

Mgr Piotr MYŚLIŃSKI

W opublikowanej w 1672 roku pracy Isaac Newton opisał wyniki swoich doświadczeń z widmem rozszczepionego w pryzmacie światła białego. Na ich podstawie wykazał, że istnieje związek między wartością współczynnika załamania i barwą światła. Blisko dwieście lat później Gustaw Robert Kirchhoff i Robert Wilhelm Bunsen obserwując różne substancje pobudzone do świecenia w płomieniu gazowym lub wyładowaniu elektrycznym ustalili, że otrzymane widma emisyjne składają się z szeregu linii o układzie charakterystycznym dla każdego z pierwiastków. Zbadali oni i opisali widma znanych wówczas pierwiastków, dzięki czemu możliwe stało się ustalanie składu chemicznego próbki przez porównanie jej widma z poprzednio skatalogowanymi — odnalezienie znanych linii jakiegoś pierwiastka świadczyło o jego obecności w próbce.

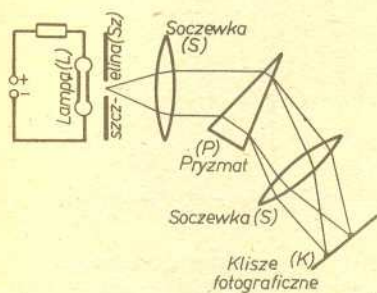
Teoretyczna interpretacja widm stała się możliwa dopiero w latach dwudziestych naszego wieku w ramach mechaniki kwantowej. Okazało się, że atomy i cząsteczki mogą istnieć tylko w stanach o dyskretnych wartościach energii. Zmianie stanu towarzyszy pochłonięcie lub wyemitowanie kwantu promieniowania o długości fali odwrotnie proporcjonalnej do różnicy energii stanu początkowego i końcowego. W cząsteczce poza zmianą konfiguracji powłok elektronowych (jak w atomie) możliwa jest również zmiana stanu wzajemnego ruchu jąder składowych atomów (oscylacje i rotacje), co powoduje, że widma cząsteczkowe mają o wiele bogatszą strukturę niż widma atomowe. Analiza widm atomów i cząsteczek zaczęła więc dostarczać informacji o ich wewnętrznej budowie tworząc obszerny dział fizyki zwany spektroskopią.

Różnice energii stanów oscylacyjnych i rotacyjnych cząsteczki są zwykle bardzo małe i odpowiadające im linie widmowe znajdują się poza obszarem widzialnym w części podczerwonej widma. Widzialnym długościom fal mogą odpowiadać zmiany stanu elektronowego z jednoczesną zmianą stanu rotacyjnego lub oscylacyjnego. Oddziaływanie elektronów jednocześnie z jądrami kilku atomów powoduje, że widmo elektronowe cząsteczki różni się od widm tworzących ją atomów. Również oddziaływanie międzycząsteczkowe (zaniedbywalne w gazie) zmienia energie dozwolonych przejść i powoduje, że ciała stałe mają widma ciągłe (np. żarzące się włókno żarówki).

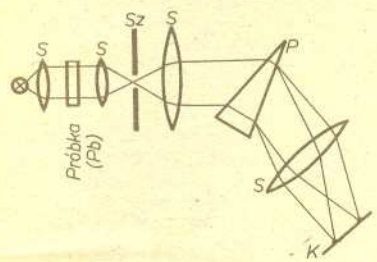
Prosty spektrograf do badania widm emisyjnych (podobny do takiego, jakim posługiwali się Bunsen i Kirchhoff) przedstawiony jest schematycznie na rysunku 1. Oświetlając szczelinę lampą, w której badany gaz pobudzony jest do świecenia przez wyładowanie elektryczne, otrzymujemy na kliszy fotograficznej szereg prążków. Odpowiadają one wyemitowanemu przez lampę światłu o różnych długościach fal, a więc różnie odchyłone przez pryzmat. Niedogodnością tego typu pomiarów jest fakt, że nie wszystkie substancje dają się w prosty sposób pobudzić do świecenia. W takich przypadkach stosuje się spektrografy absorcyjne. Schemat takiego spektrografu przedstawia rysunek 2. Jak widać — układ szczeliny, pryzmatu i kliszy nie zmienił się i nadal służy do zarejestrowania na kliszy rozszczepionego obrazu szczeliny. Zmienił się jedynie sposób oświetlenia szczeliny. Źródłem światła jest w tym przypadku silna żarówka emitująca światło białe. Między żarówką a szczeliną wstawiona została badana próbka. Próbką pochłania (absorbując) jedynie światło o tych długościach fal, jakie sama by wyemitowała (prawo Kirchhoffa). Zarejestrowane na kliszy widmo jest zatem negatywnym widmem emisyjnego. Inny typ spektrografu absorcyjnego przedstawia rysunek 3. Tym razem próbka oświetlana jest światłem monochromatycznym, czyli światłem o określonej długości fali. Jest ono wydzielone z emitowanego przez żarówkę widma ciągłego dzięki znanemu już układowi pryzmatu, soczewki i szczeliny. Próbką wraz z soczewkami i elementem światłoczułym (zwykle fotopowielaczem) zamontowana jest na ruchomym stoliku, który może się przesuwać w kierunkach zaznaczonych na rysunku, co równoważne jest oświetlaniu próbki światłem o coraz to innej długości fali. Wynik pomiaru natężenia światła za próbką w zależności od położenia stolika pozwala zatem zmierzyć widmo absorcyjne równoważne uzyskanemu w spektrografie z rysunku 2.

Widma emisyjne i absorcyjne atomów i cząsteczek składają się z wielu linii. Bardzo często szereg linii położonych jest niezwykle blisko siebie, to znaczy, że różnica odpowiadających im długości fal jest niewielka. Ze względu na skończoną szerokość szczeliny spektrografu oraz występowanie zjawiska dyfrakcji dla każdego spektrografu istnieje minimalna różnica długości fal dwóch linii, dla której spektrograf zmierzy te linie jako oddzielne. Wszystkie linie widmowe znajdujące się bliżej siebie zostaną zarejestrowane jako jedna linia. Zdolnością rozdzielczą spektrografu nazywamy stosunek długości fali λ światła analizowanego do tej minimalnej różnicy długości fal $\Delta\lambda_{min}$. W dalszej części zdolnością rozdzielczą będziemy mniej precyzyjnie nazywali bezpośrednio wielkość $\Delta\lambda_{min}$. Zdolność rozdzielcza spektrografu zależy przede wszystkim od rodzaju zastosowanego pryzmatu (lub siatki dyfrakcyjnej), od szerokości szczeliny i geometrii układu optycznego. Zwiększenie zdolności rozdzielczej pozwala na uzyskiwanie bardziej szczegółowych widm. Widma takie dostarczają więcej informacji o budowie badanych atomów czy cząsteczek. Stosując zamiast układu soczewek, pryzmatu i szczeliny źródło światła monochromatycznego o dużym natężeniu, można wyeliminować znaczną część czynników pogarszających zdolność rozdzielczą spektrografu. Takim źródłem światła jest laser. Do zbudowania układu analogicznego do przedstawionego na rysunku 3 potrzebny jest laser „strojony”, w którym można zmieniać długość fali emitowanego światła.

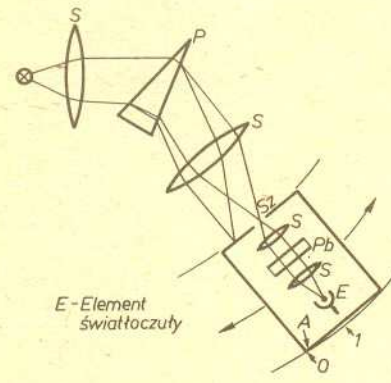
Ośrodek aktywny lasera (np. mieszanina helu i neonu) pobudzony do świecenia emituje spontanicznie we wszystkich kierunkach. Gdy umieścić go między dwoma zwierciadłami, to odbita od nich część promieniowania wraca znow do osrodka. Jeśli natężenie światła odbitego jest wystarczająco duże, aby w osrodku następowały akty emisji wymuszonej (tj. emisji fotonu w obecności innego identycznego fotonu), to następuje generacja akcji laserowej w kierunku prostopadłym do powierzchni zwierciadeł.



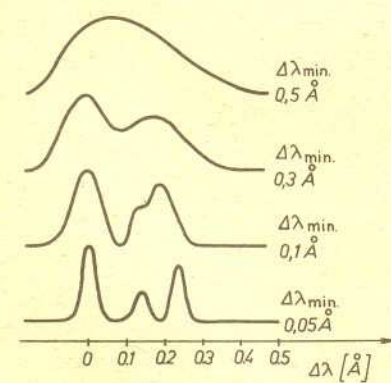
Rys. 1. Spektrograf do badania widma emisyjnego.



Rys. 2. Spektrograf do badania widma absorcyjnego.

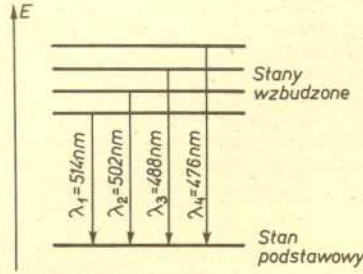


Rys. 3. Inny typ spektrografu do badania widma absorcyjnego.

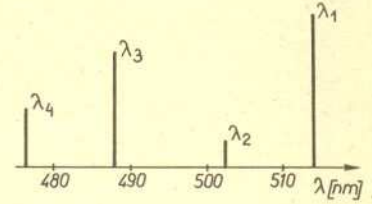


Rys. 4. Linie widmowe uzyskane przy badaniu tego samego pierwiastka spektrografami o różnej zdolności rozdzielczej.

Akcja laserowa może zająć jedynie na tej długości fali, na jakiej następuje emisja spontaniczna w atomach czy cząsteczkach ośrodka aktywnego. W laserze helowo-neonowym generację akcji laserowej uzyskuje się tylko w części czerwonej widma na długości fali $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$). Inaczej wygląda sytuacja w laserze argonowym. We wzbudzonych jonach argonu możliwe jest uzyskanie akcji laserowej na kilku długościach fal w części niebiesko-zielonej widma (rysunki 5 i 6), gdyż jony argonu charakteryzują się niezwykle silną emisją spontaniczną światła o tych właśnie długościach fal.

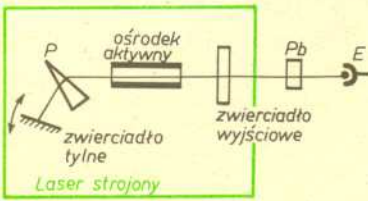


Rys. 5. Struktura energetyczna jonów argonu. Zaznaczone są długości fal odpowiadających możliwym przejściom.

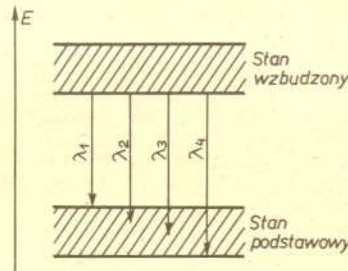


Rys. 6. Widmo emisyjne argonu. Wysokość kreski jest proporcjonalna do natężenia emitowanego promieniowania.

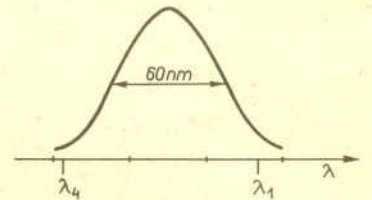
W laserze „strojonym” pomiędzy zwierciadłem wyjściowym i tylnym prócz ośrodka aktywnego (argonu) umieszczono pryzmat. Obrót zwierciadła tylnego względem osi prostopadłej do płaszczyzny wyznaczonej przez promienie świetlne zmienia długość fali, dla której zwierciadła są „równoległe”. Obracając zatem zwierciadło tylne uzyskiwać będziemy kolejno generację akcji laserowej na poszczególnych długościach fal charakterystycznych dla jonów argonu. Otrzymujemy zatem rodzaj lasera strojonego, ale, niestety, strojonego skokowo, to znaczy nie będziemy mogli uzyskać akcji laserowej na długości fali np. między 514,5 nm a 501,7 nm. Chcąc zbudować laser strojony w sposób ciągły, czyli umożliwiający generację światła o dowolnej długości fali, zamiast argonu powinniśmy użyć ośrodka o ciągłym widmie emisyjnym. Doskonałymi materiałami tego typu okazały się roztwory barwników organicznych, niezwykle podobnych do używanych do barwienia tkanin. Na skutek oddziaływania z cząsteczkami rozpuszczalnika stan podstawowy oraz stany wzbudzone cząsteczki barwnika nie mają już tak jednoznacznie określonej energii jak stany jonów argonu. Cząsteczka może mieć energię w ramach całego pasma energetycznego (rysunek 8). Widmo emisyjne cząsteczki będzie zatem widmem ciągłym (rysunek 9), a zatem umożliwi generację akcji laserowej w całym obszarze spektralnym od długości fali λ_1 do λ_4 .



Rys. 7. Spektrograf wykorzystujący laser strojony.



Rys. 8. Struktura energetyczna cząsteczek barwnika w rozpuszczalniku.



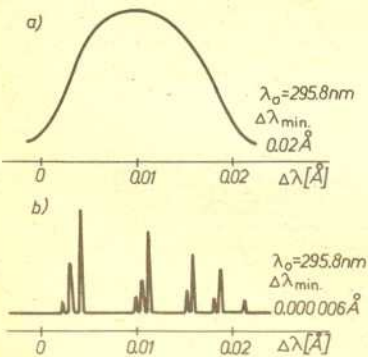
Rys. 9. Widmo emisyjne barwnika.

Typowa szerokość widma emisyjnego barwnika wynosi około 60 nm — oznacza to, że użycie pięciu różnych barwników o przesuniętych względem siebie widmach emisyjnych umożliwia generację akcji laserowej w całym obszarze widzialnym (od około 400 nm do około 700 nm). Układ pomiarowy z użyciem strojonego lasera barwnikowego przedstawia rysunek 7. Ze względu na dużą moc światła emitowanego przez laser ogniskowanie światła w próbce nie jest konieczne. Wystarczy zatem zmierzyć natężenie światła laserowego w zależności od kąтового ustawienia zwierciadła tylnego, aby uzyskać odpowiednie widmo absorpcyjne.

Zastosowanie laserów barwnikowych pozwoliło polepszyć zdolność rozdzielczą w spektroskopii o kilka rzędów wielkości. Najlepiej ilustruje ten fakt rysunek 10. W części b rysunku przedstawione jest widmo atomu europu (^{151}Eu) zmierzone za pomocą lasera barwnikowego. Składa się ono z jedenastu linii widmowych skupionych w pięciu grupach. Rozdzielenie położonych blisko siebie linii umożliwiła wysoka zdolność rozdzielcza wynosząca 0,000 006 \AA , uzyskana dzięki zastosowaniu lasera. Dla porównania część a rysunku przedstawia to samo widmo zmierzone za pomocą klasycznego spektrografu o bardzo wysokiej zdolności rozdzielczej 0,02 \AA . Klasyczny spektrograf zmierzyłby zamiast jedenastu tylko jedną linię nie pozwalając na szczegółowe rozróżnienie struktury widmowej.

Zastosowanie laserów w spektroskopii to nie tylko zwiększenie zdolności rozdzielczych. Inne parametry światła laserowego, takie jak spójność, mała rozbieżność wiązki, duża moc i możliwość generacji bardzo krótkich impulsów stworzyły nowe możliwości badawcze w spektroskopii. W miejsce prostych eksperymentów absorpcyjnych opisanych w tym artykule stosuje się złożone systemy doświadczalne pozwalające badać procesy atomowe i cząsteczkowe.

Czytelnikom zainteresowanym technikami laserowymi polecamy książkę Arkadiusza Piekary *Nowe oblicze optyki* czy też bardziej zaawansowaną Franciszka Kaczmarka *Wstęp do fizyki laserów*.



Rys. 10. Linie widmowe atomu europu.