy charakterystyczne promieniowania laserowego i sposoby ich wykorzystania w chemii

Cecha	Zalety	Zastosowanie
Duża moc	procesy wielofotonowe	spektroskopia nieliniowa
	niski poziom szumów detektora	spektroskopia nasyceniowa
Monochromatyczność	wysoka intensywność rozpraszania	wzrost czułości
	wysoka rozdzielczość selekcja stanów	spektroskopia Ramana
Skolimowanie wiązki	długa droga optyczna	spektroskopia rozdzielanie izotopów
	obserwowalne rozproszenie do przodu	precyzja fotochemiczna
Spójność	interferencja pomiędzy poszczególnymi wiązkami	dynamika reakcji między określonymi stanami
	precyzyjnie odmierzony czas wzbudzenia	czułość
Generowanie impulsów		spektroskopia nieliniowa Ramana
		CARS
		szybkie reakcje relaksacja przeniesienie energii

a) Spektroskopia w silnym strumieniu fotonów

Duża gęstość mocy widmowej laserów, czyli duże natężenie wytworzonego promieniowania o ściśle określonych częstościach, jest bardzo pomocna w konwencjonalnej spektroskopii. Redukuje ona bowiem problem szumów detektora oraz efektów związanych z promieniowaniem tła. Duże natężenie stanowi szczególną zaletę w spektroskopii Ramana, w której przed wprowadzeniem laserów poważną bolączką było małe natężenie promieniowania rozproszonego (co można było przezwyciężyć jedynie poprzez zastosowanie długich czasów ekspozycji) oraz składowa pochodząca od tła (co powodowało zaciemnienie sygnału).

Ogromna liczba fotonów w wiązce generowanej za pomocą lasera daje początek odrębnej pod względem jakościowym gałęzi spektroskopii. Gęstość fotonów jest tak duża, iż jedna cząsteczka może zaabsorbować więcej niż jeden foton, co prowadzi do **procesów wielofotonowych**. Jedno z zastosowań procesów wielofotonowych polega na tym, że dzięki nim można zaobserwować stany nieosiągalne za pomocą konwencjonalnej spektroskopii jednofotonowej, ponieważ sumaryczne przejście zachodzi bez zmiany parzystości. Na przykład w spektroskopii jednofotonowej można zaobserwować jedynie przejścia $g \leftrightarrow u$; w spektroskopii dwufotonowej natomiast wypadkowym rezultatem pochłonięcia dwóch fotonów są przejścia $g \rightarrow g$ oraz $u \rightarrow u$.

Duża moc oraz wysoka monochromatyczność wiązki umożliwiają zastosowanie techniki zwanej **spektroskopią nasyceniową**, która pozwala zlokalizować z dużą do-



17.34 Schemat konfiguracji promieniowania laserowego stosowanej w spektroskopii nasyceniowej

kładnością położenie maksimów absorpcji. Jak pokazano na rys. 17.34, wiązka wychodząca z przestrajalnego lasera jest rozdzielana na bardzo silną wiązkę nasycającą oraz słabszą wiązkę próbkującą; obydwie wiązki przechodzą przez wnękę zawierającą próbkę w prawie przeciwnych kierunkach. Przerywana wiązka nasycająca periodycznie wzbudza te cząsteczki, których przesunięcie dopplerowskie odpowiada częstotliwości wiązki. Wiązka próbkująca daje sygnał zmienny na detektorze tylko wtedy, gdy oddziałuje z cząsteczkami o takim samym przesunięciu dopplerowskim, pomimo iż pada ona z przeciwnego kierunku. Ponieważ cząsteczki te muszą przemieszczać się w kierunku prostopadłym do wiązki, technika ta selekcjonuje cząsteczki, których przesunięcie dopplerowskie jest praktycznie równe zeru, a zatem otrzymuje się wysoką rozdzielczość.

b) Wiązki skolimowane

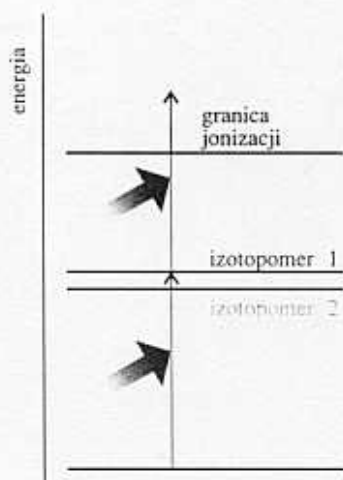
Wiązki skolimowane generowane przez większość typów laserów pozwalają na zastosowanie bardzo długich dróg optycznych wiązki wewnątrz próbki. Dobrze zdefiniowana wiązka oznacza również, że detektor może być zaprojektowany w taki sposób, aby rejestrował tylko promieniowanie przechodzące przez próbkę, dzięki czemu może być on bardziej efektywnie ekranowany od rozproszonego promieniowania tła. Ponadto, przy zastosowaniu wiązki skolimowanej, obszar oddziaływań w spektroskopii Ramana jest lepiej zdefiniowany niż w konwencjonalnej spektroskopii, co pozwala zoptymalizować optykę spektrometru.

Możliwość uzyskania nierozbieżnych wiązek umożliwia jakościowo różny rodzaj spektroskopii. Wiązka taka jest tak dobrze zdefiniowana, że możliwa jest obserwacja przejść ramanowskich bardzo blisko kierunku propagacji wiązki padającej (zamiast w kierunku do niego prostopadłym). Taką konfigurację stosuje się w technice zwanej **wymuszoną spektroskopią Ramana**. W tej odmianie spektroskopii promieniowanie stokesowskie i antystokesowskie skierowane do przodu jest wystarczająco silne, aby mogło ulegać dalszemu rozproszeniu, a więc oddawać bądź uzyskiwać kolejne kwanty energii od cząsteczek w próbce. Skutkiem takiego wielokrotnego rozproszenia jest pojawienie się linii o częstościach $\nu_p \pm 2\nu_M$, $\nu_p \pm 3\nu_M$ itd., gdzie ν_p jest częstością promieniowania padającego, ν_M zaś jest częstością wzbudzenia cząsteczkowego.

Spektroskopia Ramana odrodziła się po wprowadzeniu laserów. Omówiliśmy już udoskonalenie tej techniki wynikające z dużej mocy oraz skolimowania wiązki padającej. Wysoka monochromatyczność wiązki również stanowi ogromną zaletę, gdyż dzięki niej możliwa stała się obserwacja światła rozproszonego, którego liczba falowa różni się zaledwie o ułamek centymetra odwrotnego od liczby falowej promieniowania padającego. Taka dobra rozdzielczość jest szczególnie użyteczna przy obserwacji struktury rotacyjnej linii ramanowskich, gdyż przejścia rotacyjne zachodzą przy liczbach falowych rzędu kilku centymetrów odwrotnych. Monochromatyczność pozwala również na dokonywanie obserwacji bardzo blisko przejść absorpcyjnych, co znajduje zastosowanie w technice zwanej rezonansową spektroskopią Ramana (p. 16.16c). Nowoczesne, małe i wydajne lasery półprzewodnikowe pozwoliły również na rozwój fourierowskich spektrometrów ramanowskich.

c) Przejścia precyzyjnie określone

Monochromatyczność promieniowania laserowego jest niezwykle istotną cechą, ponieważ pozwala ona na wzbudzenie określonych stanów z bardzo dużą dokładnością. Jedną z konsekwencji możliwości dokładnego określenia stanów, istotną dla fotochemii, jest to, że naświetlenie próbki może być bardzo precyzyjne fotochemicznie, a zatem może



17.35 W jednej z metod rozdzielania izotopów jeden foton wzbudza izotopomer do stanu wzbudzonego, a następnie drugi foton wywołuje jego fotojonizację. Powodzenie pierwszego etapu tego procesu zależy od masy jądra

bardzo skutecznie indukować reakcję, gdyż jego częstość można dostroić dokładnie do częstości absorbowanej. Precyzyjne wzbudzenie do określonego stanu wzbudzonego cząsteczki może w ogromnym stopniu zwiększyć szybkość reakcji chemicznej nawet w niskiej temperaturze. Szybkość reakcji przeważnie zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, ponieważ zwiększa się energia różnych modów ruchu cząsteczki. Wzrost energii dotyczy jednak wszystkich modów, również tych, które nie wnoszą znaczącego udziału do szybkości reakcji. Za pomocą lasera możemy wzbudzić tylko te mody, które są istotne z kinetycznego punktu widzenia, a więc możemy najbardziej efektywnie zwiększyć szybkość reakcji. Przykładem może być reakcja



która normalnie zachodzi dopiero powyżej 600°C w obecności katalizatora; naświetlenie promieniowaniem lasera CO_2 $10,6 \mu\text{m}$ powoduje tworzenie się produktów w temperaturze pokojowej i bez użycia katalizatora. Możliwości zastosowania tej metody w przemyśle są znaczące (przy założeniu, że można odpowiednio tanio generować fotony promieniowania laserowego), ponieważ wiele związków wrażliwych na działanie temperatury, jak na przykład środki farmakologiczne, można uzyskiwać tą drogą w temperaturze niższej niż w reakcjach przeprowadzanych konwencjonalnymi metodami.

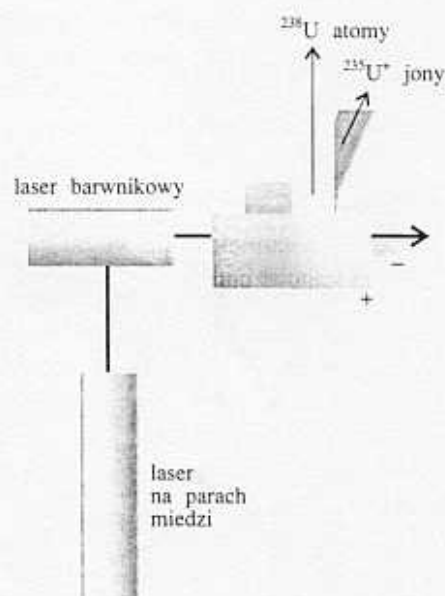
Pokrewnym zastosowaniem jest badanie **dynamiki reakcji między określonymi stanami** (ang. *state-to-state reaction dynamics*), która polega na wzbudzeniu cząsteczek reagenta do określonego stanu i monitorowaniu nie tylko szybkości tworzenia się produktów, ale również stanów, w których się one znajdują. Badania takie dostarczają bardzo szczegółowych informacji na temat dystrybucji energii w reakcjach chemicznych (rozdz. 27).

d) Rozdzielanie izotopów

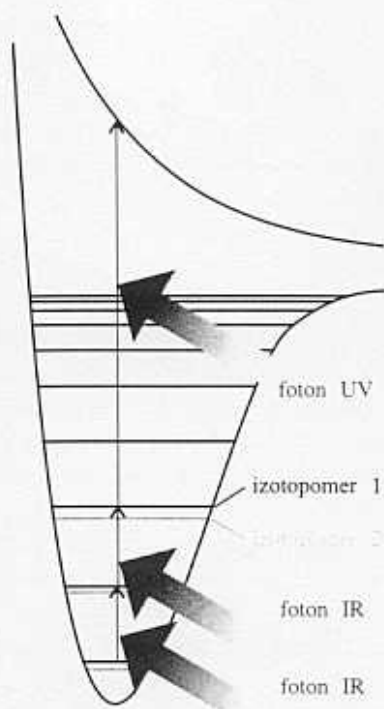
Możliwość precyzyjnego wyboru stanu za pomocą lasera jest bardzo ważna dla laserowego rozdzielania izotopów. Rozdzielenie izotopów jest możliwe dzięki temu, że poziomy energii dwóch **izotopomerów**, czyli substancji różniących się od siebie tylko składem izotopowym, są nieco różne, a zatem i częstości ich absorpcji są nieco inne.

Jednym ze sposobów jest zastosowanie **fotofionizacji**, czyli wybicia elektronu z cząsteczki w wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Bezpośrednia fotofionizacja spowodowana absorpcją pojedynczego fotonu nie rozróżnia izotopomerów, ponieważ stan wyższy jest częścią kontinuum; aby rozróżnić izotopomery, niezbędne jest zaangażowanie stanów dyskretnych. Konieczne są przynajmniej dwa procesy absorpcji. W pierwszym z nich foton wzbudza atom do wyższego stanu; w drugim padający foton wywołuje fotofionizację tego stanu (rys. 17.35). Różnica energii dwóch stanów uczestniczących w pierwszym etapie zależy od masy jądra, zatem gdy laser jest dostrojony do odpowiedniej częstości, tylko jeden z izotopomerów ulegnie wzbudzeniu i będzie mógł następnie być poddany fotofionizacji w drugim etapie. Przykładem takiego procesu jest fotofionizacja par uranu; promieniowanie lasera jest dostrojone tak, aby wzbudzić izotop ^{235}U , lecz nie ^{238}U . Atomy ^{235}U w wiązce atomowej ulegają jonizacji w procesie dwuetapowym, a następnie są one przyciągane przez elektrodę ujemną, skąd mogą być zebrane (rys. 17.36). Metodę tę stosuje się w najnowszej generacji fabrykach rozdzielania uranu.

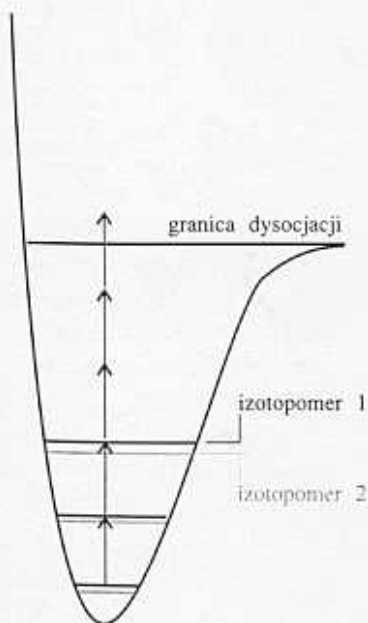
Izotopomerów cząsteczkowych używa się w technikach opartych na procesie **fotodysocjacji**, czyli rozbicia cząsteczki na fragmenty w wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Zasadniczym problemem jest uzyskanie zarówno selektywności mas (która wymaga wzbudzenia do stanu dyskretnego), jak i dysocjacji (która wymaga wzbudzenia do stanów tworzących kontinuum). Jedną z metod polega na użyciu dwóch



17.36 Schemat układu eksperymentalnego stosowanego przy rozdzielaniu izotopów. Laser barwnikowy, pompowany laserem na parach miedzi, fotofionizuje selektywnie atomy U o odpowiedniej masie, a następnie powstałe jony są odychyłane w polu elektrycznym przyłożonym pomiędzy płytkami



17.37 Izotopomery można rozdzielić, wykorzystując ich selektywną absorpcję fotonów podczerwonych z następującą po niej fotodysocjacją wywołaną fotonem nadfioletowym



17.38 W alternatywnej metodzie rozdzielania izotopów wykorzystuje się absorpcję wielofotonową fotonów podczerwonych w celu osiągnięcia granicy dysocjacji podstawowego stanu elektronowego

laserów: foton z zakresu podczerwieni wzbudza selektywnie jeden z izotopomów do wyższego stanu oscylacyjnego, a następnie foton z zakresu nadfioletu finalizuje proces fotodysocjacji (rys. 17.37). W alternatywnej metodzie wykorzystuje się absorpcję wielofotonową w obrębie podstawowego stanu elektronowego (rys. 17.38); wydajność absorpcji pierwszych kilku fotonów zależy od tego, czy ich częstotliwości są dopasowane do odległości między poziomami energii, jest więc ona czuła na masę jądra. Zaabsorbowane fotony otwierają furtkę kolejnemu, odpowiednio silnemu strumieniowi fotonów, które kończą proces dysocjacji. W ten sposób rozdzielono izotopomery $^{32}\text{SF}_6$ i $^{34}\text{SF}_6$.

W trzeciej metodzie cząsteczki jednego związku wzbudzone selektywnie do wyższych stanów oscylacyjnych mogą reagować z inną substancją, dając produkty, które można rozdzielić na drodze chemicznej. Metodę tę zastosowano z powodzeniem do rozdzielania izotopów B, N, O i, najbardziej wydajnie, H. Odmiana tej metody polega na wywołaniu selektywnej **fotooizomeryzacji**, czyli przemiany związku w jeden z jego izomerów (zwłaszcza izomer geometryczny) w wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Podobnie jak poprzednio, początkowa absorpcja selekcyjująca izotopy toruje drogę następującej po niej absorpcji i procesowi tworzenia izomeru geometrycznego, który można oddzielić metodami chemicznymi. Sposób ten zastosowano do fotoizomeryzacji CH_3NC do CH_3CN .

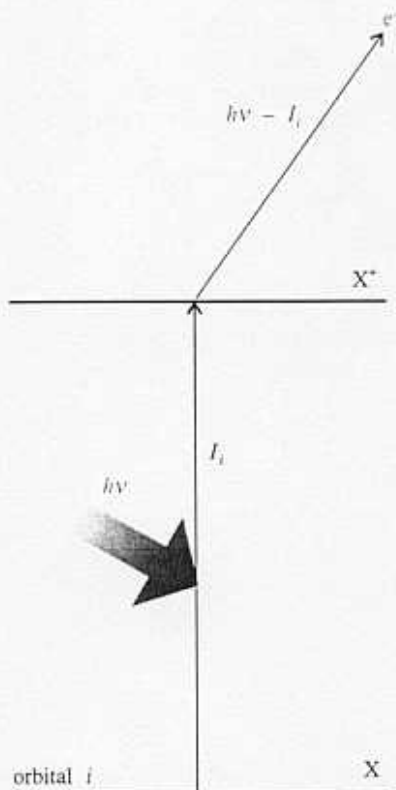
Inną metodą, bardziej fizyczną, jest **fotoodchylenie**, spowodowane odrzutem, jaki występuje w procesie absorpcji fotonu przez atom w wyniku przekazania pędu fotonu (równego h/λ) atomowi. Atom zostaje odchylony od pierwotnego toru tylko wtedy, gdy zaabsorbuje promieniowanie, a promieniowanie padające można dostroić do określonego izotopu. Odchylenie jest niewielkie, więc atom musi zaabsorbować kilkadziesiąt fotonów, zanim jego tor zmieni się wystarczająco, aby umożliwić zebranie izotopu. Na przykład, jeżeli atom Ba zaabsorbuje około 50 fotonów o długości fali 550 nm, jego tor odchyli się zaledwie o ok. 1 mm przy przelocie na długości 1 m.

e) Techniki impulsowe

Zdolność laserów generowania bardzo krótkich impulsów jest szczególnie użyteczna w chemii, kiedy chcemy monitorować jakiś proces w czasie. Lasery z przełączaniem dobroci Q wytwarzają impulsy nanosekundowe, które są z reguły wystarczająco szybkie, aby móc badać reakcje, których szybkości kontrolowane są prędkością, z jaką reagenty mogą poruszać się w ośrodku płynnym. Jeżeli jednak chcielibyśmy badać szybkość, z jaką energia jednego rodzaju ruchu cząsteczki przekształca się w inny, potrzebowalibyśmy krótszej skali czasowej, jakiej dostarczają impulsy pikosekundowe. Taka skala czasowa jest dostępna w laserach z synchronizacją modów, a nowoczesne techniki zredukowały ją do zakresu femtosekundowego ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Najkrótszy impuls, o którym doniesiono dotychczas, trwał 6 fs, co odpowiada pakietowi promieniowania elektromagnetycznego o długości równej zaledwie kilku długościom fali. W punkcie 27.5f zapoznamy się z niektórymi informacjami uzyskanymi dzięki spektroskopii femtosekundowej. Techniki impulsowe stosuje się do badania ultraszybkich procesów dynamicznych, takich jak przeniesienie energii i przekształcenie jednego rodzaju ruchu w inny. Wykorzystuje się je również do badania procesów relaksacji zaburzonego rozkładu obsadzeń poziomu do stanu równowagi termicznej oraz, co ma szczególne znaczenie w chemii, do badania dynamiki szybkich reakcji.

Spektroskopia fotoelektronów

W **spektroskopii fotoelektronów**, PES (ang. *photoelectron spectroscopy*), dokonuje się pomiaru energii jonizacji cząsteczek przy wybijaniu elektronów z różnych orbitali



17.39 Foton padający niesie ze sobą energię $h\nu$; do usunięcia elektronu z orbitalu i potrzebna jest energia I_i , a różnica tych dwóch energii jest energią kinetyczną elektronu

oraz wykorzystuje się uzyskane w ten sposób informacje do określenia energii orbitali. Technikę tę stosuje się również do badania ciał stałych i w rozdziale 28 zobaczymy, jakich istotnych informacji dostarcza ona o substancji znajdującej się na powierzchni oraz tuż przy niej.

17.8 Technika

Ponieważ proces jonizacji cząsteczki (atomu) zachodzi z zachowaniem energii, energia fotonu padającego $h\nu$ musi być równa sumie energii jonizacji, I , próbki oraz energii kinetycznej **fotoelektronu**, czyli wybitego elektronu (rys. 17.39)

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I \quad (17.6)$$

Równanie powyższe (takie samo jak dla zjawiska fotoelektrycznego, p. 11.2a) można uściślić w dwojaki sposób. Po pierwsze, fotoelektrony mogą pochodzić z dowolnego z licznych orbitali, z których każdy ma inną energię jonizacji. Otrzymuje się zatem serię różnych energii kinetycznych fotoelektronów, z których każda spełnia warunek

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i \quad (17.7)$$

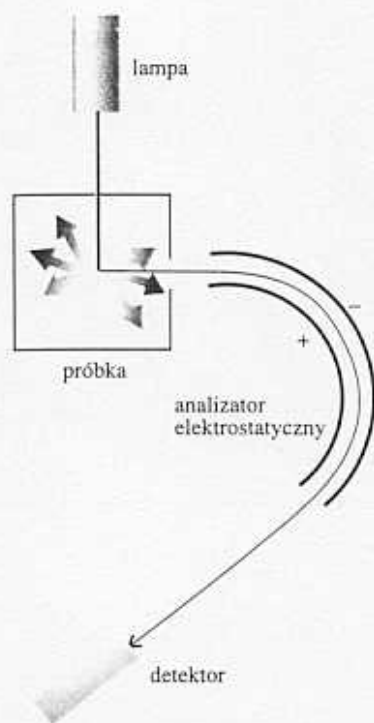
gdzie I_i jest energią jonizacji odpowiadającą wybiciu elektronu z orbitalu i . Mierząc zatem energie kinetyczne fotoelektronów oraz znając ν , można określić wartości tych energii jonizacji. Widma fotoelektronów interpretuje się w kategoriach przybliżenia nazywanego **teorematem Koopmansa**, stwierdzającego, że energia jonizacji I_i jest równa energii orbitalnej wybitego elektronu (w formalnym ujęciu: $I_i = -\epsilon_i$). Możemy zatem utożsamić energię jonizacji z energią orbitalu, z którego został wybit elektron. Teoremat ten jest tylko przybliżeniem, gdyż nie uwzględnia faktu, że w trakcie jonizacji rozmieszczenie pozostałych elektronów ulega zmianie.

Wybicie elektronu może pozostawić jon we wzbudzonym stanie oscylacyjnym. W takim przypadku niecały nadmiar energii fotonu zostaje zamieniony na energię kinetyczną fotoelektronu i powinniśmy zapisać

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i + E_{osc}^+ \quad (17.8)$$

gdzie E_{osc}^+ jest energią użytą na pobudzenie jonu do oscylacji. Każdy wzbudzony kwant oscylacyjny prowadzi do innej energii kinetycznej fotoelektronu, co powoduje pojawienie się w widmie fotoelektronów struktury oscylacyjnej.

Energie jonizacji cząsteczek są rzędu kilku elektronowoltów, nawet dla elektronów walencyjnych, konieczna jest zatem praca w zakresie promieniowania co najmniej nadfioletowego, o długości fali krótszej od ok. 200 nm. W większości doświadczeń używano promieniowania generowanego podczas wyładowań elektrycznych w helu: linia He(I) ($1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$) jest położona przy 58,43 nm, co odpowiada energii fotonu 21,22 eV. Technika, w której wykorzystuje się takie promieniowanie, nazywana jest **spektroskopią fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem nadfioletowym**, UPS (ang. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*). Do wybitcia elektronów rdzenia potrzebne są fotony o jeszcze wyższych energiach: używa się wówczas promieniowania rentgenowskiego, a technika ta określana jest skrótem XPS (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*). We współczesnych metodach PES wykorzystuje się promieniowanie synchrotronowe (p. 16.1), którego częstość może być dostrajana w sposób ciągły od zakresu nadfioletu do zakresu promieniowania rentgenowskiego. Dodatkową informacją, uzyskaną z zależności prawdopodobieństwa wybitcia fotoelektronu od częstości, są wartościowe wskazówki co do tożsamości cząsteczki oraz orbitalu, z którego nastąpiło wybicie elektronu.



17.40 Spektrometr fotoelektronów składa się ze źródła promieniowania jonizującego (np. lampa helowa w metodzie UPS lub źródło promieni X w metodzie XPR), analizatora elektrostatycznego i detektora elektronów. Odchylenie toru elektronu wywołane przez analizator zależy od prędkości, z jaką elektron jest wyrzucany z próbki

Przykład objaśniający

Fotoelektrony wybite z N_2 promieniowaniem $He(I)$ miały energię kinetyczną równą 5,63 eV ($1 \text{ eV} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$). Długość fali promieniowania $He(I)$ wynosi 58,43 nm, co odpowiada liczbie falowej $1,711 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ i energii 21,22 eV. Z równania (17.7) otrzymujemy więc $21,22 \text{ eV} = 5,63 \text{ eV} + I_i$, zatem $I_i = 15,59 \text{ eV}$. Jest to energia jonizacji potrzebna do usunięcia elektronu z orbitalu HOMO cząsteczki N_2 , którym jest orbital wiążący $3\sigma_g$ (zob. rys. 14.29).

Zadanie 17.4 W tych samych warunkach obserwuje się również fotoelektrony o energii 4,53 eV. Jakiej energii jonizacji one odpowiadają? Zaproponuj pochodzenie tych elektronów.

[16,7 eV, $1\pi_u$]

Pomiaru energii kinetycznych fotoelektronów dokonuje się za pomocą analizatora elektrostatycznego, który odchyła w różnym stopniu tory elektronów przechodzących pomiędzy naładowanymi płytkami (rys. 17.40). Gdy zwiększa się natężenie pola, wówczas do detektora docierają elektrony o innych szybkościach, a zatem i innych energiach kinetycznych. Strumień elektronów można zarejestrować, a następnie wykreślić jego intensywność jako funkcję energii kinetycznej, czyli otrzymać widmo fotoelektronów.

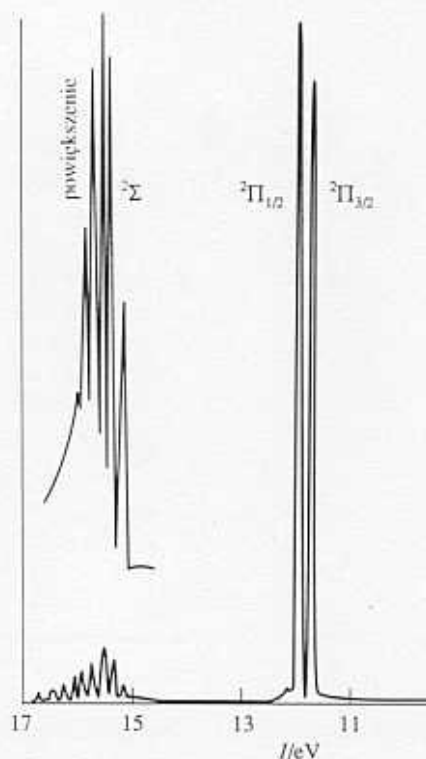
17.9 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem nadfioletowym

Na rysunku 17.41 przedstawiono typowe widmo fotoelektronów (HBr). Jeśli zaniedbać strukturę subtelną, widzimy, że linie HBr dzielą się na dwie główne grupy. Elektronami najłabiej związanymi (o najmniejszych energiach jonizacji, a więc największych energiach kinetycznych po wybiciu) są elektrony niewiążącej pary elektronowej atomu Br (o $I = 11,8 \text{ eV}$). Następną wartość energii jonizacji odpowiada linii przy 15,2 eV i jest to energia związana z wybiciem elektronu z orbitalu σ wiązania H—Br.

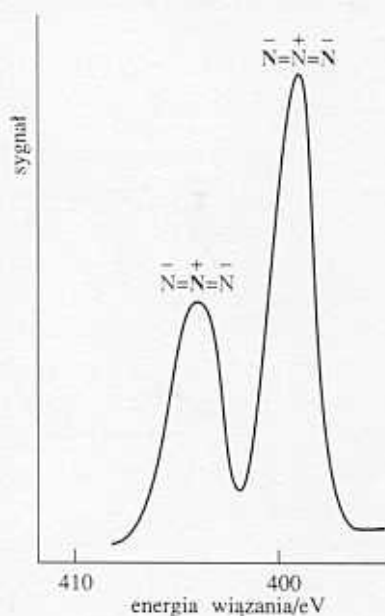
Postać widma HBr wskazuje, że wybiciu elektronu σ towarzyszy długa progresja oscylacyjna. Progresję tę tłumaczy zasada Francka–Condon, gdyż wybiciu elektronu towarzyszy znacząca zmiana równowagowej długości wiązania pomiędzy HBr i HBr^+ wynikająca z tego, że jon tworzy się w stanie ściśniętego wiązania, co zgadza się ze znaczącym wiążącym charakterem elektronów σ . Brak wyraźnej struktury oscylacyjnej dwóch pasm oznaczonych jako $^2\Pi$ jest zgodny z niewiążącym charakterem pary elektronowej $Br2p\pi$, ponieważ równowagowa długość wiązania nie ulega znaczącej zmianie, gdy zostanie usunięty jeden z elektronów tej pary.

Przykład 17.4 Interpretacja widma fotoelektronów UV

W widmie H_2O uzyskanym za pomocą promieniowania He 21,22 eV największą energią kinetyczną elektronów jest 9 eV. Rozszczepienie oscylacyjne tej linii wynosi 0,41 eV. Symetryczne drganie rozciągające obojętnej cząsteczki H_2O ma częstość 3652 cm^{-1} . Jakie wnioski można stąd wyciągnąć co do natury orbitalu, z którego został wybit elektron?



17.41 Widmo fotoelektronów HBr. Pasma o najniższej energii jonizacji (Π) odpowiadają jonizacji w wyniku wybicia elektronu wolnej pary elektronowej na atomie Br. Pasma o wyższej energii jonizacji (Σ) odpowiada jonizacji w wyniku wybicia elektronu wiążącego. Struktura tego pasma spowodowana jest wzbudzeniem oscylacyjnym HBr^+ spowodowanym jonizacją



17.42 Widmo fotoelektronów stałego NaN_3 , wzbudzonego promieniowaniem K atomów Al w obszarze jonizacji rdzenia atomów N oraz przyporządkowanie pasm (K. Siegbahn *et al.*, *Science*, **176**, 245 (1972))

Metoda Musimy dokonać interpretacji oscylacyjnej struktury subtelnej, która dostarcza informacji o charakterystyce oscylacyjnej jonu w powiązaniu z charakterystyką oscylacyjną obojętnej cząsteczki.

Odpowiedź Ponieważ 0,41 eV odpowiada 3310 cm^{-1} , co jest wartością zbliżoną do 3652 cm^{-1} dla nie zjonizowanej cząsteczki, możemy podejrzewać, że elektron został wybity z orbitalu, który ma niewielki wpływ na wiązania w cząsteczce. Oznacza to, że wybicie nastąpiło z orbitalu w znacznym stopniu niewiążącego.

Zadanie 17.5 W tym samym widmie H_2O pasmo położone przy 7,0 eV składa się z wielu linii oscylacyjnych rozmieszczonych w odstępach 0,125 eV. Częstość drgania zginającego cząsteczki H_2O wynosi 1596 cm^{-1} . Jakie wnioski możesz wyciągnąć co do natury orbitalu, z którego pochodzi wybitny elektron?

[Elektron uczestniczył w wiązaniu nie sąsiadujących atomów H—H]

17.10 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim

W technice XPS energie padających fotonów są tak wielkie, że wybite zostają elektrony powłok wewnętrznych (rdzenia). W pierwszym przybliżeniu energie jonizacji rdzenia nie są czułe na obecność wiązania pomiędzy atomami, ponieważ elektrony rdzenia są zbyt silnie związane, aby odczuć zmianę spowodowaną utworzeniem wiązania. Energie jonizacji rdzenia stanowią więc raczej cechę charakterystyczną poszczególnych atomów wchodzących w skład cząsteczki niż całej cząsteczki. W technice XPS otrzymuje się zatem linie, które są charakterystyczne dla pierwiastków obecnych w związku lub stopie. Na przykład energie jonizacji powłoki K pierwiastków drugiego okresu wynoszą:

Li	Be	B	C	N	O	F	eV
50	110	190	280	400	530	690	

Zarejestrowanie jednej z powyższych wartości (oraz wartości odpowiadających wybicciu elektronu z innych powłok wewnętrznych) wskazuje na obecność odpowiedniego pierwiastka w próbce. Zastosowaniu temu technika ta zawdzięcza swoją alternatywną nazwę — **spektroskopia elektronów do analizy chemicznej**, ESCA (ang. *electron spectroscopy for chemical analysis*). Technika ta ogranicza się przeważnie do badania warstw powierzchniowych (jak zobaczymy w rozdziale 28), gdyż mimo iż promieniowanie rentgenowskie może docierać do wnętrza próbki, wybite elektrony nie mogą uciec z obszarów położonych głębiej niż kilka nanometrów od powierzchni. Pomimo (lub z powodu) tego ograniczenia technika ta jest bardzo użyteczna w badaniach powierzchni katalizatorów heterogenicznych, różnic pomiędzy strukturą powierzchni i wnętrza fazy oraz procesów mogących powodować uszkodzenia wysokotemperaturowych nadprzewodników i płytek półprzewodników. Chociaż w zasadzie prawdą jest, że utworzenie wiązania nie wpływa na wartość energii jonizacji rdzenia, stwierdzenie to nie jest jednak całkowicie prawdziwe. Niewielkie, lecz obserwowalne przesunięcia linii można interpretować pod kątem otoczenia atomów. Na przykład jon azydowy N_3^- daje widmo ukazane na rys. 17.42. Chociaż widmo to znajduje się w zakresie 400 eV (a zatem jest typowe dla elektronów $\text{N}1s$), ma ono strukturę dubletu o rozszczepieniu 6 eV. Pojawienie się tego rozszczepienia można zrozumieć, jeśli rozważy się strukturę jonu: $\text{N}^+=\text{N}=\text{N}^-$, w której na obydwu skrajnych atomach N

jest więcej ładunku ujemnego niż na atomie środkowym (ładunki formalne są równe $(-1, +1, -1)$). Obecność ładunków ujemnych na skrajnych atomach obniża ich energie jonizacji rdzenia, natomiast ładunek dodatni na atomie środkowym podwyższa ją. Ta nierównocенność atomów powoduje pojawienie się w widmie dwóch linii, których intensywności pozostają w stosunku 2 : 1. Podobne obserwacje mogą posłużyć do uzyskania cennych informacji o obecności chemicznie nierównocennych atomów tego samego pierwiastka.

Lista pojęć kluczowych

Charakterystyka przejść elektronowych

17.1 Struktura oscylacyjna

- zasada Francka–Condon
- przejście pionowe
- progresja oscylacyjna
- czynnik Francka–Condon

17.2 Rodzaje przejść

- chromofor
- parametr rozszczepienia w polu ligandów
- reguła wyboru Laporte'a
- przejście wibronowe
- przejścia z przeniesieniem ładunku (*charge-transfer*)
- przejścia z przeniesieniem ładunku ligand–metal
- przejścia z przeniesieniem ładunku metal–ligand

Losy stanów wzbudzonych elektronowo

- zanik promienisty
- zanik bezpromienisty

17.3 Fluorescencja i fosforescencja

- fluorescencja
- fosforescencja

- konwersja międzysystemowa
- diagram Jabłońskiego

17.4 Dysocjacja i predysocjacja

- dysocjacja
- granica dysocjacji
- predysocjacja
- konwersja wewnętrzna

Lasery

17.5 Ogólne zasady akcji laserowej

- metastabilny stan wzbudzony
- inwersja obsadzeń
- laser trójpoziomowy
- pompowanie
- laser czteropoziomowy
- mody rezonansowe
- promieniowanie spójne
- spójność przestrzenna
- spójność czasowa
- długość spójności
- przełączanie dobroci Q
- barwnik nasycający się
- synchronizacja modów

- współczynnik wzmocnienia

17.6 Lasery stosowane w praktyce

- lasery stałe
- laser neodymowy
- podwajanie częstości
- laser helowo-neonowy
- laser argonowy
- laser kryptonowy
- laser na ditlenku węgla
- laser azotowy
- laser nadpromienisty
- laser ekscypleksowy
- ekscypleks
- laser barwnikowy
- złącze p–n
- dioda emitująca światło

17.7 Zastosowanie laserów w chemii

- procesy wielofotonowe
- spektroskopia nasyceniowa
- wymuszona spektroskopia Ramana
- dynamika reakcji między określonymi stanami
- izotopomer
- fotojonizacja
- fotodysocjacja

- fotoizomeryzacja
- fotoodchylenie

Spektroskopia fotoelektronów

- spektroskopia fotoelektronów (PES)

17.8 Technika

- fotoelektron
- teoremat Koopmansa
- spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem nadfioletowym (UPS)

17.9 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem nadfioletowym

17.10 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim

- spektroskopia elektronów do analizy chemicznej (ESCA)

Literatura uzupełniająca

Bibliografia ogólna

- R.B. Snadden, The iodine spectrum revisited, *J. Chem. Educ.*, **64**, 919 (1987).
- M. Allan, Electron spectroscopic techniques in teaching, *J. Chem. Educ.*, **64**, 418 (1987).
- F. Ahmed, A good example of the Franck-Condon principle, *J. Chem. Educ.*, **64**, 427 (1987).
- M.G.D. Baumann, J.C. Wright, A.B. Ellis, T. Kuech, G.C. Lisesny, Diode lasers, *J. Chem. Educ.*, **69**, 89 (1992).
- B.J. Duke, B. O'Leary, Non-Koopmans' molecules, *J. Chem. Educ.*, **72**, 501 (1995).
- P. Engelking, Laser photochemistry, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **8**, 283, VCH, New York 1994.
- P.L. Kelley, J. J. Zayhowski, Laser physics, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **8**, 299, VCH, New York 1994.
- H. Takuma, Laser technology, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **8**, 321, VCH, New York 1994.
- D.A. Ramsay, Molecular spectroscopy, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **10**, 491, VCH, New York 1994.
- F.J. Himpsell, I. Lindau, Photoemission and photoelectron spectra, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **13**, 477, VCH, New York 1995.
- Bibliografia szczegółowa i źródła danych**
- J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, Wiley, New York 1996.
- J.M. Hollas, *High resolution spectroscopy*, Butterworth, London 1982.
- E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, S. Craddock, *Structural methods in inorganic chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford 1991.
- R. Drago, *Physical methods for chemists*, Saunders, Philadelphia 1992.
- G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, New York 1950.
- G. Herzberg, *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York 1966.
- A.G. Gaydon, *Dissociation energies*, Chapman & Hall, London 1968.
- R.P. Wayne, *Principles and applications of photochemistry*, Oxford University Press 1988.
- D.L. Andrews, *Lasers in chemistry*, Springer-Verlag, Berlin 1990.
- D.L. Andrews, *An introduction to laser spectroscopy*, Plenum, New York 1995.
- A.E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley 1988.
- W. Demtröder, *Laser spectroscopy*, Springer, Berlin 1988.
- A.B. Myers, T.R. Rizzo (red.), *Techniques in chemistry XXIII: laser techniques in chemistry*, Wiley, New York 1995.
- G.R. Fleming, *Chemical applications of ultrafast spectroscopy*, Oxford University Press 1986.
- J.H.D. Eland, *Photoelectron spectra*, Butterworth, London 1984.
- T.L. Barr, *Modern ESCA: the principles and practice of X-ray photoelectron spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton 1994.
- C.R. Brundle, A.D. Baker (red.), *Electron spectroscopy: theory, techniques, and applications*, Vols 1-4. Academic Press, London 1977-81.