

ОПТИКА, КВАНТОВАЯ ОПТИКА, КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Раздел VII. Излучение и поглощение света атомами и молекулами. Люминесцентное и лазерное излучение

VII.1. Излучение и поглощение света атомами и молекулами

Излучение квантов света происходит при переходе атомов с уровней с большими значениями энергии на уровни с меньшими значениями энергии, а поглощение – при обратном процессе (рис. VII.1).

Оптические атомные спектры обусловлены переходами между энергетическими уровнями внешних валентных электронов с испусканием или поглощением фотонов и наблюдаются у веществ в газообразном состоянии (когда атомы слабо взаимодействуют).

При этом частоты испущенных и поглощенных фотонов определяются соотношением:

$$h\nu_{kn} = E_k - E_n. \quad (\text{VII.1})$$

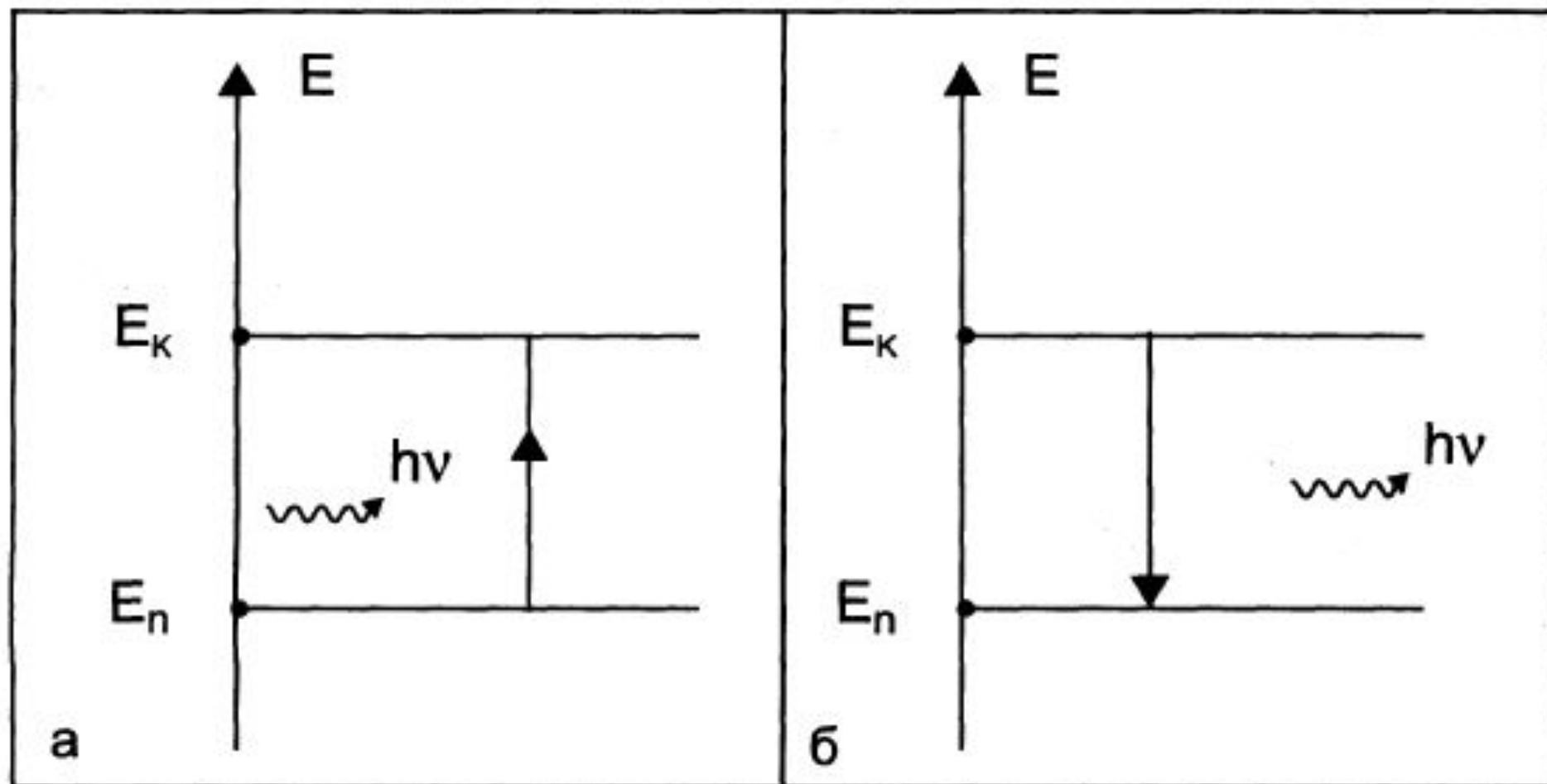


Рис. VII.1: **а** – поглощение кванта света атомом: внешний квант электромагнитного излучения $h\nu = E_k - E_n$ обуславливает переход с уровня E_n на уровень E_k ; **б** – излучение кванта света атомом: переход с уровня E_k на уровень E_n обуславливает излучение кванта электромагнитного излучения с энергией $h\nu_{kn} = E_k - E_n$.

Учитывая, что для водородоподобных ионов энергия электрона определяется формулой:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (\text{VII.2})$$

где $m \approx 9 \cdot 10^{-31}$ — масса электрона; $q \approx 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона; $\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная; $h \approx 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка; n — главное квантовое число; для частоты перехода в атоме водорода с уровня E_k на уровень E_n получим формулу:

$$\nu_{kn} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right), \quad (\text{VII.3})$$

где n и k — номера энергетических уровней (см. рис. VII.1).

Эти представления лежат в основе спектрального анализа. В основе атомного спектрального анализа лежат некоторые следствия основных положений квантовой механики:

- дискретность уровней энергии;
- различные «расстояния» (ΔE) между энергетическими уровнями электронов в атомах;
- различная вероятность переходов между различными энергетическими уровнями;
- специфичность и индивидуальность спектров атомов тех или иных элементов.

Таким образом, для атомов каждого типа спектр — нечто вроде паспорта, по которому их легко «узнать». Сравнивая спектр исследуемого вещества со спектрами эталонных источников и идентифицируя те или иные линии, можно судить о присутствии в этом веществе эталонных элементов.

Используют как эмиссионный анализ (анализ спектров испускания), так и абсорбционный спектральный анализ (анализ спектров поглощения).

Обсудим теперь молекулярные спектры. Молекулярные спектры возникают при переходах молекул с одного энергетического уровня на другой. В молекулах различают электронные уровни энергии (E_e) и колебательные уровни энергии (E_k), а также вращательные уровни ($E_{вр}$). Для разностей энергий между соответствующими уровнями выполняется соотношение $\Delta E_{эл} \gg \Delta E_k \gg \Delta E_{вр}$ (рис. VII.2).

В отличие от спектров атомов, спектры молекул представляют собой совокупность более менее тесно расположенных линий. Структура молекулярных уровней обуславливает существование спектров трех типов (рис. VII.3):

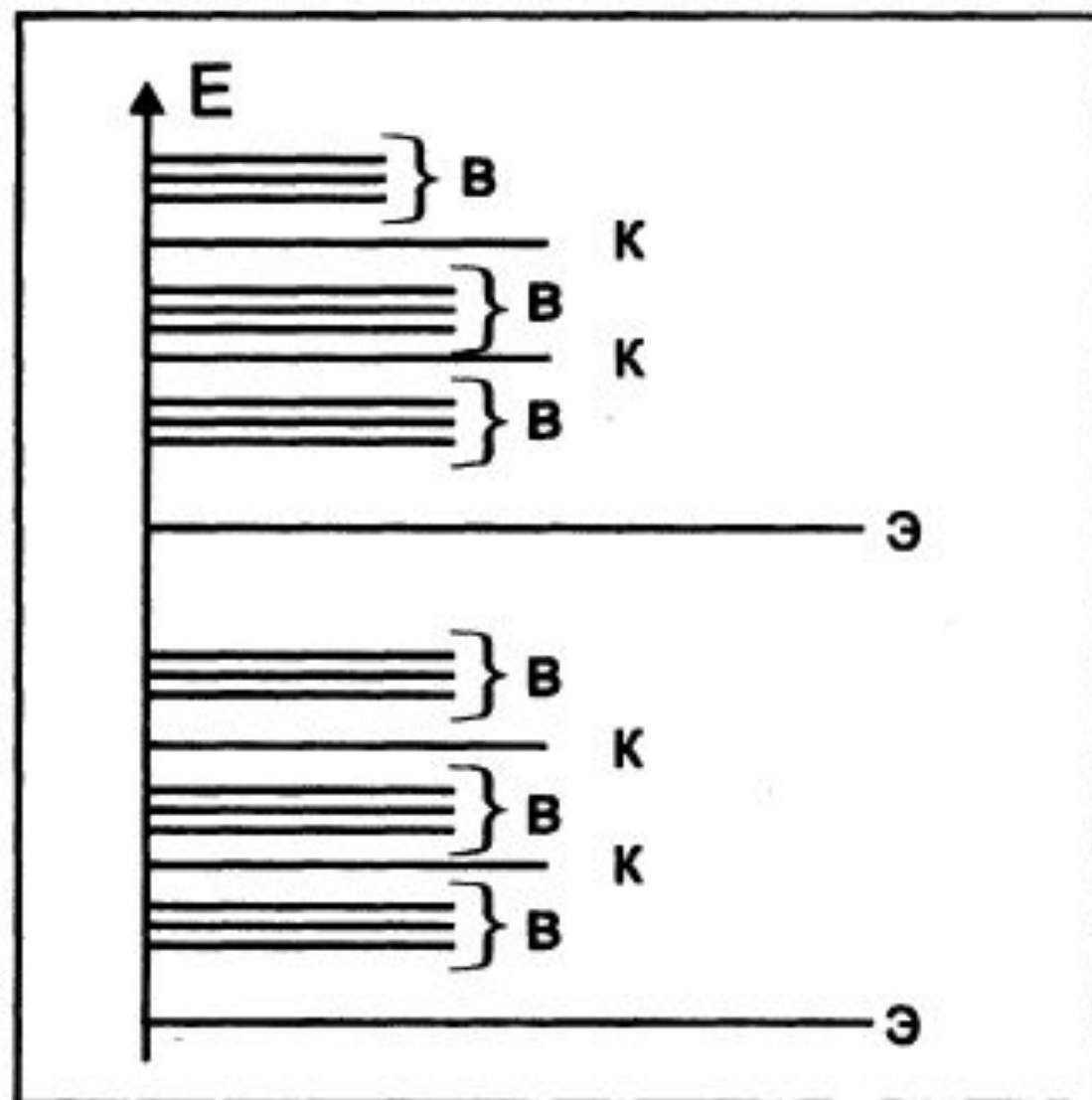


Рис. VII.2. Структура уровней энергии молекул. Буквой «э» обозначены электронные уровни, буквой «к» — колебательные уровни, буквой «в» — вращательные уровни.

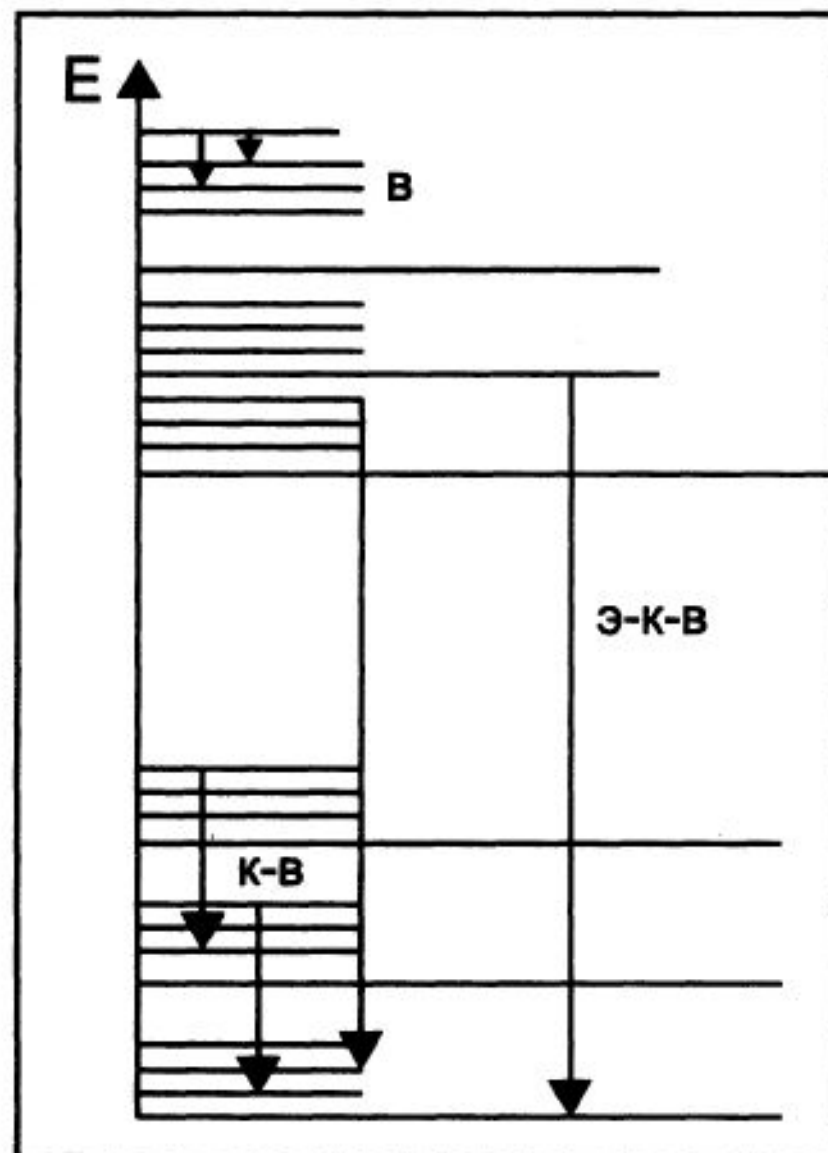


Рис. VII.3. Изменение электронных, колебательных и вращательных состояний молекулы. Линии, обозначенные буквой «в», — вращательные переходы, «к-в» — колебательно-вращательные переходы, «э-к-в» — электронно-колебательно-вращательные переходы.

- вращательные спектры, обусловленные совокупностью переходов между вращательными уровнями (линии v);
- колебательно-вращательные спектры, обусловленные совокупностью переходов между колебательными и вращательными уровнями (линии $k-v$);
- электронно-колебательно-вращательные спектры (линии $\varepsilon-k-v$), обусловленные совокупностью переходов между электронными уровнями, сопровождающиеся в ряде случаев изменением колебательных и вращательных состояний (линии $\varepsilon-k-v$).

Обсудим вращательные спектры: «расстояние» между вращательными уровнями составляет $\Delta E_v \approx 10^{-5} \div 10^{-3}$ эВ. Длины волн таких квантов будут соответствовать «далекому» инфракрасному диапазону*. Колебательно-вращательные спектры («расстояние» между колебательными уровнями $\Delta E_k \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$ эВ) соответствуют «близкой» инфракрасной области (близкой к видимому диапазону).

Наконец, электронно-колебательно-вращательные спектры («расстояние» между электронными уровнями $\Delta E_e \approx 1 \div 10$ эВ) соответствуют видимой и ультрафиолетовой областям.

Молекулярные спектры можно получить у веществ в газообразном состоянии. Для простых молекул спектры состоят из отдельных полос (близко расположенных друг к другу линий). В конденсированных средах вследствие взаимодействия молекул отдельные полосы накладываются друг на друга и образуется сплошной спектр.

Качественный и количественный спектральный анализ

В основе количественного и качественного спектрального анализа лежат специфичность и индивидуальность спектров молекул отдельных веществ.

Вследствие индивидуальной структуры энергетических уровней и той или иной вероятности переходов между ними спектры молекул глубоко индивидуальны. (Особенно следует отметить колебательно-вращательные спектры. Если электронно-колебательно-вращательный спектр может отвечать любому из широкого круга родственных соединений, то колебательный, по справедливости, называют «отпечатком пальцев»: его полная картина со всеми пиками и изгибами не повторяется даже у очень похожих веществ.) Это позволяет обнаруживать присутствие молекул тех или иных веществ в исследуемых образцах.

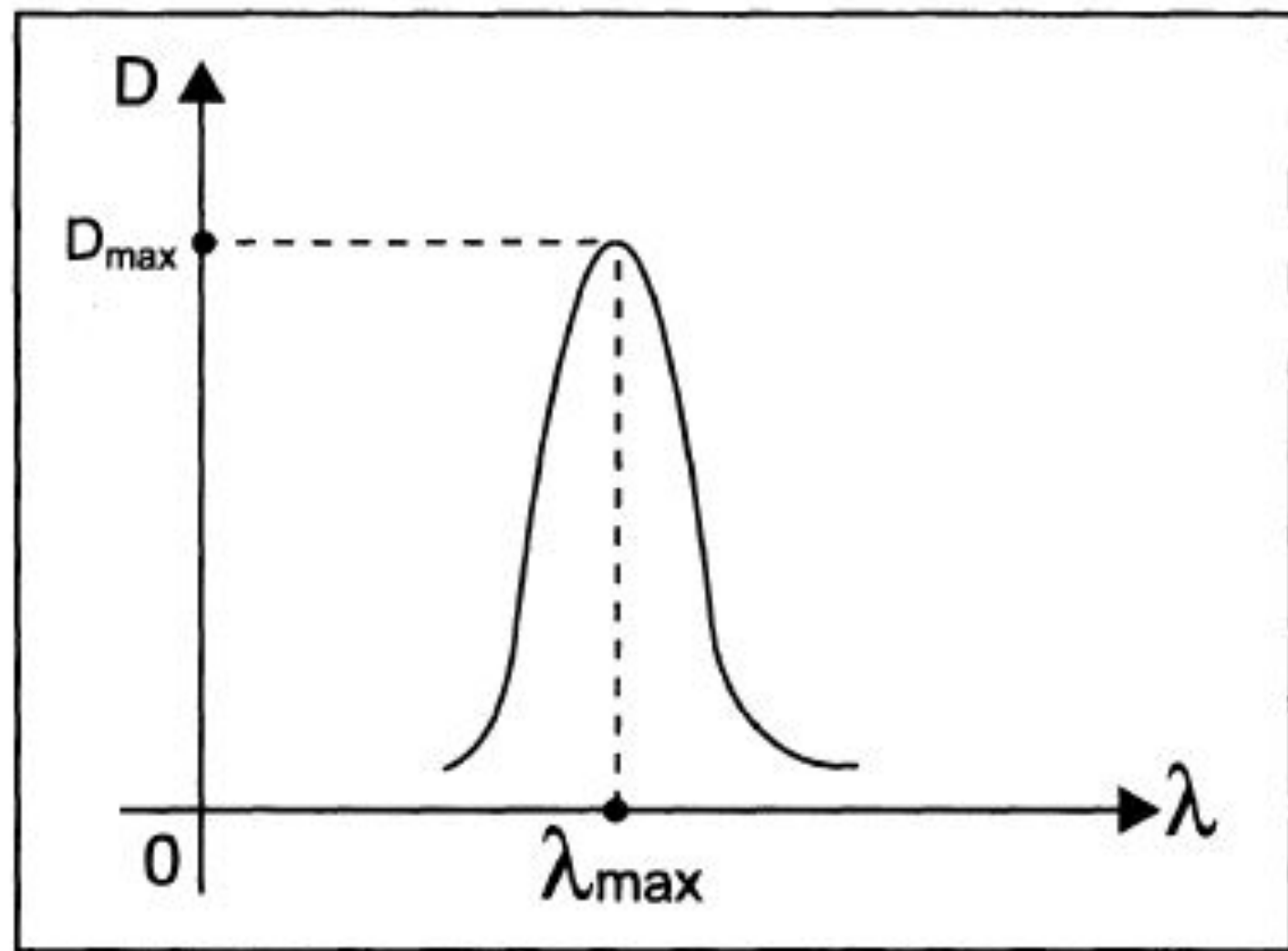


Рис. VII.4. Фрагмент спектра поглощения раствора — зависимость оптической плотности D от длины волны электромагнитного излучения λ .

Следует сказать и о количественном спектральном анализе. В процессе работы исследователь определяет длину волны, которой соответствует максимум в спектре поглощения того или иного вещества и вычисляет соответствующую оптическую плотность D (рис. VII.4).

Это позволяет, например, найти концентрацию вещества в растворе:

$$C = \frac{D_{\max}}{\epsilon l}, \quad (\text{VII.4})$$

где D_{\max} — максимальная оптическая плотность; ϵ — молярный коэффициент поглощения для длины волны λ_{\max} ; l — расстояние, пройденное светом в растворе.

Благодаря относительной простоте таких измерений видимая и инфракрасная спектроскопия становится удобным инструментом быстрого определения концентрации любых веществ, лишь бы они поглощали свет. Мало того, если положение полосы поглощения известно заранее, прибегают к упрощенному варианту метода — фотоколориметрии (здесь годятся простые и дешевые приборы). Такие устройства широко применяют в заводских, медицинских и криминалистических лабораториях, с их помощью делают анализ крови, опознают красители, которыми окрашена ткань, и т.п.

Спектрофотометрия в инфракрасной области

Большим поглощением в инфракрасной области обладают молекулы, дипольные моменты которых изменяются при возбуждении колебательных движений ядер. Измерения проводят на различных инфракрасных спектрофотометрах, снабженных диспергирующими системами, дифракционными решетками и призмами.

Применение инфракрасных спектров для исследования строения веществ основано главным образом на использовании характеристических полос поглощения полос, связанных с колебаниями функциональных групп или связей в молекулах $-OH$, $-NH_2$, $-NO_2$, $=O$, $-C$, $=N$ и др.

VII.2. Люминесценция

Люминесценцией называют избыточное над тепловым излучение тела при некоторой температуре, имеющее длительность, значительно превышающую период излучаемых световых волн ($\tau > 10^{-14} \div 10^{-15}$ с). Причиной люминесценции является возбуждение атома или молекулы, например внешним фотоном (фотолюминесценция), электрическим полем (электролюминесценция), при воздействии на вещество рентгеновского излучения (рентгенолюминесценция) и т.п.

По длительности «послесвечения» различают:

- флюоресценцию (излучение квантов прекращается очень быстро после прекращения внешнего возбуждения – примерно через $10^{-7} - 10^{-8}$ с);
- фосфоресценцию (процесс излучения квантов продолжается некоторое время и после прекращения внешнего возбуждения; временные параметры «послесвечения» здесь гораздо больше ($\tau > 10^{-3}$ с)).

На рис. VII.5 изображены: процесс поглощения внешнего кванта света $h\nu_{\text{погл}}$ (1); безызлучательный переход на уровень с энергией E_2 , на котором время жизни гораздо больше, чем на уровне E_3 (оно равно $\approx 10^{-3}$ с) (2); излучение фосфоресцентного кванта $h\nu_{\text{фосф}}$ (3); «резонансная» флуоресценция (4).

Из возбужденного состояния молекула переходит, как правило, безызлучательно на уровень с энергией E_2 , а затем с излучением кванта энергии $h\nu_{\text{фосф}}$ на уровень E_1 .

Для люминесценции в основном справедлив закон Стокса: максимум в спектре люминесценции сдвинут в сторону длинных волн относительно максимума спектра излучения, вызвавшего эту люминесценцию (на рис. VII.6 это спектр поглощения).

Иными словами, энергия $h\nu_{\text{фосф}}$ излучаемого фотона не может быть больше энергии поглощенного $h\nu_{\text{погл}}$: $h\nu_{\text{фосф}} \leq h\nu_{\text{погл}}$, а $\lambda_{\text{фосф}} > \lambda_{\text{погл}}$ (см. рис. VII.5).

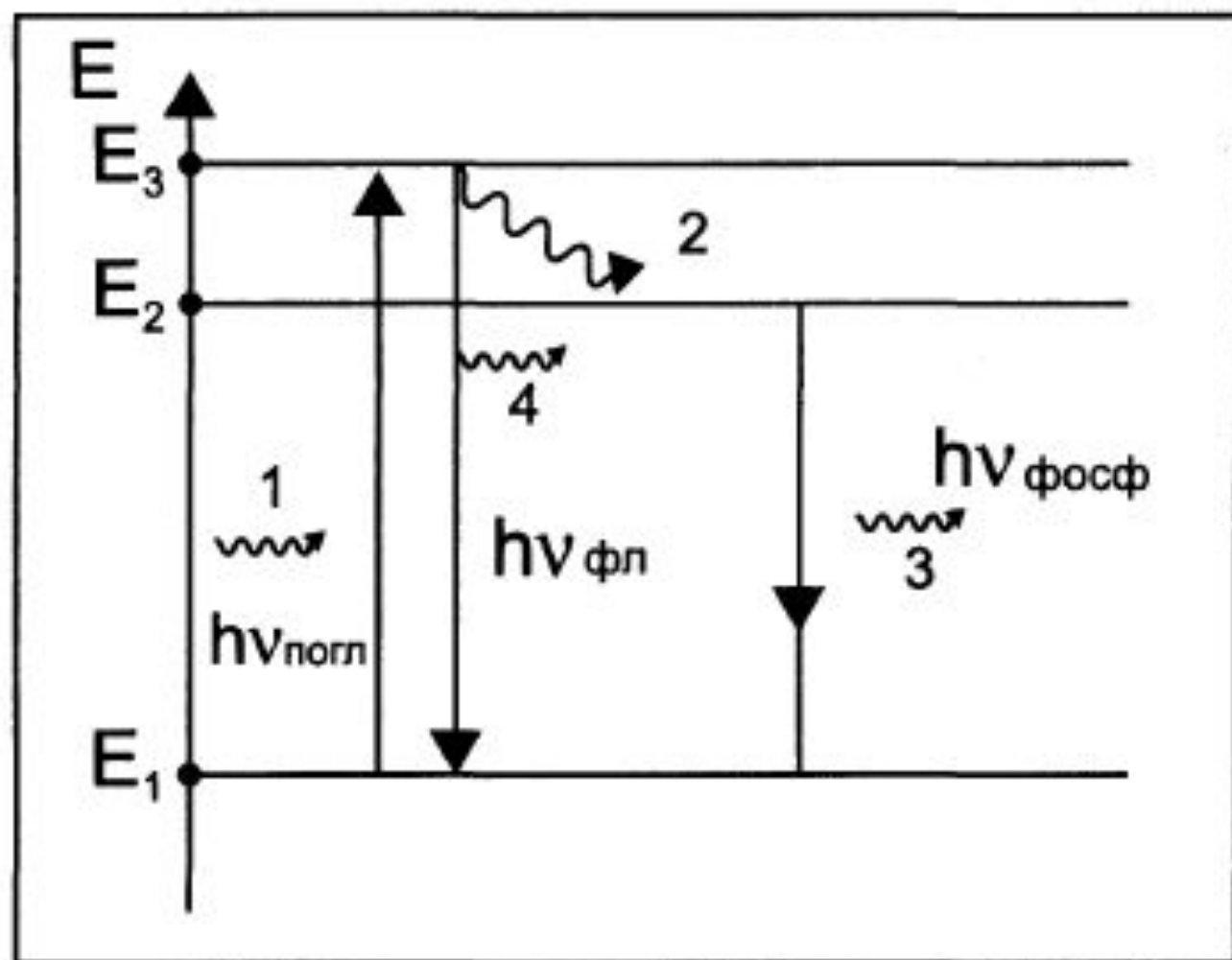


Рис. VII.5. Энергетическая диаграмма люминесценции. Пояснения в тексте.

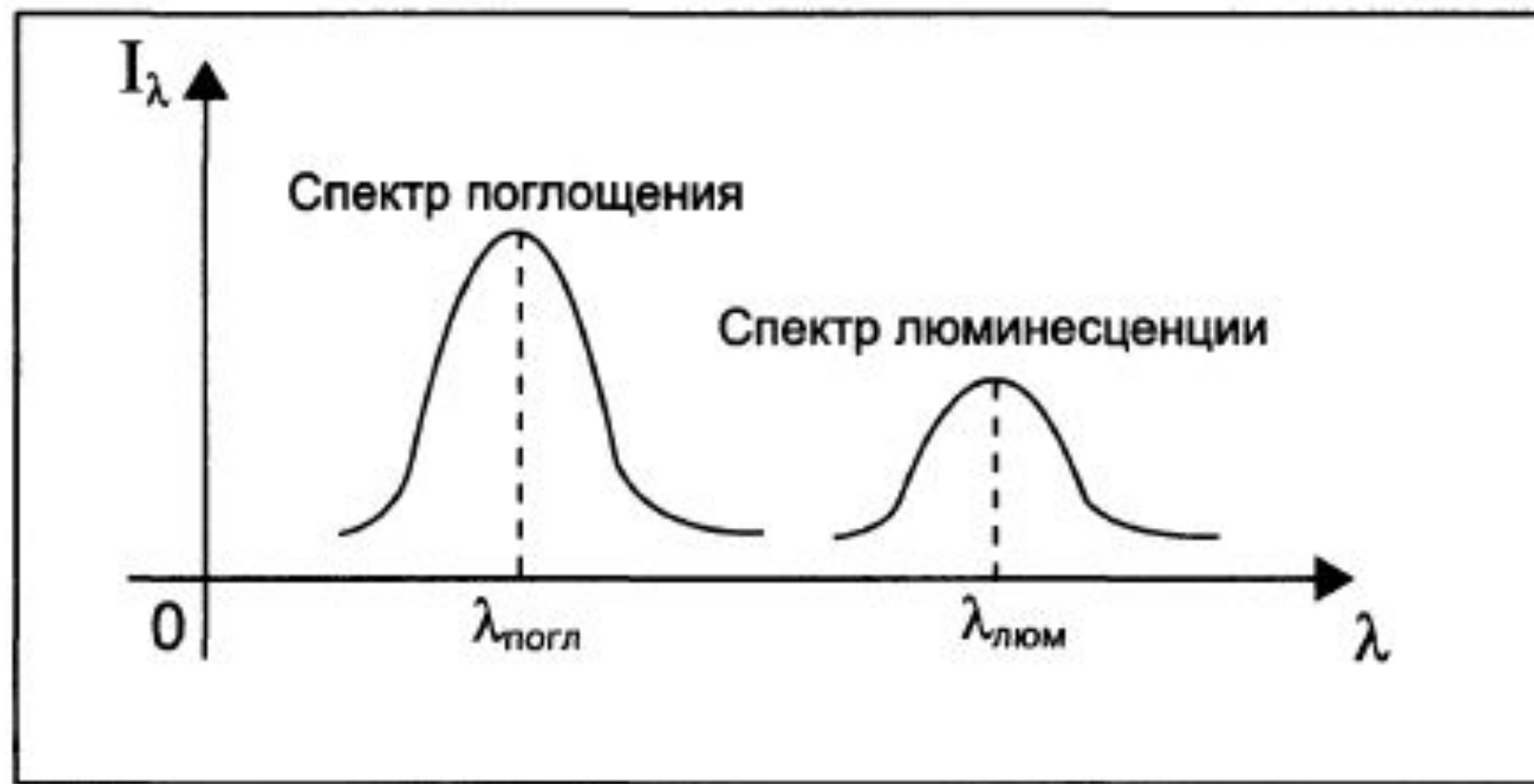


Рис. VII.6. Закон Стокса: максимум в спектре люминесценции сдвинут в сторону более длинных волн по сравнению с максимумом в спектре поглощения.

Графически закон Стокса представлен на рис. VII.6.

Если описывать механизм люминесценции в самом общем виде, то она представляет собой способ, помогающий молекулам избавиться от избыточной энергии, приобретенной после поглощения квантов видимого, ультрафиолетового или рентгеновского диапазона, в результате химической реакции и т.д. Молекула может, например, поглотить квант ультрафиолетового света, а потом перераспределить его энергию так, что ее существенная часть перейдет в различные формы внутренней энергии. Квант, который «высветится», будет принадлежать уже видимому диапазону: $h\nu_{\text{погл}} = h\nu_{\text{фосф}} + \Delta E$; $h\nu_{\text{погл}} > h\nu_{\text{фосф}} \Rightarrow \lambda_{\text{погл}} < \lambda_{\text{фосф}}$.

Это обстоятельство позволяет не только фиксировать по видимому свечению объекта присутствие в нем люминесцирующего вещества, но и при соответствующем оборудовании получать картину распределения этого вещества в объеме предмета, как бы он ни был мал.

Например, микроспектрофлюориметр позволяет не только обнаружить люминесценцию хлорофилла и других органических веществ, входящих в состав сосновой иголки, но и получить полную картину их распределения по всему срезу этого весьма малого объекта. Отклонения от нормы в таком распределении служат надежным и весьма чувствительным индикатором загрязнения окружающей среды. Другие области применения этого довольно простого (его можно использовать и в полевых условиях) прибора: токсикология, иммунология, онкология, криминалистика, геология и др.

В последние десятилетия стали широко применять и специальные флюоресцирующие молекулы, добавляемые, например, к мембранным системам извне: флюоресцентные зонды (нековалентная связь с мембраной) или флюоресцентные метки (химическая связь). Изменение флюоресценции зондов и меток позволяет обнаружить конформационные перестройки в белках.

Чувствительность метода весьма высока, он дает информацию о присутствии того или иного вещества в образце в ничтожных концентрациях — $\approx 10^{-8}$ моль/л (соответствующий показатель для спектрального анализа $\approx 10^{-6}$ моль/л).

На основании данных о люминесценции также можно судить о величине квантов энергии, запасаемой в молекуле. Наряду с данными о квантах поглощаемой энергии это позволяет рассчитывать расположение энергетических уровней молекулы. Люминесцентный метод позволяет судить о времени жизни молекул в возбужденном состоянии по скорости возникновения и исчезновения люминесценции. Исходя из интенсивности люминесценции, можно делать заключения о процессах растраты энергии молекулой. Наконец, с помощью люминесцентного метода очень удобно исследовать состояние вещества: даже его незначительное изменение (агрегация, комплексообразование, изменение рН и т.д.) сказывается на люминесцентных свойствах.

VII.3. Лазерное излучение

Рассмотрим особенности лазерного излучения. В основе работы лазера* лежат вынужденное (стимулированное) излучение, инверсная населенность энергетических уровней, наличие метастабильных энергетических уровней. Обсудим их.

Вынужденное излучение можно схематично представить следующим образом (рис. VII.7).

Атом, находящийся на возбужденном уровне с энергией E_2 , облучается квантом света энергии $h\nu = E_2 - E_1$. Под действием этого кванта атом переходит на уровень E_4 и излучает еще один квант, он идентичен налетающему по частоте, длине волны, фазе, поляризации и направлению распространения.

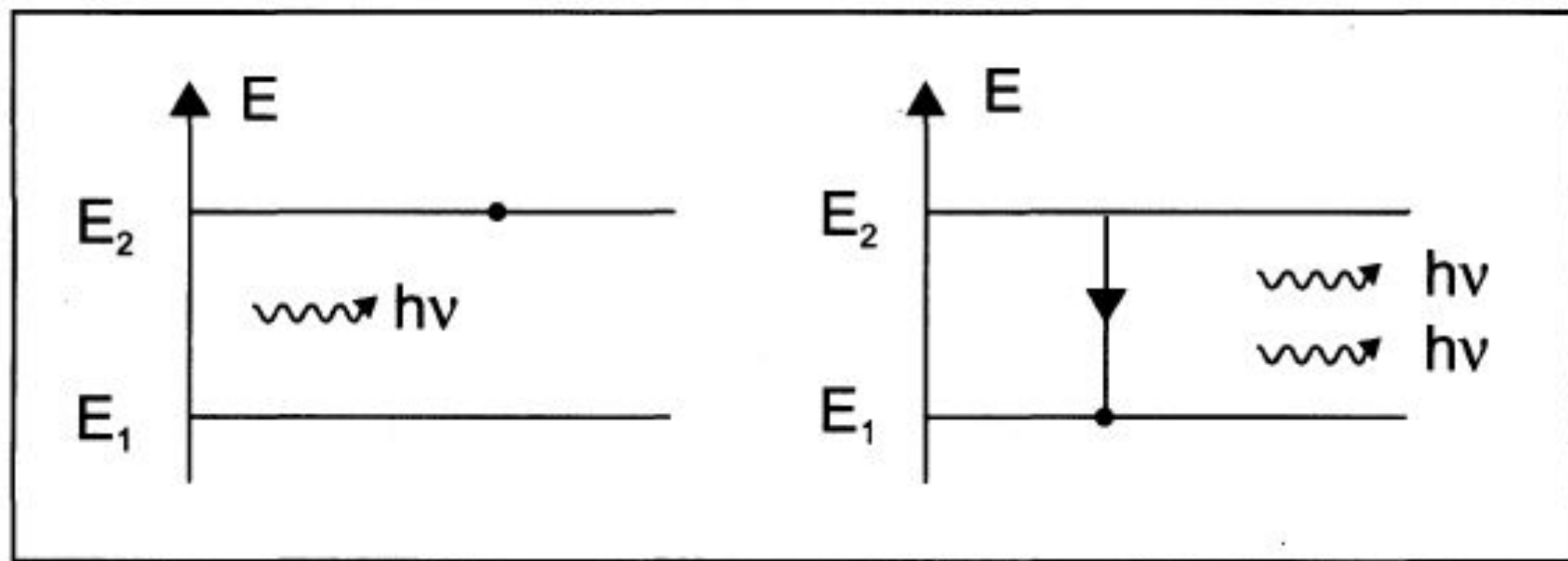


Рис. VII.7. Вынужденное излучение: квант электромагнитного излучения $h\nu = E_2 - E_1$ инициирует переход атома с уровня E_2 на уровень E_1 с испусканием еще одного такого же кванта.

Инверсная населенность энергетических уровней (рис. VII.8). В обычных условиях нижний уровень (E_1) должен быть более населенным атомами, но для того чтобы было возможно вынужденное излучение, необходимо организовать заселение уровня E_2 большим количеством частиц, чем уровня E_1 .

Для того чтобы состояние инверсной населенности сохранялось как можно дольше, необходимо, чтобы время жизни атома на уровне с энергией E_2 было как можно большим, этот уровень должен быть *метастабильным*. Если на обычных уровнях время жизни $10^{-8} - 10^{-7}$ с, то на метастабильных уровнях оно во много тысяч раз больше — $\tau \geq 10^{-3}$ с.

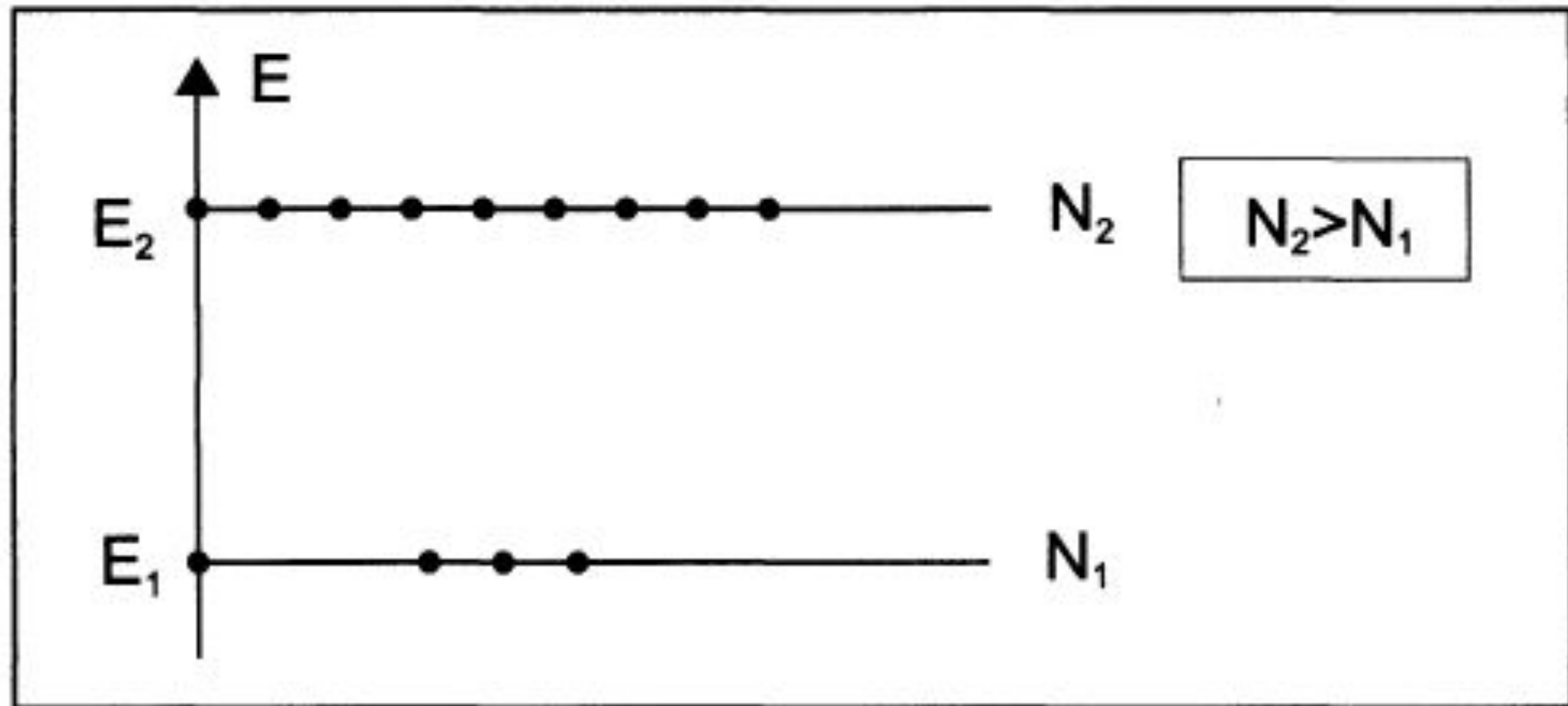


Рис. VII.8. Инверсная населенность энергетических уровней.

Рассмотрим теперь, как все это реализуется в рубиновом лазере. Рабочей средой является рубин — кристалл Al_2O_3 с примесью ионов хрома. Для работы квантового генератора используют энергетические уровни ионов хрома, входящих в рубин. Схема этих уровней представлена на рис. VII.9.

Освещая кристалл зеленым светом, можно перевести атом хрома с основного уровня 1 на уровень 3. С уровня 3 атом в большинстве случаев переходит на уровень 2, а уже с уровня 2 — на уровень 1. Вероятность переходов $3 \rightarrow 2$ в тысячи раз больше вероятности перехода $2 \rightarrow 1$. Благодаря этому атомы «оседают» на уровне 2. Если кристалл освещать зеленым светом очень большой интенсивности, то на уровень 2 можно перевести больше половины ионов хрома, содержащихся в кристалле, т.е. получить инверсную населенность.

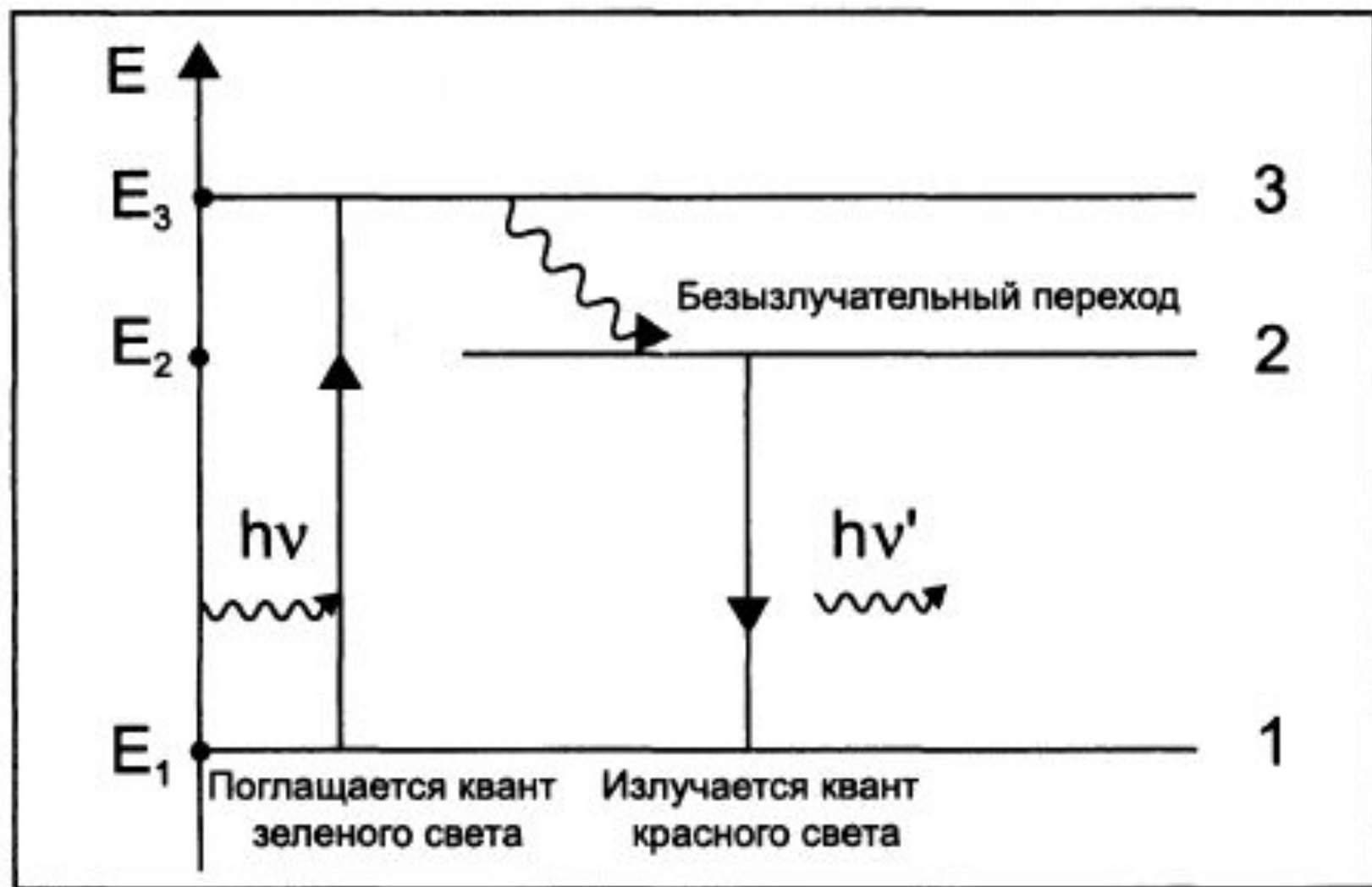


Рис. VII.9. Уровни энергии ионов хрома и энергетическая диаграмма процессов в рубиновом лазере. Пояснение в тексте.

Далее при спонтанном переходе какого-нибудь одного иона с уровня 2 на уровень 1 рождается «затравочный» фотон. Он движется по кристаллу и стимулирует переход следующего иона с уровня 2 на уровень 1. При этом рождается «фотон-близнец». Два фотона продолжают движение в кристалле и стимулируют вынужденное излучение еще двух «фотонов-близнецов» двумя другими ионами. Таким образом, в этом поколении в системе уже 4 фотона. Процесс непрерывно повторяется, и вскоре возникает лавина фотонов.

Устройство рубинового лазера таково: лампа в виде спирали окружает рубиновый стерженек со строго плоскопараллельными отполированными торцами, на которые нанесены зеркальные слои. Как только под действием «накачивающей» вспышки на уровне 2 накопится достаточный избыток атомов по сравнению с уровнем 1, возникнет рассмотренный выше процесс генерации света с частотой, соответствующей разности уровней 2 и 1 (красный свет с длиной волны около 690 нм). Через одно из своих зеркал (оно называется полупрозрачным) рубин испустит при этом узкий красный луч. Луч будет в высокой степени направленным, так как генерация происходит лучше всего на волнах, распространяющихся точно перпендикулярно к торцам рубинового стержня вдоль оси трубки.

Очень важным свойством излучения квантового генератора является его когерентность: световые волны, испускаемые разными участками светящейся поверхности генератора, находятся в одной фазе; колебания являются «правильными» в том смысле, что их частота постоянна, а фаза не испытывает нерегулярных изменений. В этом отношении квантовые генераторы намного превосходят все другие источники света. Когерентность, «правильность» излучения квантового генератора обусловлены тем, что вынужденно испущенный свет строго согласован с вынуждающим светом и практически неотличим от него. Свет от обычных источников такими свойствами не обладает.

Когерентность, монохроматичность и направленность излучения квантовых генераторов позволяют с помощью специальных линз фокусировать их излучение в малую область размером порядка длины волны света. Концентрация энергии оказывается настолько большой, что луч рубинового генератора, сфокусированный на стальную пластинку, может мгновенно прожечь в ней тончайшее отверстие.

Лазеры различной мощности излучения используют в хирургии для удаления или коагуляции кожных новообразований, приваривания отслоившейся сетчатки глаза, различных резекций.

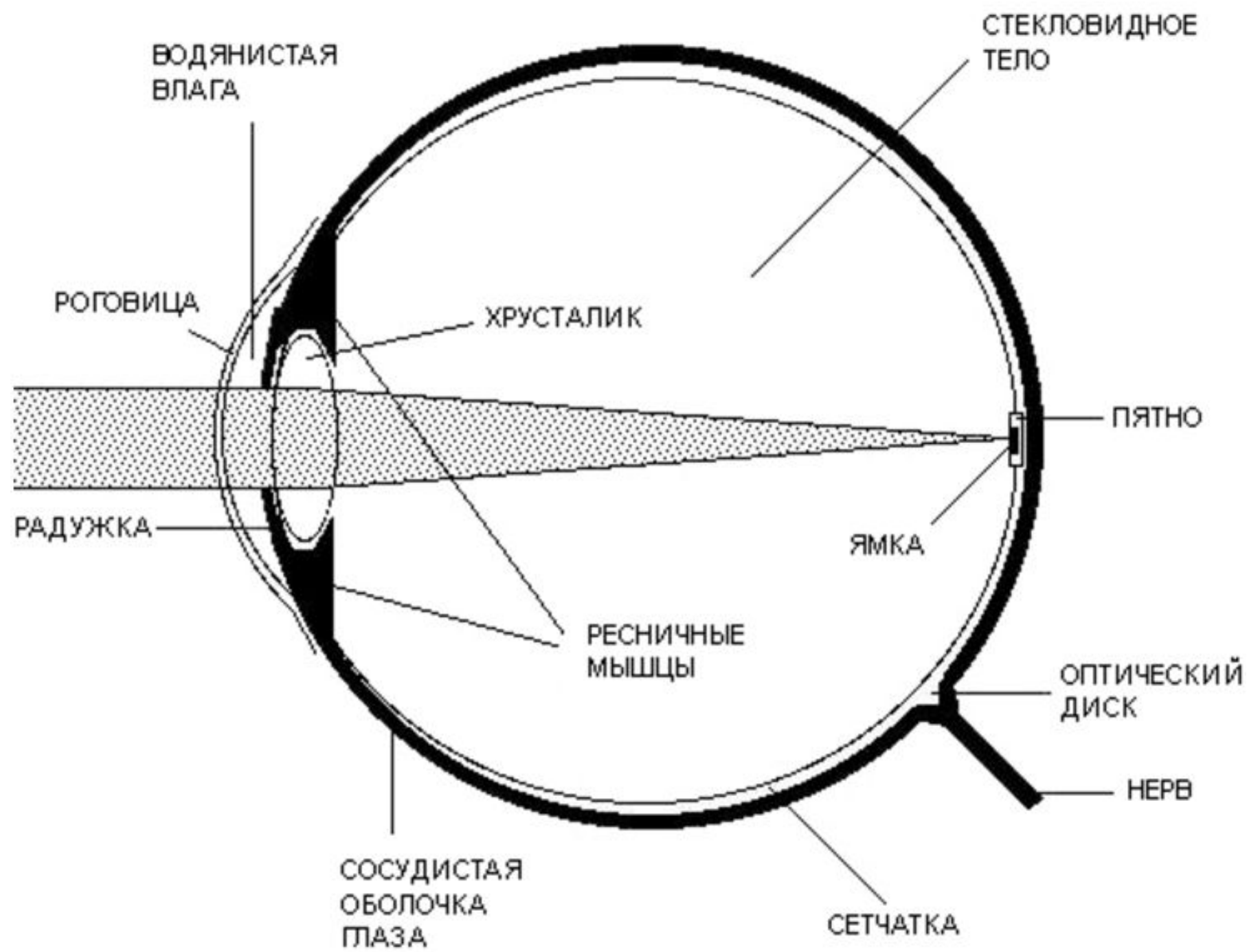
Иногда лазерный луч достаточно большой мощности направляют на какой-либо кровоточащий участок с целью свертывания крови. Таким же образом иногда удаляют полипы и опухоли.

Иногда при облучении тканей лазерным светом происходит избирательная активация молекул биологических тканей: возбужденные молекулы активно участвуют в процессах клеточного метаболизма и потому лазерное излучение часто используется для заживления трофических язв, лечения заболеваний кожи и т.п.

Меры безопасности при работе с лазером

Лазер очень опасная штука. Ткани и органы, которые обычно подвержены лазерному облучению это глаза и кожа. Существуют три основных типа повреждения тканей, вызванных лазерным облучением. Это тепловые эффекты, фотохимическое воздействие, а также акустические переходные эффекты (подвержены только глаза).

- Тепловые эффекты могут возникать при любой длине волны и являются следствием излучения или светового воздействия на охлаждающий потенциал кровотока тканей.
- В воздухе, фотохимический эффекты происходят между 200 и 400 нм и ультрафиолете, а также между 400 до 470 нм фиолетовых длинах волн. Фотохимические эффекты связаны с продолжительностью и также частотой повторения излучения.
- Акустические переходные эффекты, связанные с длительностью импульса, могут произойти в короткий срок импульсов (до 1 мс) в зависимости от конкретной длины волны лазера. Акустическое воздействие переходных эффектов плохо изучено, но оно может вызвать повреждение сетчатки, которая отлична от термической травмы сетчатки.



Первое правило лазерной безопасности: НИКОГДА НИ ПРИ КАКИХ ОБСТОЯТЕЛЬСТВАХ НЕ СМОТРИТЕ ГЛАЗАМИ НА ЛАЗЕРНЫЙ ЛУЧ!

Если вы сможете предотвратить попадание лазерного луча и его отражений в глаз, вы сможете избежать болезненные и, возможно, ослепляющие травмы.

Потенциальные места повреждения глаза (см. рис 1) напрямую связаны с длиной волны лазерного излучения. Воздействие лазерного излучения на глаз:

- Длины волн короче 300 нм или более 1400 нм, воздействуют на роговицу.
- Длины волн между 300 и 400 нм, воздействуют на водянистую влагу, радужную оболочку глаза, хрусталик и стекловидное тело.
- Длины волн от 400 нм и 1400 нм, направлены на сетчатку.

ПРИМЕЧАНИЕ: Вред лазера для сетчатки может быть очень большим из-за фокусного усиления (оптического усиления) от глаз, что составляет примерно 10^5 . Это означает, что излучение от 1 мВт/см^2 через глаз будет эффективно увеличено до 100 мВт/см^2 , когда оно достигает сетчатки.

При термических ожогах глаза нарушается охлаждающая функция сосудов сетчатки глаза. В результате повреждающего воздействия термического фактора могут происходить кровоизлияния в стекловидное тело в следствии повреждения кровеносных сосудов.

Хотя сетчатка может восстановиться от незначительных повреждений, основные ранения жёлтого пятна сетчатки может привести к временной или постоянной потере остроты зрения или к полной слепоте. Фотохимические ранения роговицы путем ультрафиолетового облучения может привести к photokeratoconjunctivitis (часто называют болезнью сварщиков или снежной слепотой). Это болезненные состояния могут длиться несколько дней с очень изнуряющими болями. Долгосрочный ультрафиолетовое облучение может привести к формированию катаракты.

Продолжительность воздействия также влияет на травматизацию глаза. Например, если лазер видимых длин волн (400 до 700 нм), мощность луча которого составляет менее 1,0 МВт, а время экспозиции составляет менее 0,25 секунд (время за которое человек закрывает глаза), никаких повреждений на сетчатке глаза не будет. Класс 1, 2А и 2-лазеров подпадают под эту категорию и, как правило, не могут навредить сетчатке. К сожалению, при прямом или отраженном попадании лазера класса 3А, 3В, или 4, и диффузных отражений лазеров выше 4 класса могут вызывать повреждения, прежде чем человек сможет рефлекторно закрыть глаза.

Для импульсных лазеров, длительности импульса также влияет на потенциальный вред для глаз. Импульсы менее чем на 1 мс при попадании на сетчатку может вызвать акустические переходные эффекты, что приводит к существенному ущербу и кровотечениям в дополнение к ожидаемым тепловым повреждениям. Многие импульсные лазеры в настоящее время имеют время импульса менее 1 пикосекунды.

Стандарт ANSI определяет максимально допустимую мощность (МДМ) воздействия лазера на глаз без каких либо последствий (под воздействием конкретных условий). Если МДМ превышена, то вероятность повреждения глаз резко возрастает.

Травмы кожи от лазеров в первую очередь, делятся на две категории: тепловые травмы (ожоги) от острого воздействия мощных лазерных лучей и фотохимического индуцированного повреждения от хронического воздействия рассеянного ультрафиолетового лазерного излучения.

- **Тепловые травмы** могут возникнуть в результате прямого контакта с лучом или его зеркальным отражением. Эти травмы хоть и болезненны но, как правило, не являются серьезными и, обычно, легко предотвращаются при надлежащем контроле над лазерным лучом.
- **Фотохимические повреждения** могут произойти с течением времени от ультрафиолетового облучения прямого света, зеркальных отражений, или даже диффузного отражения. Эффект может быть незначительными но могут быть и серьезные ожоги, а длительное воздействие может способствовать формированию рака кожи. Хорошие защитные очки и одежда могут быть необходимы для защиты кожи и глаз.

При работе с лазерами необходимо иметь очки, защищающие от лазерного излучения. Неужели эти специальные очки на самом деле так нужны? Многие начинающие лазеростроители и покупатели лазерных указок задаются таким вопросом. Да, защитные очки нужны даже для лазера 15мВт, так как без них глаза сильно устают. Очки стоят около 1600 рублей за штуку, но я думаю вы понимаете, что ваши глаза стоят намного дороже, чем вы заплатите за очки. ***Для защиты глаз нельзя использовать солнцезащитные очки!***