

Light Amplification by Stimulated Emission Radiation

Ενίσχυση φωτός με ακτινοβολία προκαλούμενης εκπομπής

LASER

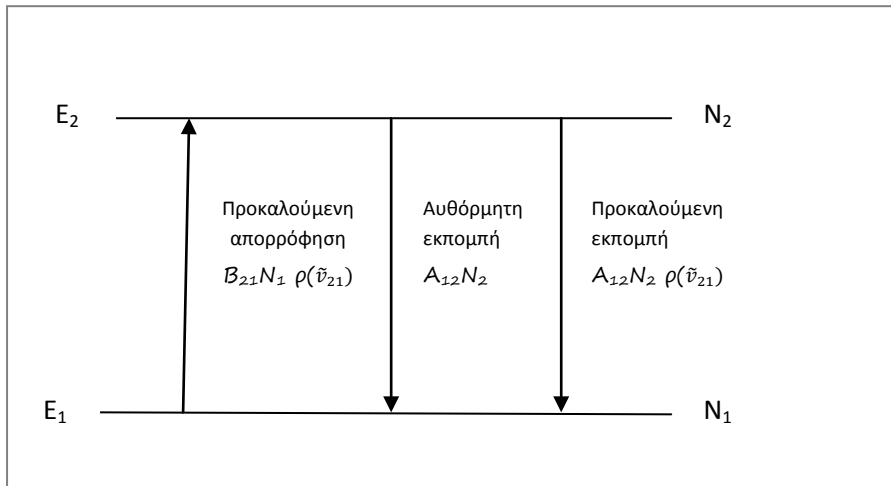
Εισαγωγή

Οι χημικοί έχουν στη διάθεσή τους, μια μεγάλη γκάμα φασματοσκοπικών μεθόδων. Με τις μεθόδους αυτές, ταυτοποιούνται άγνωστα μόρια, μετρώνται μήκη δεσμών και προσδιορίζονται οι σταθερές δυνάμεις που συνδέονται με τους χημικούς δεσμούς. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές βασίζονται σε μεταπτώσεις που συμβαίνουν μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών καταστάσεων των μορίων, όταν αυτά αλληλεπιδρούν με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Δηλαδή θα περιγράψουμε, περιληπτικά, πώς το φως αλληλεπιδρά με τα μόρια και προκαλεί μεταπτώσεις μεταξύ των καταστάσεων. Ειδικότερα θα ασχοληθούμε με την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην υπέρυθρη και μικροκυματική περιοχή του φάσματος. Το φως σ' αυτά τα μήκη κύματος προκαλεί μεταπτώσεις μεταξύ των ιδιοκαταστάσεων της δονητικής και περιστροφικής ενέργειας.

Με τη φασματοσκοπία λοιπόν (δηλαδή με όλες τις φασματοσκοπικές μεθόδους) ερχόμαστε σε επαφή με τον κόσμο σε ατομικό και μοριακό επίπεδο. Οι πληροφορίες που παίρνουμε από τη μοριακή φασματοσκοπία αφορούν μήκη δεσμών (περιστροφική φασματοσκοπία) και τις συχνότητες των χαρακτηριστικών παλμικών κινήσεων που συνδέονται με τους χημικούς δεσμούς (δονητική φασματοσκοπία). Η ηλεκτρονική φασματοσκοπία προσδιορίζει τα επιτρεπόμενα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων στα μόρια. Αυτή η πληροφορία είναι σημαντική γιατί επιτρέπει την κατανόηση σε βάθος των χημικών δεσμών και της χημικής δραστηριότητας των μορίων.

1.1 Πιθανότητες μετάπτωσης κατά Einstein

Ο Einstein τυποποίησε τις πιο βασικές ιδέες για την απορρόφηση και την εκπομπή ακτινοβολίας. Θεώρησε ένα σύστημα στο οποίο ύλη και ακτινοβολία είναι σε ισορροπία σε μια κλειστή κοιλότητα σε θερμοκρασία T .



Σχήμα 1.1
Πιθανότητες Einstein

Στο σχήμα 1.1 βλέπουμε τις μεταπτώσεις μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων E_1 και E_2 , με $E_2 > E_1$. Η ταχύτητα απορρόφησης ακτινοβολίας που ανεβάζει ένα

μόριο από την κατάσταση E_1 στην E_2 είναι ανάλογη του αριθμού πυκνότητας N_1 των μορίων στην E_1 και της πυκνότητας ενέργειας $\rho(\tilde{\nu}_{21})$ ανά μονάδα κυματαριθμού $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (και $\nu = \tilde{\nu}c$) ακτινοβολίας ικανοποιώντας τη σχέση $E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu}_{21}$ (1.1.1)

Η ταχύτητα απορρόφησης φωτονίων ανά μονάδα όγκου γράφεται:

$$\text{Ταχύτητα}_{2 \leftarrow 1} = B_{21}N_1 \rho(\tilde{\nu}_{21}) \quad (1.1.2)$$

όπου B_{21} είναι η πιθανότητα Einstein προκληθείσας απορρόφησης. Αφού η ταχύτητα έχει μονάδες $m^{-3}s^{-1}$, ο N_1 έχει μονάδες m^{-3} και $\rho(\tilde{\nu}_{21})$ έχει μονάδες Jm^{-2} η B_{21} έχει μονάδες skg^{-1} . Η ταχύτητα της αυθόρμητης εκπομπής φωτονίων ανά μονάδα όγκου είναι $A_{12}N_2$, όπου N_2 είναι ο αριθμός πυκνότητας των μορίων στη διεγερμένη κατάσταση 2. Ο συντελεστής A_{12} είναι η πιθανότητα Einstein αυθόρμητης εκπομπής. Αφού η ταχύτητα έχει μονάδες $m^{-3}s^{-1}$ και ο N_2 έχει μονάδες m^{-3} , ο A_{12} έχει μονάδες s^{-1} . Ο A_{12} είναι μια σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξεως και έτσι αντιστοιχεί σε χρόνο χαλάρωσης τ . Σ' αυτήν την περίπτωση ο τ λέγεται χρόνος ζωής

ακτινοβολίας της διεγερμένης κατάστασης t . Αν δεν υπάρχει προκαλούμενη απορρόφηση ή προκαλούμενη εκπομπή ο αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου στη διεγερμένη κατάσταση είναι: $N_2 = N_2^0 e^{-t/\tau}$ (1.1.3) όπου N_2^0 είναι ο αριθμός ανά μονάδα όγκου στη διεγερμένη κατάσταση σε χρόνο t ίσο με μηδέν. Έτσι ο χρόνος ακτινοβολίας τα είναι ο χρόνος, που απαιτείται για τον πληθυσμό της διεγερμένης κατάστασης να πέσει στο $1/e$ της αρχικής του τιμής.

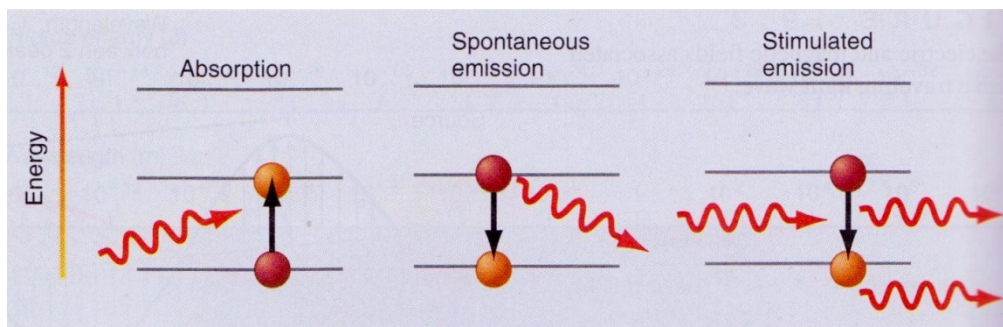
Ο Einstein πρότεινε ότι η ακτινοβολία προκαλεί την εκπομπή φωτονίων με κυματαριθμό $\tilde{\nu}_{21}$ έτσι ώστε η ταχύτητα εκπομπής να είναι μεγαλύτερη από $A_{12}N_2$. Η ταχύτητα προκαλούμενης εκπομπής φωτονίων ανά μονάδα όγκου είναι $B_{12}N_2 \rho(\tilde{\nu}_{21})$, όπου B_{12} είναι η πιθανότητα Einstein προκαλούμενης εκπομπής και έχει μονάδες όπως ο B_{21} δηλαδή skg^{-1} . Έτσι η ολική ταχύτητα εκπομπής φωτονίων ανά μονάδα όγκου είναι: Ταχύτητα $_{1 \leftarrow 2} = N_2[A_{12} + B_{12} \rho(\tilde{\nu}_{21})]$ (1.1.4) Στην ισορροπία οι ταχύτητες απορρόφησης και εκπομπής φωτονίων είναι ίσες έτσι:

$$B_{21}N_1 \rho(\tilde{\nu}_{21}) = N_2[A_{12} + B_{12} \rho(\tilde{\nu}_{21})] \quad (1.1.5)$$

$$\Rightarrow \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \tilde{\nu}_{21}^3}{c^3} \quad (1.1.6)$$

1.2 Αρχή των Laser

Ας δούμε αναλυτικά μέσω του σχήματος 1.2.1 τις βασικές διεργασίες με τις οποίες συμβαίνουν οι μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων λόγω φωτονίων.



Σχήμα 1.2.1

Μεταπτώσεις λόγω φωτονίου οι κόκκινοι κύκλοι δείχνουν κατειλημμένα ενεργειακά επίπεδα

Στην απορρόφηση το φωτόνιο προκαλεί μετάβαση σε υψηλότερο επίπεδο και στην εκπομπή, ένα φωτόνιο εκπέμπεται από τη διεγερμένη κατάσταση η οποία μεταβαίνει σε μια κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Η απορρόφηση και η προκαλούμενη εκπομπή συμβαίνουν λόγω πρόσπτωσης στο μόριο ενός φωτονίου. Όπως δείχνει και το όνομά της η αυθόρμητη εκπομπή είναι ένα τυχαίο γεγονός και η ταχύτητά της συνδέεται με το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης. Οι τρεις αυτές διεργασίες δεν είναι ανεξάρτητες σε ένα σύστημα που ισορροπεί (βλέπε 1.1 και σχήμα 1.1.1).

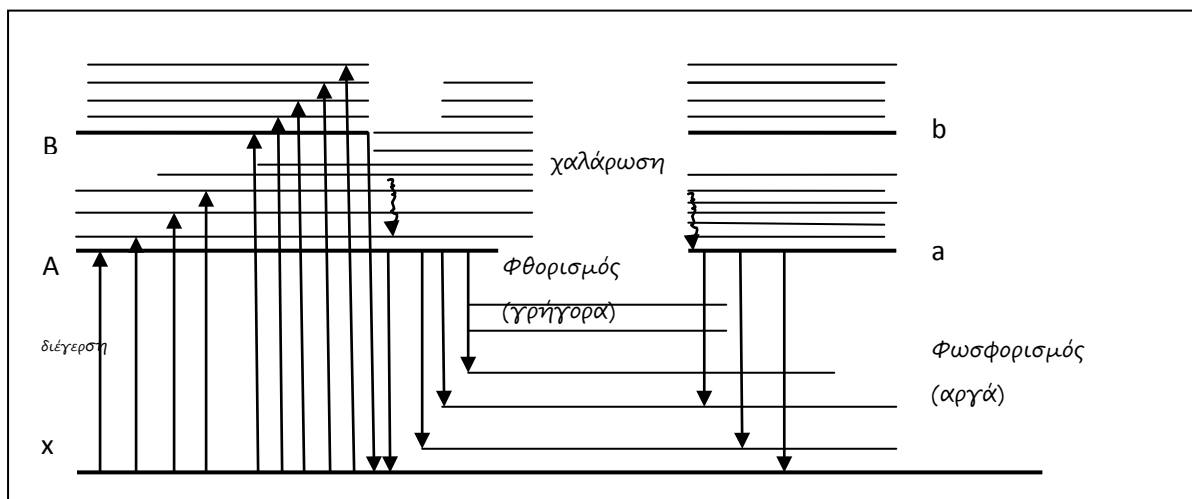
Υπάρχει μια θεμελιώδης διαφορά μεταξύ της αυθόρμητης και της προκαλούμενης εκπομπής. Στην περίπτωση της αυθόρμητης εκπομπής, το μόριο εκπέμπει ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα με τυχαία διεύθυνση και φάση. Π.χ. μια λάμπα φωτισμού είναι πηγή μη συμβαλλόμενων φωτονίων γιατί η σχέση φάσεως μεταξύ κάθε φωτονίου είναι τυχαία και η ένταση της πηγής εξασθενεί με την απόσταση. Αντίθετα στην περίπτωση της προκαλούμενης εκπομπής, το ηλεκτρομαγνητικό κύμα έχει την ίδια φάση και διεύθυνση με το προσπίπτον φωτόνιο. Αυτό λέγεται συμβαλλόμενη εκπομπή, στην οποία η ένταση του φωτός είναι ενισχυμένη και σταθερή.

Ένα laser λοιπόν είναι μια συμβαλλόμενη πηγή ακτινοβολίας. Όλα τα φωτόνια είναι σε φάση, και λόγω του ότι έχουν την ίδια διεύθυνση μετάδοσης η απόκλιση της ακτίνας είναι πολύ μικρή. Αυτό εξηγεί, γιατί μια ακτίνα laser που στέλνεται από το φεγγάρι φτάνει στη γη με μετρούμενη ένταση.

1.2.1 Φθορισμός - Φωσφορισμός

Τα laser χρησιμοποιούν φασματοσκοπία εκπομπής και παράγουν πολύ έντονη μονοχρωματική ακτινοβολία, έντονα κατευθυνόμενη και συμβαλλόμενη χωρικά και χρονικά. Τα laser έφεραν μεγάλη πρόοδο στη φασματοσκοπία. Π.χ. στη φασματοσκοπία Raman, παρόλο που ένα και μόνο φωτόνιο στα 10^7 φωτόνια σκεδάζεται κατά Raman. Η ένταση της πηγής είναι τόσο μεγάλη, που και μ' αυτήν τη χαμηλή απόδοση υπάρχει αρκετό σήμα Raman για να αναλυθεί.

Πριν μιλήσουμε για τα laser και την τεχνική τους αρχή, ας δούμε κάποιες πτυχές της φασματοσκοπικής εκπομπής. Ας υποθέσουμε ότι διεγείρουμε ένα μόριο χρησιμοποιώντας μια πηγή που παράγει ευρεία κλίμακα μηκών κύματος. Το κύριο αποτέλεσμα θα είναι απορρόφηση σε μια σειρά διαφορετικών δονητικών επιπέδων αρκετών ηλεκτρονιακών καταστάσεων με την ίδια πολλαπλότητα όπως αυτή της χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2.2.



Σχήμα 1.2.2

Διεργασίες απορρόφησης και εκπομπής. Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις A και B έχουν την ίδια πολυπλοκότητα όπως η θεμελιώδης κατάσταση x. Οι πολυπλοκότητες των a και b διαφέρουν απ' αυτή της θεμελιώδους.

Μετά τη διέγερση πολλές διεργασίες μπορεί να συμβούν. Έτσι μπορεί να συμβεί «εσωτερική μετατροπή» μεταξύ δονητικών επιπέδων διαφορετικών καταστάσεων με την ίδια πολυπλοκότητα όπως A, B και X. Η διεργασία αυτή είναι επιτρεπτή και ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης είναι μικρός. Τέτοιες εκπομπές συνιστούν τον φθορισμό. Αν οι εκπομπές γίνονται μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολυπλοκότητας όπως π.χ. A, α η διεργασία είναι απαγορευμένη. Η διεγερμένη κατάσταση είναι μετασταθής και ο χρόνος ζωής της σχετικά μεγάλος. Εκπομπές αυτού του τύπου λέγονται φωσφορισμός.

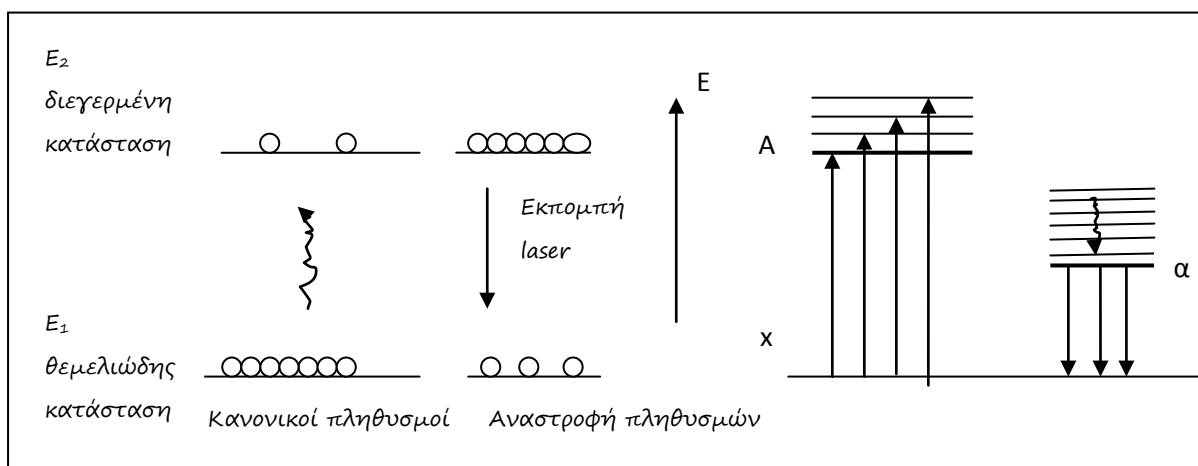
1.2.2 Διέγερση – Εκπομπή – Lasers

Ας επιστρέψουμε στο σχήμα 1.1 και ας υποθέσουμε ότι ένα σύστημα δύο καταστάσεων ακτινοβολείται. Η ταχύτητα της μεταβολής του πληθυσμού στην κατάσταση 2 (N_2) δίνεται από τη διαφορά των ταχυτήτων σύμφωνα με τις εξισώσεις (1.1.2) και (1.1.4)

$$\frac{dN_2}{dt} = BN_1\rho(\tilde{\nu}_{21}) - A_{12}N_2 - BN_2\rho(\tilde{\nu}_{21}) = B\rho(\tilde{\nu}_{21})(N_1 - N_2) - A_{12}N_2 \quad (1.1.7)$$

Ο τελευταίος όρος της (1.1.7) είναι αμελητέος, αν θεωρηθεί ότι η αυθόρμητη εκπομπή είναι ελάχιστη. Βλέπουμε ότι όσο $N_1 > N_2$ θα γίνεται απορρόφηση. Αν η ακτινοβολία είναι συνεχής ο N_2 θα πλησιάσει τον N_1 και η ταχύτητα απορρόφησης της ακτινοβολίας θα μειώνεται και θα τείνει στο μηδέν. Το σύστημα τώρα θα είναι διαφανές γιατί η απορρόφηση του φωτός με συχνότητα $\tilde{\nu}_{21}$ είναι μηδέν και η μετάπτωση λέγεται κορεσμένη. Αν για κάποιο λόγο $N_1 < N_2$ η $\frac{dN_2}{dt}$ θα είναι αρνητική, έτσι η ένταση της ακτινοβολίας στη διεύθυνση της ακτινοβολίας θα αυξάνει, δηλαδή θα υπάρχει ενίσχυση.

Αυτή ακριβώς η ενίσχυση δημιουργεί μια ακτίνα από συμβολή (cohered) δηλαδή μια ακτίνα laser. Δηλαδή η προκαλούμενη εκπομπή ενισχύει την αρχική ακτινοβολία, ενώ η αυθόρμητη όχι. Ας σημειωθεί ότι, κατά την προκαλούμενη εκπομπή, ένα φωτόνιο προκαλεί την εκπομπή δύο ομοίων φωτονίων, (δηλαδή με την ίδια διεύθυνση και φάση) κ.λ.π. και έτσι επιτυγχάνεται η ενίσχυση της ακτίνας. Βλέπουμε λοιπόν, ότι η οποιαδήποτε διεργασία του σχήματος 1.1νεξαρτάται από την κατανομή πληθυσμών, σχηματικά αυτό αποδίδεται με το σχήμα 1.2.2.1.



α

Σχήμα 1.2.2.1

β

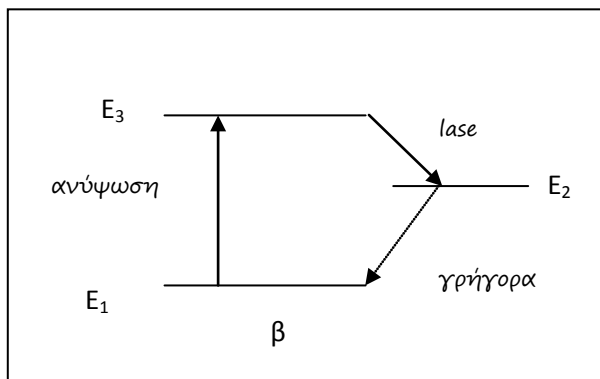
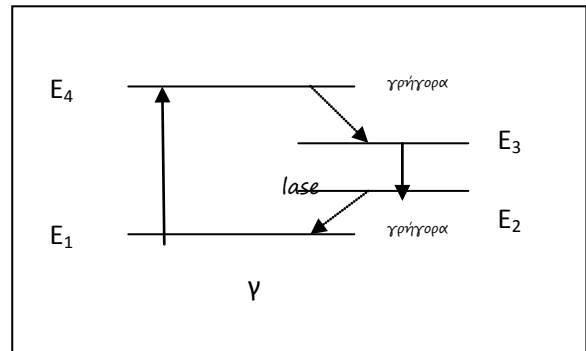
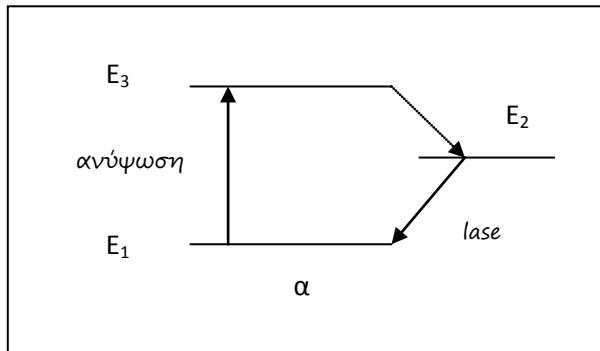
Κατανομή Πληθυσμών που οδηγεί
σε laser

Αρχή των laser
ενεργειακά

Δηλαδή η θερμική κατανομή (αριστερό τμήμα του σχήματος 1.2.2.1α) των μορίων επιτρέπει σε περισσότερα μόρια να βρίσκονται στη χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση και σε λιγότερα στη διεγερμένη. Στο δεξί τμήμα του σχήματος 1.2.2.1α βλέπουμε ότι έγινε αναστροφή πληθυσμών και τώρα η διεγερμένη κατάσταση έχει περισσότερα μόρια.

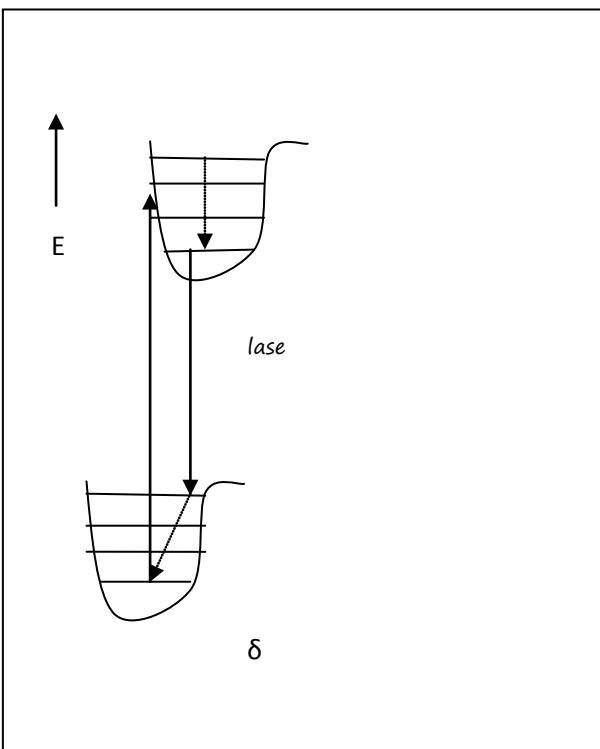
Συνεπώς για να έχουμε δημιουργία laser πρέπει να έχουμε αναστροφή πληθυσμών, την οποία δεν μπορούμε να έχουμε με την ακτινοβολία ενός συστήματος δύο καταστάσεων αλλά ενός πολύ-επιπεδιακού συστήματος, όπως στο σχήμα 1.2.2.2. Η μετάβαση των μορίων από τη χαμηλή

ενεργειακή κατάσταση στη διεγερμένη και στη συνέχεια στην αναστροφή των πληθυσμών γίνεται με μια διεργασία που λέγεται άντληση (pumping). Στο σχήμα 1.2.2.α,β έχουμε συστήματα τριών ενεργειακών καταστάσεων, ενώ στο 1.2.2.γ,δ έχουμε συστήματα τεσσάρων ενεργειακών επιπέδων.



Σχήμα 1.2.2.2

Πολύ-επίπεδα συστήματα lasing action (ενίσχυση ακτινοβολίας). Τα πλήρη βέλη δείχνουν ακτινοβολία, ενώ τα διακεκομμένα όχι ακτινοβολία. Ο όρος γρήγορα σημαίνει μικρό χρόνο χαλάρωσης (βλ. παράγραφο 1.1). Τα γ και δ είναι διαφορετικοί τρόποι απόδοσης ενός τετρα-επιπεδιακού συστήματος.

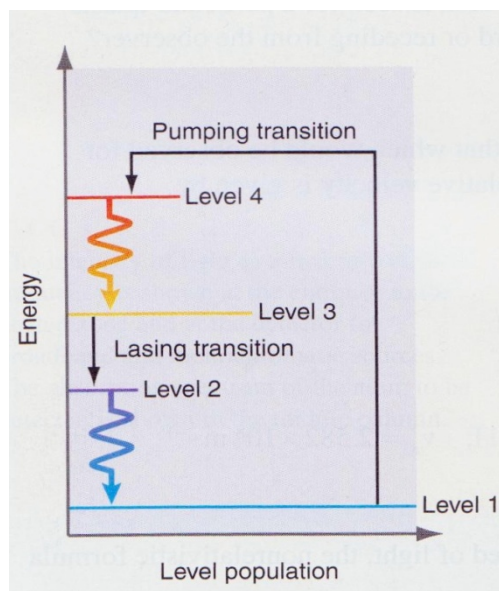


Στο 1.2.2.2α το σύστημα ανεβαίνει ενεργειακά στο επίπεδο E_3 με απορρόφηση ακτινοβολίας και κατόπιν υφίσταται μετάπτωση στο επίπεδο E_2 χωρίς ακτινοβολία. Αν το σύστημα αντληθεί έντονα έτσι ώστε $N_2 > N_1$ ενίσχυση ακτινοβολίας (lasing action) επιτυγχάνεται κατά τη μετάπτωση $E_2 \rightarrow E_1$. Στο β του ίδιου

σχήματος βλέπουμε ένα σύστημα με $N_3 > N_2$. Αναστροφή πληθυσμών συμβαίνει γιατί ο N_2 είναι αρχικά πρακτικά μηδέν και θα παραμείνει μηδέν αν η μη ακτινοβολούσα πορεία είναι γρήγορη. Αρκετά laser πραγματοποιούνται από τα τετρα-επιπεδιακά συστήματα όπως τα γ και δ . Στην περίπτωση αυτή η ενίσχυση ακτινοβολίας συμβαίνει σε δύο επίπεδα στα οποία όμως δεν εμπλέκεται η διεργασία της άντλησης.

Καταλαβαίνουμε λοιπόν, ότι για να δημιουργήσουμε ένα laser πρέπει να δημιουργήσουμε μια σταθερή αναστροφή πληθυσμών. Είναι προφανές α)ότι αναστροφή πληθυσμών συμβαίνει μόνο σε επίπεδα με τον ίδιο βαθμό εκφυλισμού και β)σε συνθήκες ισορροπίας δεν είναι ποτέ δυνατόν να συμβεί αναστροφή πληθυσμών.

Πώς όμως είναι δυνατόν να δημιουργηθεί και να διατηρηθεί η αναστροφή πληθυσμών μεταξύ των εμπλεκόμενων επιπέδων; Αυτό θα το κατανοήσουμε αν παρατηρήσουμε το σχήμα 1.2.2.3. Στο σχήμα αυτό τα μήκη των οριζόντιων γραμμών, με τις οποίες παρίστανται τα ενεργειακά επίπεδα, είναι ανάλογα των πληθυσμών N_1 έως N_4 . Το αρχικό βήμα είναι



Σχήμα 1.2.2.3

Σχηματική παράσταση ενός τετρα-επιπεδικού laser. Η ενέργεια είναι στον κάθετο άξονα ενώ ο πληθυσμός στον οριζόντιο.

να δημιουργηθεί σημαντικός πληθυσμός στο επίπεδο 4 με μεταπτώσεις από το επίπεδο 1. Αυτό επιτυγχάνεται με μια εξωτερική πηγή. Χαλάρωση στο επίπεδο 3 μπορεί να συμβεί με αυθόρμητη εκπομπή ενός φωτονίου όπως φαίνεται με το σπειροειδές τόξο. Ομοίως, χαλάρωση από το επίπεδο 2 στο επίπεδο 1 μπορεί να συμβεί με αυθόρμητη εκπομπή ενός φωτονίου. Αν η δεύτερη πορεία χαλάρωσης είναι γρήγορη σε σχέση με την πρώτη, ο N_3 θα διατηρηθεί σε υψηλότερα επίπεδα από τον N_2 . Έτσι εγκαθίσταται αναστροφή πληθυσμών. Το πλεονέκτημα να έχουμε τη lasing action μεταξύ των επιπέδων 3 και 2

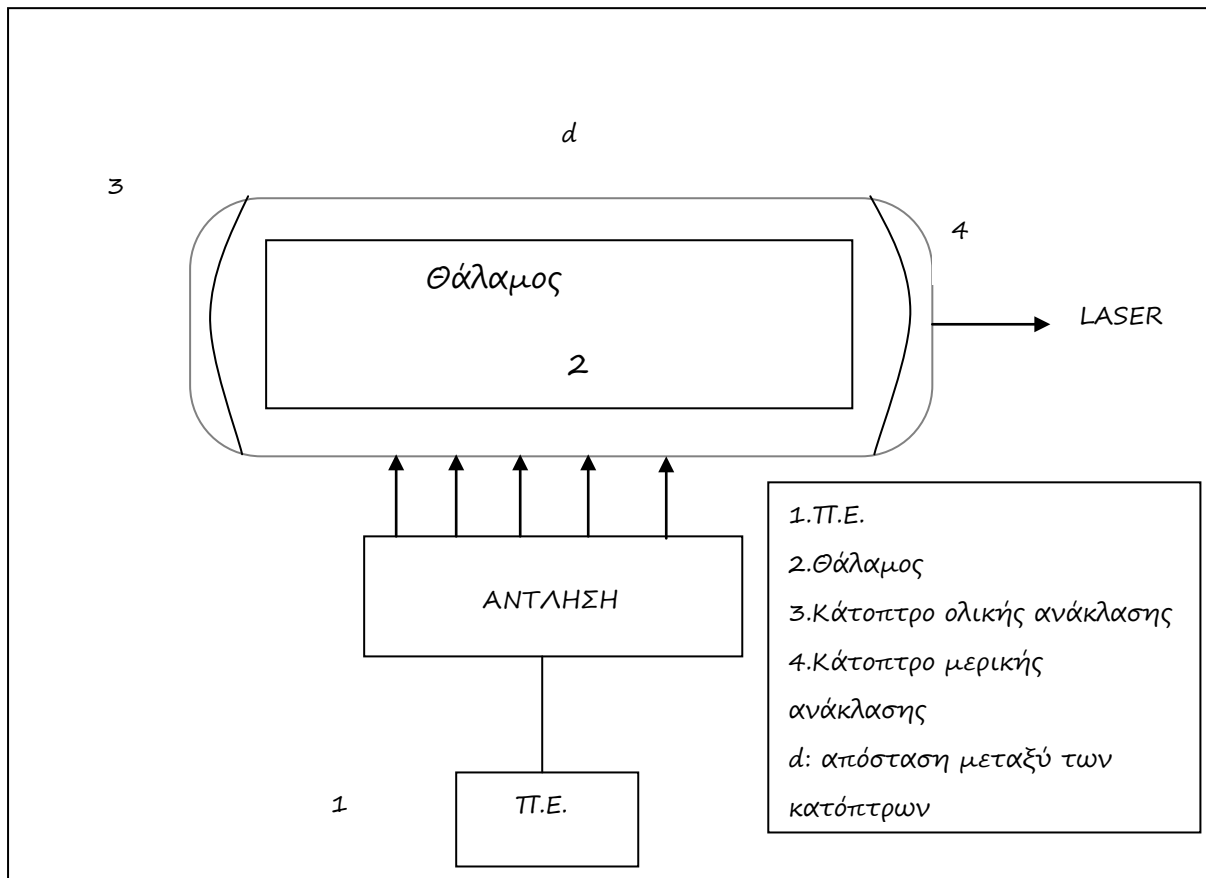
παρά μεταξύ 2 και 1 είναι ότι ο N_2 μπορεί να διατηρηθεί χαμηλός, αν η μετάβαση στο επίπεδο 1 από το επίπεδο 2 είναι γρήγορη. Εξάλλου δεν είναι δυνατόν να κρατήσουμε χαμηλό το N_1 γιατί τα άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση δεν μπορούν να πάνε σε χαμηλότερο ενεργειακά επίπεδο.

Από τα παραπάνω προκύπτει, ότι ένα πραγματικό laser μπορεί να υπάρξει μόνο αν υπάρχουν τουλάχιστον τρία ενεργειακά επίπεδα. Αυτό συμβαίνει γιατί αν δεν υπάρχει μια τρίτη ή γενικότερα νιοστή ενεργειακή κατάσταση με $n \geq 3$ και η αρχική διέγερση οδηγούσε στην E_2 (βλέπε σχήμα 1.2.2.2α,β) τότε πολύ γρήγορα ο πληθυσμός της $E_2=E_1$ και θα υπήρχε κορεσμός (βλέπε παράγραφο 1.2.2). Στην κατάσταση κορεσμού όμως η προκαλούμενη εκπομπή και η προκαλούμενη απορρόφηση βρίσκονται σε ισορροπία και έτσι είναι δυνατή η ενίσχυση της ακτίνας. Ο κορεσμός αποφεύγεται με τη διέγερση των σωματιδίων από τη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση στη νιοστή (δηλαδή την υψηλότερη που υπάρχει) αρχικά. Για να μη δημιουργηθεί κορεσμός μεταξύ αυτών των δύο ενεργειακών επιπέδων πρέπει η μετάπτωση από $E_3 \rightarrow E_2$ (ή από $E_n \rightarrow E_{n-1}$) να είναι πολύ γρήγορη και αυτό είναι το κριτήριο με το οποίο επιλέγεται η μεγαλύτερη ενεργειακή κατάσταση (E_n).

Υπάρχουν λοιπόν laser τριών επιπέδων, όπως το Ruby laser, ενώ πολλά γνωστά lasers είναι τεσσάρων επιπέδων, όπως τα dye laser, το Nd-YAG και He-Ne.

1.3 Λειτουργία των Laser

Ένα laser αποτελείται από τα εξής μέρη όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3.1.



Σχήμα 1.3.1

1. Πηγή Ενέργειας, είναι συνήθως εξωτερική και μπορεί να είναι πηγή ακτινοβολίας, ηλεκτρική, δέσμη ηλεκτρονίων ή άλλο laser. Η πηγή παρέχει την ενέργεια που απαιτείται για την άντληση και επομένως για τη διέγερση των σωματιδίων που υπάρχουν στο θάλαμο 2.

2. Θάλαμος, είναι συνήθως γυάλινος και περιέχει το ενεργό μέσο δηλαδή τα σωματίδια του οποίου θα διεγερθούν και θα επιτευχθεί η αναστροφή πληθυσμών. Το ενεργό μέσο μπορεί να είναι αέριο, υγρό ή στερεό.

Τα φωτόνια που παράγονται εδώ, κινούνται στο θάλαμο και προκαλούν νέες εκπομπές φωτονίων. Φθάνοντας όμως στα άκρα του θαλάμου **3** και **4** εκεί υπάρχουν κάτοπτρα ολικής και μερικής ανάκλασης αντίστοιχα. Όσα

φωτόνια εκπέμπονται στη διεύθυνση του άξονα του θαλάμου ανακλώνται μπρος και πίσω δημιουργώντας στατικά κύματα. Τα φωτόνια με μήκη κύματος ακέραια ή ημιακέραια πολλαπλάσια του d ενισχύονται σε ένταση. Η συνθήκη της ενίσχυσης της έντασης είναι $\lambda=2d/n$ όπου n είναι ένας ακέραιος ενώ η συχνότητα του στατικού κύματος είναι $\nu=nc/2d$ όπου c η ταχύτητα του φωτός. Φωτόνια που εκπέμπονται υπό γωνία σε σχέση με τον άξονα του θαλάμου, εξέρχονται του συστήματος και δεν παίζουν πλέον κανένα ρόλο. Τα φωτόνια όμως που έχουν άλλα μήκη κύματος υφίστανται μείωση της έντασής τους. Τα ενισχυμένα κύματα προκαλούν ακόμα περισσότερες εκπομπές και η ένταση του στατικού κύματος «κτίζεται». Τα κύματα επίσης προκαλούν απορρόφηση από τη θεμελιώδη κατάσταση, μειώνοντας την έντασή τους, αλλά λόγω αναστροφής των πληθυσμών, οι εκπομπές υπερσχύουν της απορρόφησης. Έτσι προκύπτει μια μονοχρωματική, πολύ καλά κατευθυνόμενη, με πολλή ένταση συμβαλλόμενη ακτινοβολία μέσα στο θάλαμο. Το 4, το κάτοπτρο μερικής ανάκλασης επιτρέπει τη μερική έξοδο της ακτινοβολίας υπό μορφή ακτίνας laser. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι ένας παλμός (παλμικό) ή ένα συνεχές κύμα (continuous wave).

Για να λειτουργήσει ένα laser ως συνεχές κύμα, πρέπει η άντληση να είναι σταθερή και αρκετά γρήγορη ώστε να υπερνικά οποιαδήποτε απώλεια. Στη λειτουργία με παλμούς το laser διεγείρεται με παλμική ηλεκτρική εκκένωση ή παλμική λάμπα και ένα είδος διακόπτη που χρησιμοποιείται για να ελέγχει την απελευθέρωση της αποθηκευμένης ενέργειας στο laser, έτσι ώστε να προκύπτει ένας έντονος παλμός. Ο διακόπτης μπορεί να είναι μηχανικός ή ηλεκτρο-οπτικός, αλλά η απλούστερη μέθοδος στα ορατά μήκη κύματος είναι η χρήση μιας χρωστικής.

1.4 Ιδιότητες Laser

Οι εφαρμογές των laser στη χημεία και όχι μόνο , οφείλονται κυρίως σε ορισμένες βασικές ιδιότητες:

- i. Ακτινοβολία μεγάλης έντασης, επομένως μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας. (Διεγέρσεις διαφορετικών βαθμών σε άτομα και μόρια)
- ii. Μονοχρωματικότητα, δηλαδή ακτινοβολία μικρού φασματικού εύρους 10^{-3} - 10^{-2} nm (επιλεκτικότητα και ακρίβεια π.χ. για την ανάλυση μηχανισμών αντιδράσεων και διαχωρισμό ισοτόπων).
- iii. Μικρή απόκλιση δέσμης
- iv. Συμβολή (διαδρομή στην ίδια φάση)
- v. Συνεχής ή παλμική λειτουργία (με παλμούς 10^{-9} έως 10^{-15} ns, άρα μεγάλη ακρίβεια στο να μελετάται μια αντίδραση τη στιγμή που δημιουργούνται τα προϊόντα)
- vi. Μεγάλη λαμπρότητα
- vii. Δυνατότητα παραγωγής πολωμένου φωτός

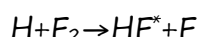
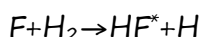
1.5 Είδη Laser

Υπάρχουν πολλά είδη lasers ανάλογα με το κριτήριο χαρακτηρισμού. Έτσι έχουμε τα laser τριών ενεργειακών επιπέδων όπως π.χ. το Ruby laser, τα χημικά laser, τα παλμικά ή laser μεταβλητής συχνότητας που λέγονται και laser χρωστικών (dye laser), τα excimer laser κ.λ.π. Μια άλλη ταξινόμηση μας δίνει τα laser αερίων π.χ. laser ArF, laser υγρών, laser στερεάς κατάστασης π.χ. Nd:YAG. Σε άλλη περίπτωση τα laser χαρακτηρίζονται από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την άντληση έτσι έχουμε: laser οπτικής άντλησης, laser ηλεκτρικής εκκένωσης, laser δέσμης ηλεκτρονίων, laser φωτολυτικής άντλησης, χημικά laser κ.α. Μια άλλη κατάταξη γίνεται με κριτήριο το μήκος κύματος στο οποίο εκπέμπουν, έτσι υπάρχουν: laser υπερύθρου π.χ. laser CO₂, laser ημιαγωγών, laser Nd:YAG, laser ορατού π.χ. laser He-Ne, διάφορα dye-laser καθώς και τα laser Kr⁺ και laser Ar⁺ και τέλος laser σπειροειδούς π.χ. τα excimer laser με κύριο χαρακτηριστικό τους τις μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας.

Ορισμένα απ' αυτά θα παρουσιαστούν αμέσως μετά αναλυτικά, αφού πρώτα παρουσιαστούν τα κύρια χαρακτηριστικά κάποιων κατηγοριών laser.

1.5.1 Χημικά laser

Το κύριο χαρακτηριστικό των χημικών laser είναι ότι η αναστροφή πληθυσμών γίνεται από μία εξώθερμη χημική αντίδραση. Π.χ. ένα χημικό laser μπορεί να προκύψει από την ανάμειξη υδρογόνου και φθορίου. Οι παρακάτω αντιδράσεις οδηγούν σε σχηματισμό HF σε υψηλότερα δονητικά επίπεδα.



Η πρώτη αντίδραση είναι εξώθερμη με 132 kJ/mol. Έτσι το HF* αναπαριστά μόρια στην 3^η, 2^η ή 1^η δονητική κατάσταση. Η δεύτερη αντίδραση είναι εξώθερμη με 410 kJ/mol και έτσι το παραγόμενο HF* μπορεί να βρίσκεται σε υψηλό δονητικό επίπεδο ακόμα και u=0. Παρόλα αυτά η δεύτερη αντίδραση δεν είναι πολύ αποτελεσματική για την άντληση του laser HF. Η δράση laser, όπως έχουμε δει, γίνεται μεταξύ αρκετών δονητικών επιπέδων. Η αντίδραση του υδρογόνου με το φθόριο γίνεται πολύ αργά εκτός αν συμμετέχει σ' αυτή (ως παρεχόμενο) ατομικό φθόριο. Ατομικό φθόριο είναι δυνατόν να παρέχεται, αν προστεθεί SF₆ και ιονιστεί με ηλεκτρικά μέσα:



Γενικά σ' ένα χημικό laser διακρίνονται τρία στάδια:

- 1) Έναρξη λειτουργίας (initiation method)
- 2) Αντίδραση άντλησης (pumping reaction)
- 3) Δράση laser (lasing action)

Η μέθοδος έναρξης λειτουργίας (flash φωτόλυση, ηλεκτρική εκκένωση ή δέσμη ηλεκτρονίων) διεγείρει τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα της αντίδρασης άντλησης.

1.5.2 Παλμικά laser ή laser μεταβλητής συχνότητας (dyelaser)

Τα laser αυτά είναι σημαντικά γιατί βρίσκουν εφαρμογή στην ατομική και μοριακή φασματοσκοπία. Χαρακτηριστικό αυτών των laser είναι ότι το μήκος κύματος τους μπορεί να επιλεγεί από τα 330nm έως και μερικά μm, ενώ η περιοχή μπορεί να επεκταθεί αρκετά και από τα δύο άκρα. Τέτοια laser κατασκευάστηκαν το 1966 και από τότε αναπτύχθηκαν πολύ. Καθοριστικό ρόλο στα laser αυτά παίζει η χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται ως ενεργό μέσο και υπάρχουν πολλές ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

1.5.3 Laser αερίων

Στα laser αερίων το ενεργό μέσο, που βρίσκεται πάντα μέσα στο θάλαμο είναι ένα μείγμα δύο ή περισσότερων αερίων. Εδώ η άντληση γίνεται με τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος. Τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια, που προκύπτουν μ' αυτόν τον τρόπο, επιταχύνονται και τα ηλεκτρόνια προκαλούν διέγερση, καθώς συγκρούονται με τα μόρια του αερίου. Το πρώτο laser αερίων ήταν το laser He-Ne που πάλλεται σε οποιοδήποτε από τα επόμενα τρία μήκη κύματος ($\lambda_1=3,39\mu\text{m}$, $\lambda_2=0,633\mu\text{m}$ και $\lambda_3=1,15\mu\text{m}$). Με το laser He-Ne θα ασχοληθούμε αναλυτικότερα πιο κάτω και θα δούμε ότι τα ενεργειακά επίπεδα του ηλίου εμπλέκονται στη διεργασία της άντλησης, ενώ η δράση laser πραγματοποιείται μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων του Ne.

Ορισμένα laser αερίων χρησιμοποιούν τις μεταπτώσεις μεταξύ των επιπέδων δόνησης-περιστροφής ενός μορίου. Το laser CO₂ (το οποίο περιέχει επίσης N₂ και He) χρησιμοποιεί μεταπτώσεις μεταξύ δύο δονητικών επιπέδων. Αυτό το laser είναι ένα από τα πιο ισχυρά και μπορεί να λειτουργεί συνεχώς στο 1MW, αλλά είναι και ένα από τα πιο αποδοτικά γιατί το 15 έως 20% της ηλεκτρικής ισχύος που δαπανάται για την ηλεκτρική εκκίνηση μετατρέπεται σε ακτινοβολία laser.

1.5.4 Excimer Laser

Τα excimer laser είναι μια υπο-κατηγορία των laser αερίων, αφού το ενεργό μέσο είναι και πάλι αέριο μείγμα (συνήθως ενός ευγενούς αερίου και ενός αλογόνου δηλαδή Ar, Kr, Xe και F₂ ή Cl₂). Η λέξη excimer προέρχεται από τις αγγλικές λέξεις excited dimmer. Στο μείγμα προστίθεται συνήθως He και μερικές φορές Ne. Το χαρακτηριστικό αυτών των lasers είναι, ότι η διεγερμένη κατάσταση τους έχει μικρό χρόνο ζωής, ενώ δεν έχουν θεμελιώδη κατάσταση. Τα μόρια αυτά σχηματίζονται μόνο στη διεγερμένη κατάσταση κατόπιν μέσω γρήγορης ηλεκτρικής εκκένωσης αρκετών χιλιάδων Volt, η οποία διεγείρει το αλογόνο ή το ευγενές αέριο, οπότε οι συγκρούσεις μέσα στο αέριο μείγμα οδηγούν στο σχηματισμό νέου μορίου που διασπάται κατά την αποδιέγερσή του. Η αναστροφή των πληθυσμών συμβαίνει αυτόματα, με το σχηματισμό των διεγερμένων μορίων γιατί δεν υπάρχει η θεμελιώδης κατάσταση. Τα μόρια λοιπόν αυτά είναι «ιδανικό» σύστημα για δράση laser.

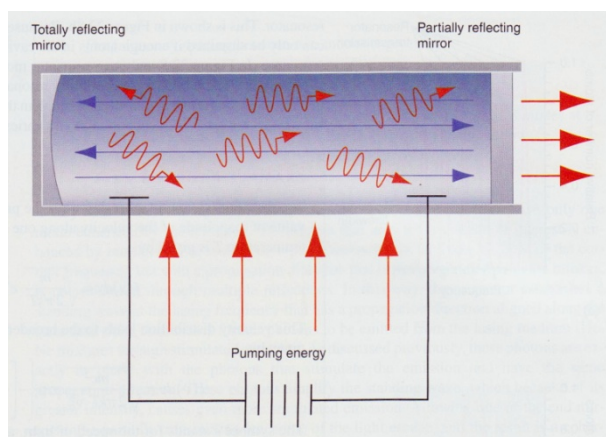
Τα excimer laser λειτουργούν στην περιοχή του υπεριώδους μέρους του φάσματος με $\lambda < 400\text{nm}$, με συχνότητα λειτουργίας εκατοντάδες Hz με μέση ισχύ 100W και διάρκεια παλμού 10-30ns. Το πιο ισχυρό excimer laser είναι το laser KrF, ενώ το XeCl λόγω της εκπομπής του στο 308nm, χρησιμοποιείται για την οπτική άντληση παλμικών laser χρωστικής.

Χρησιμοποιούνται στη φωτοχημεία, λόγω της μεγάλης ενέργειας των φωτονίων τους, κυρίως στη φωτοκατάλυση, φωτοδιάσπαση μορίου, χημική βιομηχανία καθώς και για κοπή πολυμερών.

1.6 Laser He-Ne

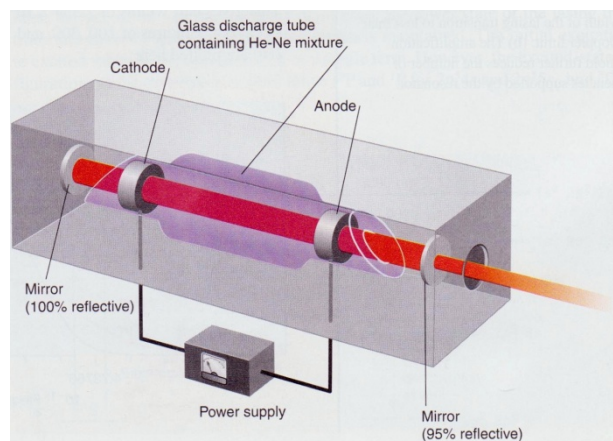
Το Laser He-Ne ανήκει στην κατηγορία των laser αερίων ή αέριου μείγματος. Στο σχήμα 1.6.1 φαίνεται σχηματικά η λειτουργία ενός τέτοιου laser ενώ στο σχήμα 1.6.2 βλέπουμε την πραγματική του εικόνα.

Το μείγμα He-Ne εισάγεται σε γυάλινο σωλήνα που στα άκρα του έχουν προσεκτικά ευθυγραμμιστεί παράλληλα τα κάτοπτρα σε κάθε άκρο. Τα ηλεκτρόδια εισάγονται/τοποθετούνται έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ηλεκτρική εκκένωση που αντλεί σωματίδια από το ενεργειακό επίπεδο 1 στο ενεργειακό επίπεδο 4. Το φως ανακλάται μπρός και πίσω στον οπτικό θάλαμο μεταξύ των δύο κατόπτρων και δρα αποτελεσματικά μόνο αν $n\lambda = 2d$, όπου d η απόσταση μεταξύ των κατόπτρων και n ένας ακέραιος. Το επόμενο αποτελεσματικό βήμα συμβαίνει όταν $n = n+1$. Η διαφορά της συχνότητας μεταξύ αυτών των βημάτων είναι $\Delta\nu = (c/2d)$, η οποία και καθορίζει το εύρος του θαλάμου. Ο αριθμός των βημάτων που συνεισφέρουν στη δράση laser καθορίζεται από δύο παράγοντες από τον αριθμό των ανακλάσεων και το εύρος της συχνότητας μετάπτωσης της προκαλούμενης εκπομπής.



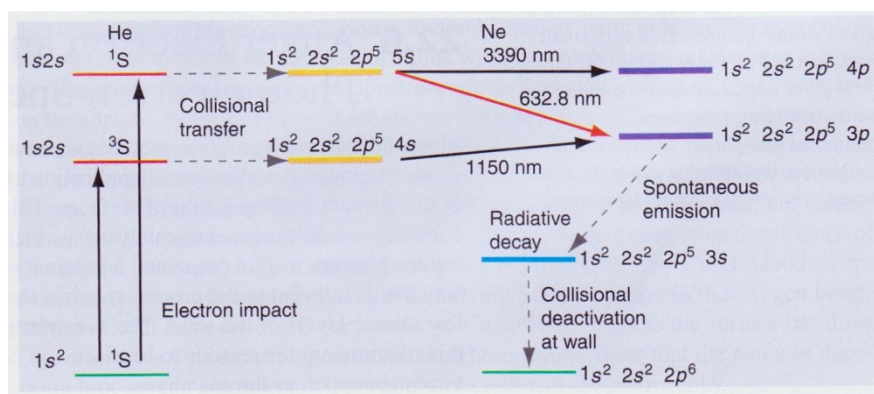
Σχήμα 1.6.1

Σχηματική παράσταση της λειτουργίας ενός laser He-Ne ως οπτικού αντηχείου. Οι παράλληλες γραμμές στο αντηχείο παριστούν την εκ συμβολής προκαλούμενη εκπομπή που ενισχύεται από το αντηχείο και τα φωτόνια (κύματα) παριστούν τα φαινόμενα αυθόρμητης εκπομπής



Σχήμα 1.6.2

Σχηματική εικόνα laser He-Ne



Σχήμα 1.6.3

Μεταπτώσεις στο laser He-Ne

Πώς όμως αυτή η λειτουργία των laser He-Ne σχετίζεται με επίπεδα ατομικής ενέργειας του He και του Ne; Η σχέση φαίνεται στο σχήμα 1.6.3. Η ηλεκτρική

εκκένωση στο σωλήνα laser παράγει ηλεκτρόνια και θετικά φορτισμένα ιόντα. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται εντός του ηλεκτρικού πεδίου και μπορούν να διεγείρουν τα άτομα του He από καταστάσεις του όρου $1s$ της διαμόρφωσης $1s^2$ σε καταστάσεις των $1S$ και $3S$ όρων της διαμόρφωσης $1s2s$. Αυτή είναι η μετάπτωση άντλησης του σχήματος. Αυτή η μετάπτωση συμβαίνει μάλλον μέσω μιας σύγκρουσης παρά μέσω απορρόφησης φωτονίου και έτσι οι κανονικοί κανόνες επιλογής δεν εφαρμόζονται. Λόγω του ότι οι κανόνες επιλογής $DS=0$ και $\Delta l=\pm 1$ απαγορεύουν τις μεταπτώσεις προς τη θεμελιώδη κατάσταση, αυτές οι ενεργειακές καταστάσεις έχουν μεγάλο χρόνο ζωής. Τα διεγερμένα άτομα του He μεταφέρουν αποδοτικά/αποτελεσματικά την ενέργειά τους μέσω συγκρούσεων στις καταστάσεις των διαμορφώσεων $2p^5 5s$ και $2p^5 3p$. Αυτά τα επίπεδα εμπλέκονται στη μετάπτωση laser μέσω προκαλούμενης εκπομπής. Αυθόρμητη εκπομπή στις καταστάσεις διαμόρφωσης $2p^5 3s$ και συγκρουσιακή απενεργοποίηση στην εσωτερική επιφάνεια του οπτικού αντηχείου (δηλαδή του θαλάμου) μειώνει δραματικά τον πληθυσμό της χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης των μεταπτώσεων laser και διασφαλίζει τη διατήρηση της αναστροφής πληθυσμών. Η αρχική διέγερση προς διεγερμένες καταστάσεις του He, αποτελείται από έναν απλό όρο. Παρόλα αυτά, οι διαμορφώσεις των διεγερμένων καταστάσεων του Ne οδηγούν στη δημιουργία αρκετών όρων ($3p$ και $1p$ για τις διαμορφώσεις

$2p^54s$ και $2p^55s$ και 3D , 1D , 3P , 1P , 3S και 1S για τις διαμορφώσεις $2p^53s$ και $2p^54p$). Η πολλαπλότητα αυτών των καταστάσεων φαίνεται στο σχήμα 1.6.3 με πιο έντονες γραμμές, που δείχνουν και μια κλίμακα ενεργειών.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο αριθμός των μηκών κύματος μπορεί να οδηγήσει σε μεταπτώσεις laser. Η επικάλυψη των κατόπτρων του οπτικού αντηχείου (θαλάμου) διασφαλίζει ότι αυτά θα ανακλούν μόνο στην κλίμακα που ενδιαφέρει. Συνήθως το αντηχείο διαμορφώνονται έτσι ώστε να επιτρέπει τη μετάπτωση στα 632,8nm, στο ορατό τμήμα του φάσματος. Αυτό αντιστοιχεί σε κόκκινο φως που συνήθως φαίνεται από ένα laser He-Ne.

1.7 Εφαρμογές

Είναι γνωστό ότι τα laser στην εποχή μας, βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην ιατρική, την τεχνολογία και βεβαίως στη χημεία. Η μεγάλη αύξηση της χρήσης και των εφαρμογών των laser οφείλονται στη σχετικά προσιτή τιμή τους και τη συνεχώς ευκολότερη εγκατάστασή τους.

Προφανώς εδώ θα αναφερθούμε στις εφαρμογές, που ενδιαφέρουν το Χημικό Μηχανικό.

1 Χημική Κινητική

Η επίδραση των laser στην πορεία μιας αντίδρασης έχει ως αποτέλεσμα, τον περιορισμό της δημιουργίας παραπροϊόντων και επομένως την πιο σύντομη εξέλιξη της αντίδρασης και την αύξηση της απόδοσης. Το αποτέλεσμα αυτό επιτυγχάνεται γιατί τα laser επιδρούν στο μηχανισμό της αντίδρασης.

2. Βιομηχανική Παραγωγή PVC

Το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο) παράγεται με πολυμερισμό του μονομερούς βινυλοχλωρίδιο ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$). Το τελευταίο παράγεται από 1,2διχλωροαιθάνιο με θερμική διάσπασή του που γίνεται σε δύο στάδια, με σκοπό την απόσπαση HCl (στο πρώτο στάδιο αποσπάται το H και στο δεύτερο το Cl). Για να πραγματοποιηθεί λοιπόν αυτή η αντίδραση δύο σταδίων θερμαίνεται το αντιδρών από την αρχή ενώ θα έπρεπε να θερμαίνεται κυρίως στο δεύτερο στάδιο. Εδώ χρησιμοποιείται excimer laser με μήκος κύματος που να απορροφάται μόνο από το $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$ και να μην αλληλεπιδρά με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Έτσι επιτυγχάνεται φωτόλυση (σπάσιμο του μορίου με φως) του $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ και τα προκύπτοντα ενεργά άτομα του χλωρίου προκαλούν αλυσιδωτές αντιδράσεις. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του laser στην προκειμένη περίπτωση είναι:

- i) Απαιτούνται μικρότερες θερμοκρασίες (εξοικονόμηση ενέργειας)
- ii) Ελαττώνεται η παραγωγή παραπροϊόντων λόγω μικρότερης θερμοκρασίας

- iii) Αυξάνει η απόδοση
- iv) Δυνατότητα μελέτης της κινητικής της αντίδρασης

3. Περιβάλλον

Στην περίπτωση αυτή τα laser χρησιμοποιούνται α)για την παρακολούθηση και καταγραφή διαφόρων φαινομένων (π.χ. το νέφος της Αθήνας μελετήθηκε με LIDAR) καθώς και για την ανίχνευση εκρηκτικών ή άλλων επικίνδυνων ουσιών β)για το μηχανισμό στοιχειωδών αντιδράσεων στη βιόσφαιρα όπως π.χ. αντιδράσεις καύσεως κ.λ.π.

Τα 15 τελευταία χρόνια για τις περιβαλλοντικές μελέτες χρησιμοποιείται πολύ ο επαγόμενος με laser φθορισμός (LIF, Laser Induced Fluorescence). Πρόκειται για φάσματα μεγάλης έντασης LIF λόγω μεγάλης έντασης της ακτινοβολίας laser. Το φάσμα εκπομπής φθορισμού καθεμιάς είναι το δακτυλικό της αποτύπωμα. Η μέθοδος προφανώς είναι πολύ σημαντική αλλά μειονεκτεί στο ότι μέρος των στοιχείων τη πληροφορίας χάνεται κατά την προετοιμασία του δείγματος, που γίνεται με τεχνικές της Αναλυτικής Χημείας. Γι' αυτό και η μέθοδος LIF συνδυάζεται πλέον με την τεχνολογία των οπτικών ινών. Τα laser που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο LIF μπορεί να είναι αζώτου ή Nd: YAG ανάλογα με το μήκος κύματος που ενδιαφέρει και φυσικά εκπέμπει το laser. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ο μικρός χρόνος μέτρησης (15 λεπτά) και οι πολύ μικρές περιεκτικότητες (0,5μg/l).

Τα τελευταία 30 χρόνια τα laser χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των μηχανισμών αντιδράσεων που γίνονται στην ατμόσφαιρα γιατί δίνει τη δυνατότητα προσομοίωσης και οδηγεί σε μοντελοποίηση της λειτουργίας της ατμόσφαιρας.

Ειδική κατηγορία laser, που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της ρύπανσης (κυρίως αέριας) είναι τα LIDAR (light Direction and Ranging). Τα LIDAR μετρούν αέριους ατμοσφαιρικούς ρύπους (1 μέτρηση/10m²) σε μεγάλες γεωγραφικές εκτάσεις (~30-10Km²) από ένα και μόνο σημείο. Τα LIDAR

μελετούν την αλληλεπίδραση ατμόσφαιρας-φωτός (ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) βάσει των τριών μηχανισμών: σκέδαση, απορρόφηση, φθορισμός. Στις αστικές περιοχές με μεγάλη ρύπανση συμβαίνουν κυρίως σωματιδιακή και μοριακή σκέδαση καθώς και σωματιδιακή και ατομική/μοριακή απορρόφηση.

4. Κατεργασίες Υλικών

Οι ιδιότητες των laser και κυρίως η μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα, η μονοχρωματικότητα επιτρέπουν κατεργασίες και μελέτη υλικών με μέγιστη ποιότητα και ακρίβεια. Έτσι μπορεί να κατεργαστεί μια επιφάνεια με ακρίβεια χωρικής ανάλυσης $1\mu\text{m}$ και χρονική ανάλυση 10^{-14}s .

Οι θερμικές κατεργασίες επιτυγχάνονται άψογα, λόγω της μονοχρωματικότητας και της δυνατότητας επιλογής του επιθυμητού μήκους κύματος, επιτρέποντας την επιλεκτική επίδραση σε συγκεκριμένα συστατικά της επιφάνειας καθώς και την επιλογή του βάθους των κατεργασιών.

Γενικά η χρήση των laser στις κατεργασίες υλικών πλεονεκτεί των συμβατικών μεθόδων γιατί:

- a) Παρέχει πλήρη έλεγχο της κατεργασίας λόγω της χωρικής και χρονικής ακρίβειας, αλλά και λόγω της πλήρους συμβατότητας των laser με ηλεκτρονικές μονάδες.
- b) Τα laser δε φθείρονται ούτε με το χρόνο, αλλά και δεν αλληλεπιδρούν με τα υλικά οπότε δεν υφίστανται ζημιές αλλά και δε ρυπαίνουν το υλικό που κατεργάζεται.
- c) Η ακτινοβολία laser μπορεί να εισχωρεί παντού γιατί δεν έχει μάζα ούτε όγκο.

Κατά την κατεργασία των υλικών με laser είναι δυνατόν να μην επηρεαστεί η χημική σύσταση του υλικού οπότε η κατεργασία λέγεται συμβατική (CLP conventional laser processing) και γίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα. Οι κατεργασίες υλικών με laser που ενεργοποιούν

συγκεκριμένες αντιδράσεις και προκαλούν αλλαγές στη χημική σύσταση του υλικού λέγονται χημικές κατεργασίες.

Η κάθε κατεργασία καθορίζεται από την ένταση της ακτινοβολίας, τη γωνία πρόσπτωσης, το μήκος κύματος, την πόλωση και το χρόνο επίδρασης. Τα αποτελέσματα όμως της κατεργασίας του υλικού εξαρτώνται και από τη χημική σύσταση του υλικού και τη μικροδομή του.

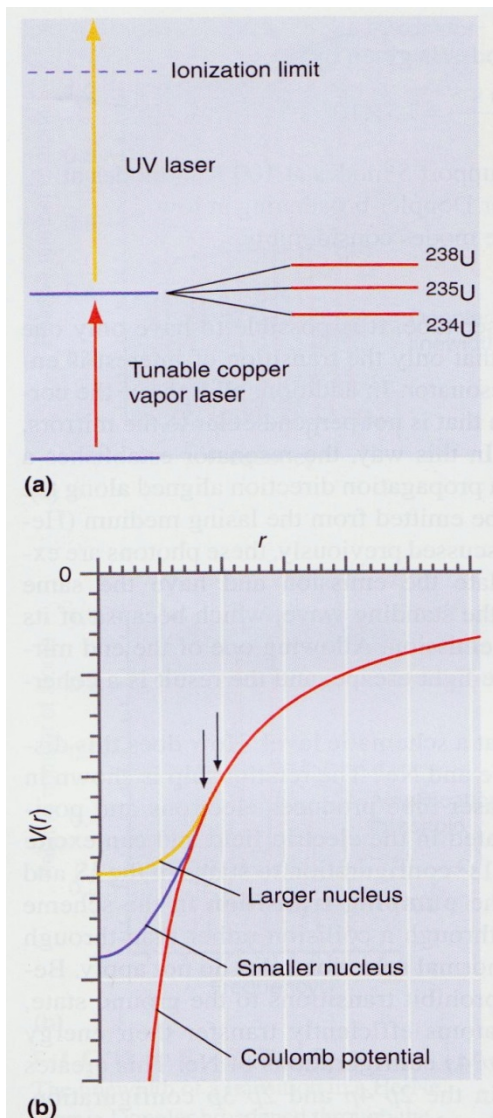
Στις συμβατικές κατεργασίες ανήκουν η λείανση επιφανειών, η στίλβωση, η κραμματοποίηση, η σκλήρυνση κ.λ.π. που συνήθως γίνονται με laser εντάσεως 10^5 - 10^{10} W/cm² και χρόνους ακτινοβολίας 10^{-7} -10s. Σ' αυτές τις κατεργασίες συνήθως χρησιμοποιούνται laser CO₂ ($\lambda=10,6\mu\text{m}$) και Nd:YAG ($\lambda=10,64\mu\text{m}$).

Στις χημικές κατεργασίες ανήκουν η έναρξη πολυμερισμού, η επικάλυψη με συγκεκριμένη ουσία/ένωση, η απομάκρυνση συγκεκριμένων ουσιών καθώς και η δημιουργία νέων ιδιοτήτων (φυσικών και χημικών κυρίως) στην επιφάνεια. Κατά τις χημικές κατεργασίες γίνεται τουλάχιστον μια χημική αντίδραση ομογενής ή ετερογενής, η οποία ενεργοποιείται λόγω του laser είτε θερμικά είτε φωτοχημικά.

5. Διαχωρισμός Ισοτόπων

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι διαχωρισμού ατόμων και μορίων στα διάφορα ισότοπά τους. Ο διαχωρισμός με διάχυση στην αέρια φάση είναι δυνατός λόγω της εξάρτησης της ταχύτητας των μορίων από το Μ.Β. Για την παρασκευή καυσίμου για πυρηνικούς αντιδραστήρες, το καύσιμο ουρανίου που περιέχει τα ισότοπα ²³⁴U, ²³⁵U και ²³⁸U πρέπει να εμπλουτιστεί σε ²³⁵U. Αυτό γίνεται ευρέως με την αντίδραση ουρανίου με φθόριο ώστε να πραχθεί το μόριο UF₆ στην αέρια φάση. Το αέριο αυτό εμπλουτίζεται σε ισότοπο ²³⁵U με φυγοκέντρωση.

Είναι εφικτό, αν και όχι πρακτικά εφαρμόσιμο σε βιομηχανική κλίμακα, να επιτευχθεί πολύ μεγαλύτερος εμπλουτισμός με επιλεκτικό ιοντισμό με laser του ²³⁵U. Η αρχή φαίνεται στο σχήμα 1.7.1.



Σχήμα 1.7.1

Σχηματική αναπαράσταση της διέγερσης ισοτόπων με laser αλλά όχι υπό κλίμακα. Το δυναμικό ηλεκτρονίου-πυρήνα αποκλίνει από το δυναμικό Coulomb στην πυρηνική ακτίνα που φαίνεται στο b με τα κάθετα βέλη. Επειδή η απόσταση αυτή εξαρτάται από τον όγκο του πυρήνα, εξαρτάται από τον αριθμό των νετρονίων του πυρήνα για δεδομένο ατομικό αριθμό. Αυτή η πολύ μικρή απόκλιση του $V(r)$ για τα ισότοπα ^{234}U έως ^{235}U δημιουργεί ένα διαχωρισμό ενέργειας για τις καταστάσεις που έχουν s ηλεκτρόνια. Με συνδυασμό μιας διέγερσης δύο φωτονίων και ιοντισμό, αυτός ο διαχωρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον επιλεκτικό ιοντισμό ενός συγκεκριμένου ισοτόπου.

Για τη διέγερση του ατόμου του ουρανίου από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη που έχει τα $7s$ ηλεκτρόνια, χρησιμοποιείται laser ατμών χαλκού. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.7.1, οι ηλεκτρονικές καταστάσεις των διαφόρων ισοτόπων έχουν ελάχιστα διαφορετικές ενέργειες, και το εύρος του laser είναι αρκετά μικρό ώστε να διεγερθεί μόνο ένα ισότοπο. Ένας δεύτερος παλμός laser χρησιμοποιείται για να ιονιστεί το επιλεκτικά διεγερμένο ισότοπο. Τα ιόντα συλλέγονται με ηλεκτροστατική έλξη από μεταλλικό ηλεκτρόδιο με το κατάλληλο ηλεκτρικό δυναμικό. Λόγω του ότι δεν υπάρχει laser που να παράγει φωτόνια με αρκετή ενέργεια ώστε να ιοντίζει αμέσως τα άτομα του ουρανίου, μόνο τα άτομα που επιλεκτικά έχουν διεγερθεί από τον πρώτο παλμό του laser ατμών χαλκού, ιοντίζονται από το δεύτερο παλμό. Αυτό το φαινόμενο είναι αμελητέο για καταστάσεις

με $l > 0$ γιατί το αποτελεσματικό δυναμικό V_{eff} , που είδαμε στο άτομο του H (κεφ 3.2 σχέση 3.2.6) κρατά αυτά τα ηλεκτρόνια μακριά από τον πυρήνα. Μόνο οι καταστάσεις s για τις οποίες η κυματοσυνάρτηση έχει το μέγιστο μέγεθος στο κέντρο του πυρήνα εμφανίζουν διαχωρισμό των ενεργειακών επιπέδων. Το μέγεθος του διαχωρισμού εξαρτάται από τη διάμετρο του πυρήνα. Ο διαχωρισμός των ισοτόπων του ουρανίου είναι μόνο $2 \cdot 10^{-3}\%$ της ενέργειας ιοντισμού. Αυτό επιτυγχάνεται μόνο με τα laser που επιτρέπουν την επιλεκτική διέγερση σε ένα και μόνο επίπεδο ακόμα και σε καταστάσεις των οποίων οι διαφορές των ενεργειακών επιπέδων είναι πολύ μικρές.