

Analityka szybkich procesów

dr hab. inż. Beata Brożek-Płuska, prof. PŁ

Szybkość reakcji chemicznej v można określić zmianą masy, stężenia lub objętości reagenta w jednostce czasu. Szybkość nie jest wielkością stałą, lecz w miarę postępu reakcji zmienia się.

$$v = (+/-) \frac{1}{n_i} \frac{dc}{dt}$$

gdzie: n_i – współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta; wprowadzając do wzoru stężenie produktu należy użyć znaku +, stężenie substratu: znaku –.

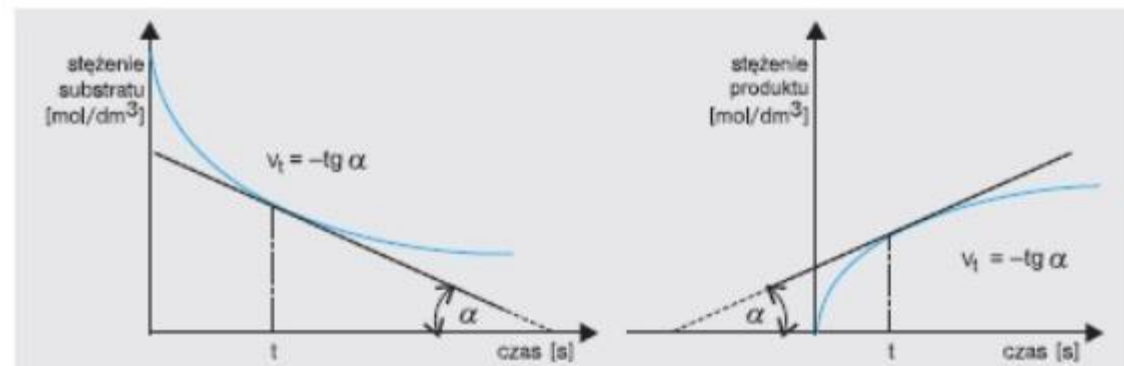
Od jakich czynników zależy szybkość reakcji?

1)...

2)...

3)...

Szybkość reakcji w danej chwili t to pochodna stężenia substratu (lub produktu) po czasie (dc/dt). Wartość szybkości reakcji można wyznaczyć z kąta nachylenia do osi x stycznej do krzywej zmian stężenia substratu lub produktu. Ujemna wartość tangensa kąta nachylenia stycznej wyznacza szybkość reakcji w danej chwili:

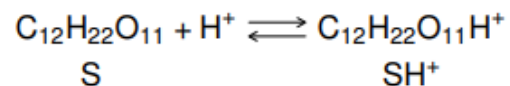


równanie stechiometryczne	równanie kinetyczne	rzęd reakcji	jednostka stałej szybkości
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$	I	1/s
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$	$v = k [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$	II	$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$
$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$	III	$(\text{dm}^3)^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$

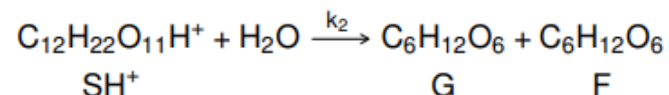
SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH

Mechanizm hydrolizy sacharozy w środowisku kwaśnym obrazują następujące reakcje:

1. odwracalna reakcja sacharozy z jonami H^+ :



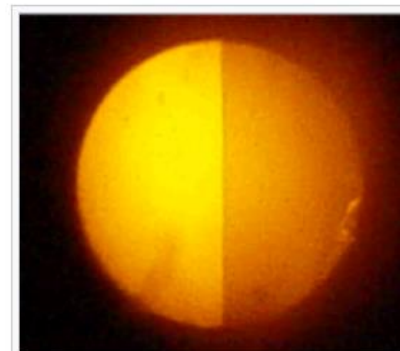
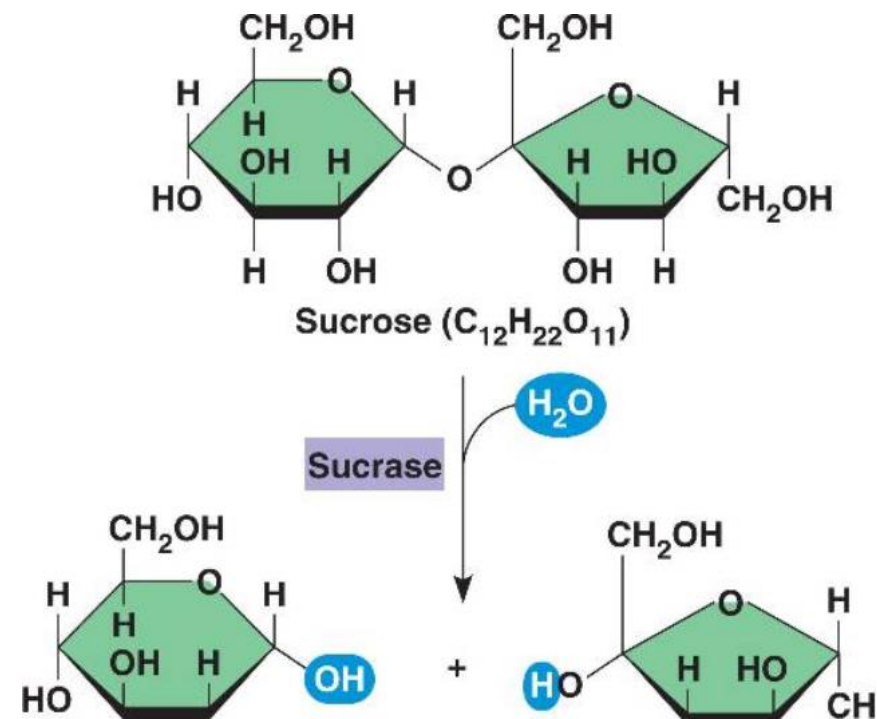
2. nieodwracalna reakcja, w której powstają produkty, czyli glukoza i fruktoza:



Etapem limitującym szybkość reakcji inwersji sacharozy jest stosunkowo wolna nieodwracalna reakcja 2 prowadząca do powstawania produktów. W rezultacie szybkość reakcji hydrolizy, zgodnie z równaniem podanym powyżej, zależy od stężenia SH^+ i wyraża się wzorem:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [SH^+] \cdot [H_2O]$$

Polarymetr jest to przyrząd optyczny służący do określania skręcalności substancji aktywnych optycznie, czyli takich substancji, których cząsteczki skręcają płaszczyznę polaryzacji światła. Po odpowiednim wyskalowaniu może służyć bezpośrednio do pomiaru stężenia roztworów tych substancji. Polarymetr służy też do określania składu mieszanin enancjomerów.

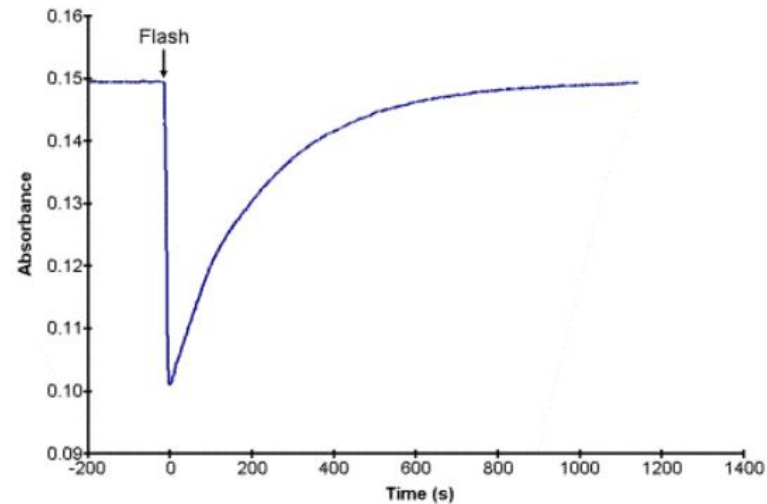
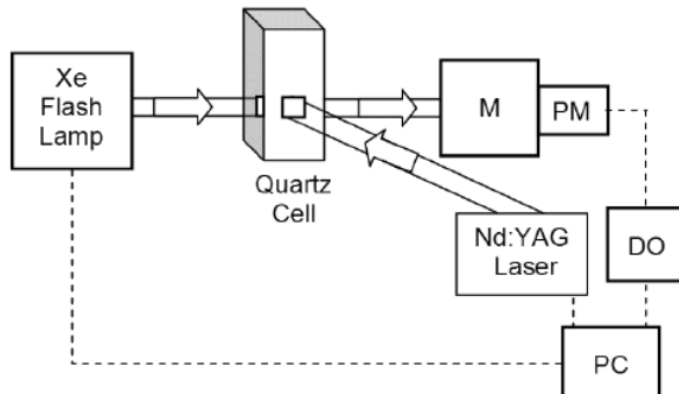


Okular polaryzatora półcieniowego. Analizator nie jest ustawiony dokładnie, ponieważ lewa połowa jest jaśniejsza

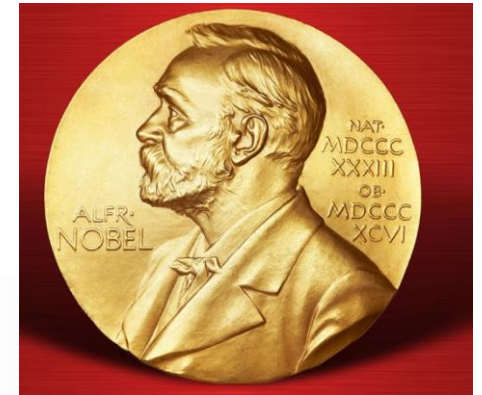
FOTOLIZA BŁYSKOWA

FOTOLIZA BŁYSKOWA

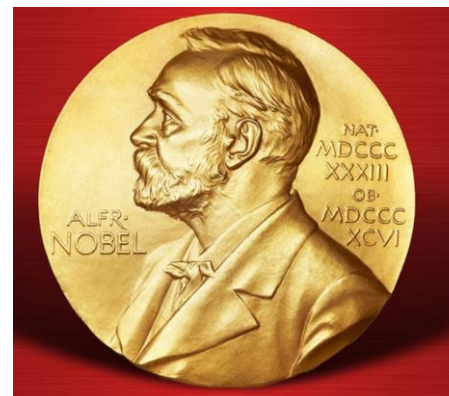
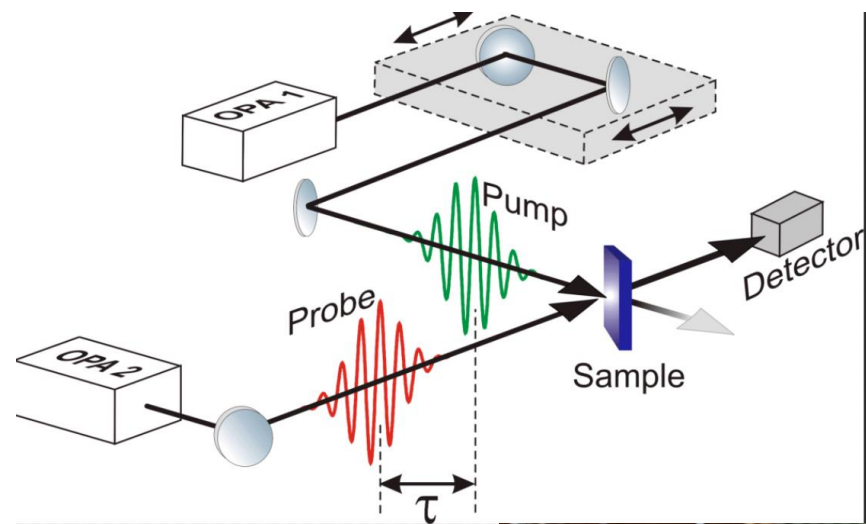
metoda badania krótko żyjących produktów pośrednich, tworzących się w reakcjach fotochemicznych; polega na krótkotrwałym naświetleniu próbki silnym impulsem światła inicjującym proces fotochemiczny, a następnie poddaniu jej analizie metodami optycznymi, zwykle przy użyciu drugiego, słabszego impulsu świetlnego; pomiar stężenia produktów pośrednich pozwala na badanie mechanizmu i kinetyki zachodzących reakcji; jako źródło światła używa się laserów impulsowych lub lamp błyskowych



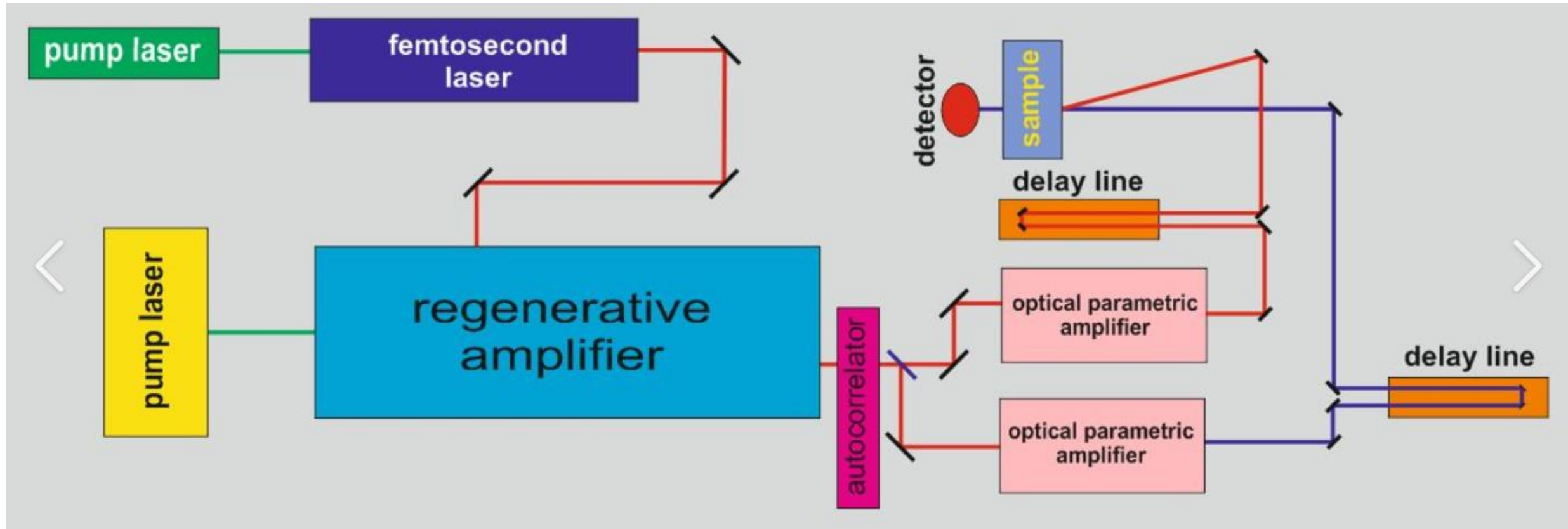
In 1967 the Nobel Prize in Chemistry was awarded to Manfred Eigen, Ronald George, George Porter and Wreyford Norrish for their co-discovery of Flash Photolysis in 1949.



Femtochemistry is the area of physical chemistry that studies chemical reactions on extremely short timescales (approximately 10^{-15} seconds or one femtosecond, hence the name) in order to study the very act of atoms within molecules (reactants) rearranging themselves to form new molecules (products). In a 1988 issue of the journal *Science*, Ahmed Hassan Zewail published an article using this term for the first time, stating "Real-time femtochemistry, that is, chemistry on the femtosecond timescale...".^[1] Later in 1999, Zewail received the Nobel Prize in Chemistry for his pioneering work in this field showing that it is possible to see how atoms in a molecule move during a chemical reaction with flashes of laser light.

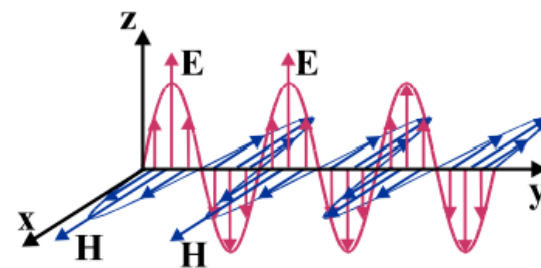


LLSM



Spektroskopia molekularna zajmuje się oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z materią, która jest zbiorem cząstek o niezerowej masie czyli: atomów, cząsteczek, jonów, rodników. Oddziaływanie to polega na pochłanianiu (absorpcji) części energii lub jej oddawaniu przez materię (emisji).

Promieniowanie elektromagnetyczne jest to drganie pola elektrycznego $\mathbf{E}$, któremu towarzyszy drganie pola magnetycznego $\mathbf{H}$. Pola te są więc związane ze sobą, a wzajemną relację pól opisują równania Maxwella. Obie składowe zmieniają się jednocześnie w kierunkach wzajemnie prostopadłych i prostopadłych do kierunku, w którym rozchodzi się promieniowanie.



Długość fali jest odcinkiem drogi promieniowania, na którym mieści się jeden okres drgania pola czyli jedno drganie $(0, -E_0, 0, +E_0, 0, -H_0, 0, +H_0)$.

Jeżeli promieniowanie przebiega w próżni w ciągu 1 [s] drogę równą 3×10^{10} [cm], a jego długość promieniowania wynosi λ [cm], to liczba drgań pola w ciągu jednej sekundy wynosi c/λ czyli ν . Wielkość ν wyrażoną w $[1/s]=[Hz]$ nazywamy **częstotliwością drgania**. Częstość jest więc liczbą drgań przypadających na 1 sekundę.

Jeżeli oś drogi promieniowania y zastąpimy osią czasu t wówczas kosinusoidy obrazujące drgania pola wyrażają się funkcją zmian natężenia składowej elektrycznej i magnetycznej.

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$$

$$H = H_0 \cos 2\pi \nu_0 t$$

Z powyższych rozważań i definicji wynika ważna zależność spektroskopii

$$\lambda \nu = c$$

Częstość drgań można także wyrazić jako liczbę drgań przypadającą na 1 cm przebytej przez promieniowanie drogi.

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda$$

liczba falowa, [cm⁻¹]

Długość fali i częstość drgań (na sekundę i na centymetr) są cechami jakościowymi promieniowania i stanowią różny sposób opisu promieniowania z uwagi na jego **naturę falową**.

Korpuskularna natura promieniowania

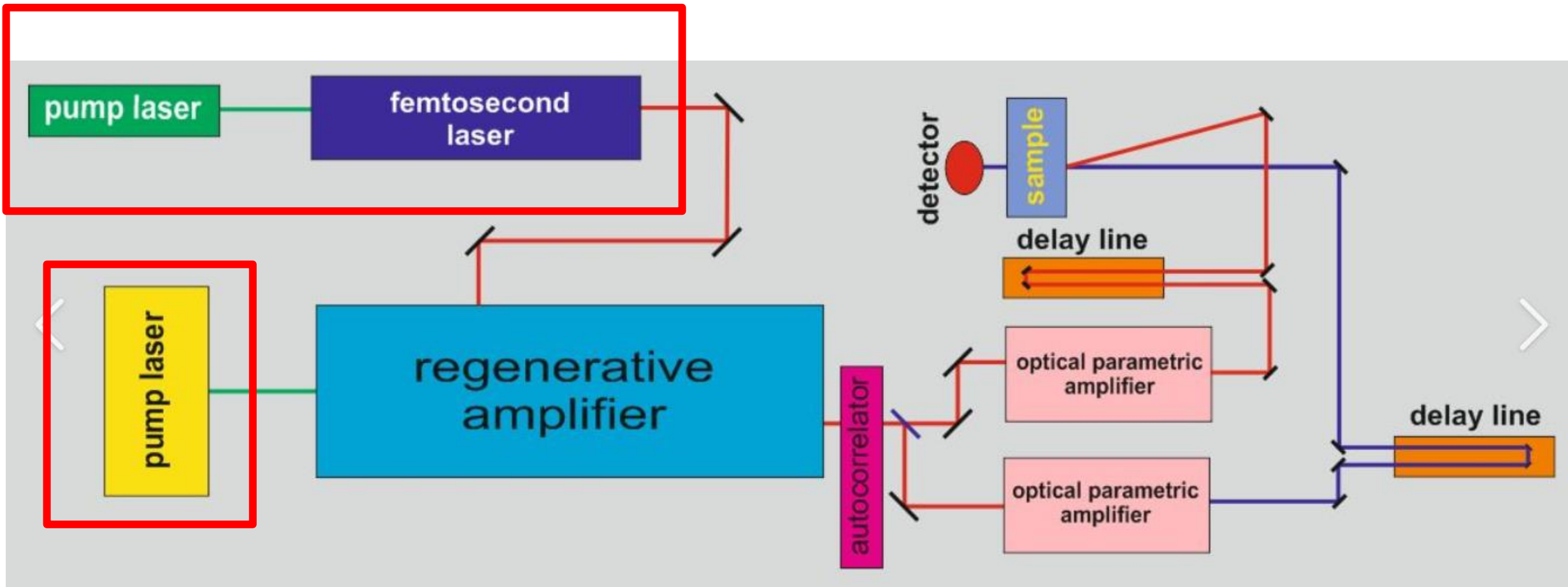
Wiązka promieniowania jest zbiorem porcji energii zwanych **kwantami** biegnących w kierunku rozchodzenia się fali. Wielkość pojedynczego kwantu energii zwanego **fotonem** jest dana zależnością Plancka

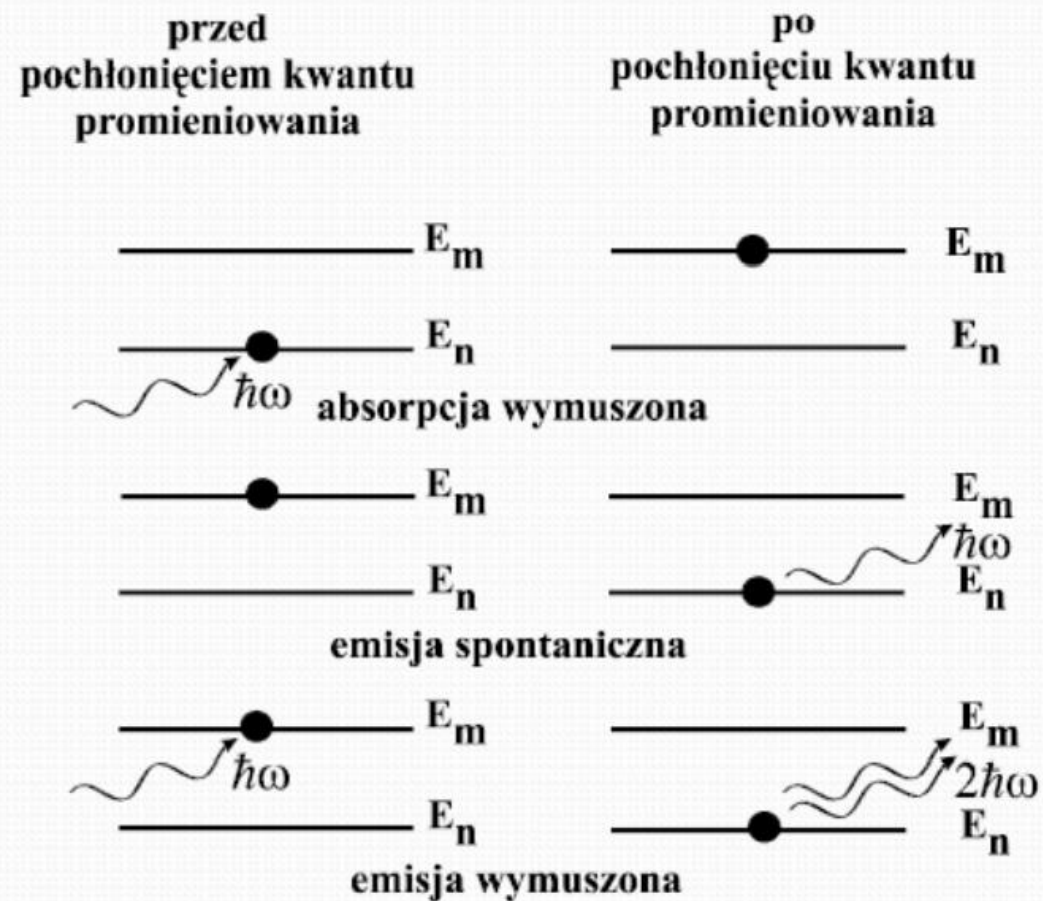
$$E = h\nu$$

Zależność Plancka jednoczy naturę falową i korpuskularną promieniowania.

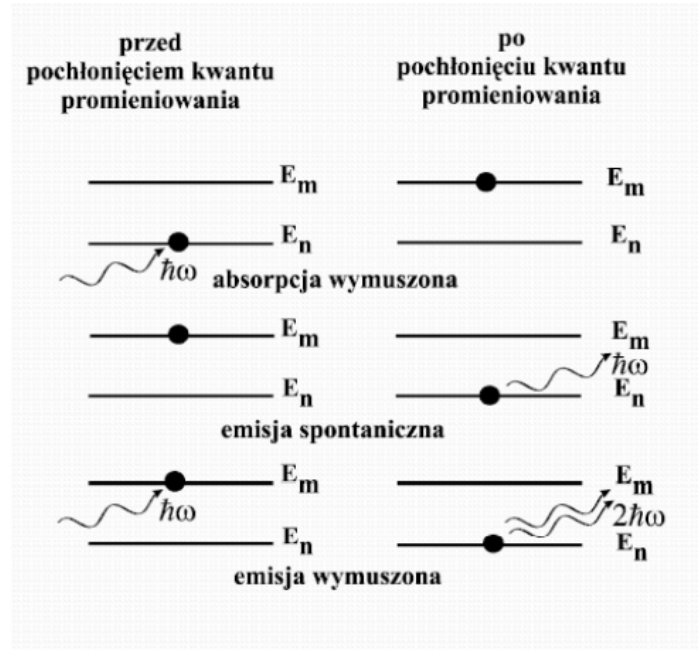
Energia 1 mola fotonów nazywana jest Einsteinem energii

LLSM



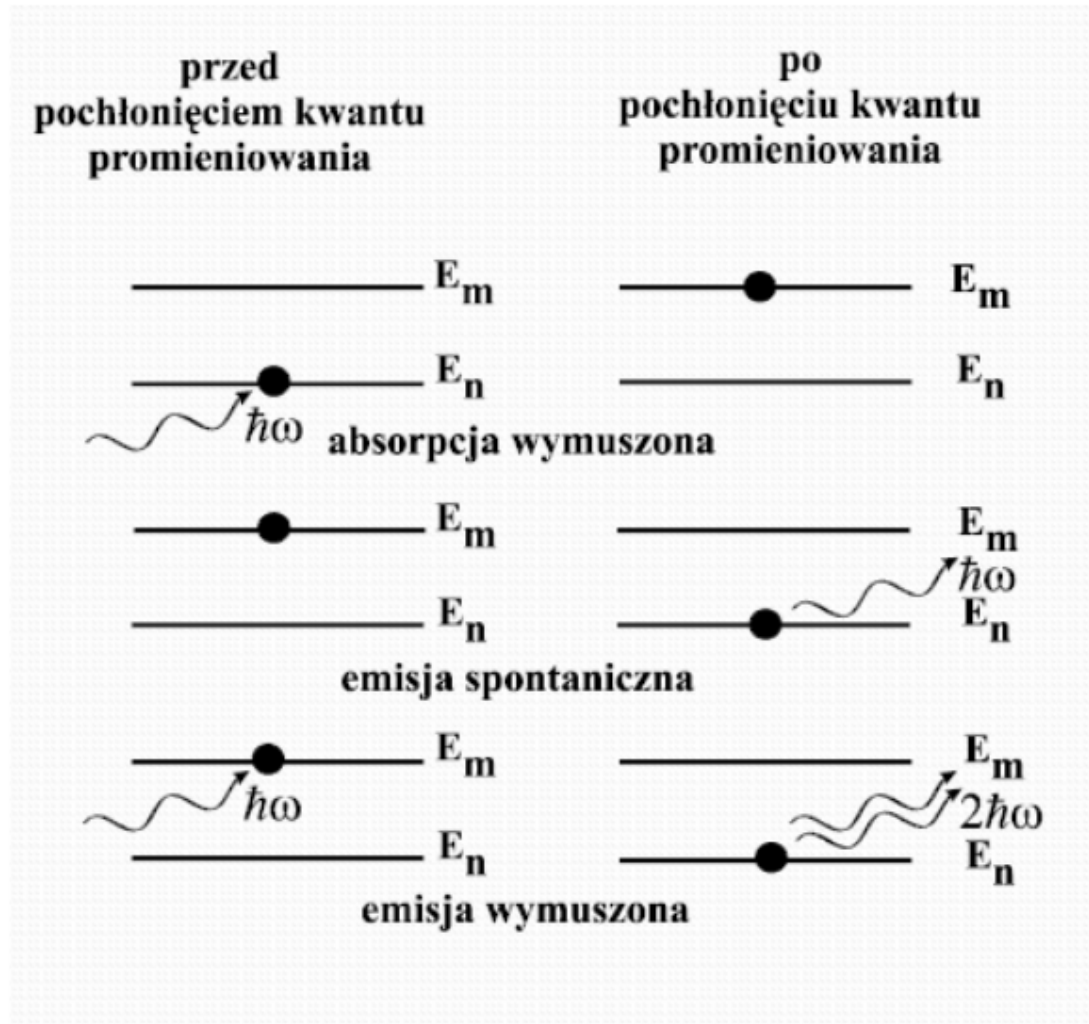


Laser to generator promieniowania, wykorzystujący zjawisko emisji wymuszonej. Nazwa jest akronimem od *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*



Przejścia wymuszone mają kilka ważnych własności.

- Prawdopodobieństwo przejść wymuszonych między stanami m i n jest różne od zera tylko dla zewnętrznego pola o częstości rezonansowej, czyli takiej, dla której energia kwantów $\hbar\omega$ promieniowania padającego jest równa różnicy energii między tymi stanami.
- Padające promieniowanie elektromagnetyczne i promieniowanie wytworzone przy przejściach wymuszonych mają jednakowe częstości, fazy, płaszczyznę polaryzacji i kierunek rozchodzenia się.
- Prawdopodobieństwo przejść wymuszonych na jednostkę czasu jest proporcjonalne do gęstości energii pola zewnętrznego ρ_ω , czyli energii w jednostkowym przedziale widmowym z zakresu częstości kołowych od ω do $\omega+d\omega$, przypadającej na jednostkę objętości.



Pierwszym z nich jest **absorpcja** fotonów przez molekuły, która powoduje przejścia molekuł z poziomu niższego n na wyższy w . Liczba przejść absorpcyjnych Z_{nw} w jednostce czasu, czyli częstość przejść, jest proporcjonalna do liczby molekuł na niższym poziomie n oraz do gęstości ρ_v promieniowania o częstości spełniającej warunek

$$\Delta E = h\nu$$

$$Z_{nw} = B_{nw}n_n\rho_v$$

Współczynnik proporcjonalności B_{nw} określa prawdopodobieństwo absorpcji wymuszonej przez promieniowanie i nazywa się współczynnikiem absorpcji Einsteina.

Wymuszona przez promieniowanie absorpcja narusza stan równowagi obsadzeń poziomów. Temperatura lokalna poziomów staje się wyższa niż temperatura otoczenia i układ dąży spontanicznie do wyrównania temperatury, emitując pochłonięte fotony.

Liczba przejść **emisji spontanicznej** Z'_{wn} w jednostce czasu jest proporcjonalna do liczby molekuł na wyższym poziomie n_w .

$$Z'_{nw} = A_{wn}n_w$$

Współczynnik proporcjonalności A_{wn} w tym procesie określa prawdopodobieństwo emisji spontanicznej, tzn. takiej, która wynika z samorzutnego dążenia układu do osiągnięcia równowagi termicznej i nazywa się współczynnikiem Einsteina emisji spontanicznej. Emisja ta jest niezależna od promieniowania.

Okazuje się jednak, że promieniowanie wymusza nie tylko przejścia absorpcyjne, lecz również emisyjne. Liczba przejść emisji wymuszonej (stymulowanej lub indukowanej), Z_{wn} , w jednostce czasu jest proporcjonalna do liczby molekuł na wyższym poziomie energetycznym, n_w oraz do gęstości promieniowania ρ_ν

$$Z_{wn} = B_{wn} n_w \rho_\nu$$

Współczynnik proporcjonalności B_{wn} , czyli współczynnik Einsteina emisji wymuszonej, określa prawdopodobieństwo emisji wymuszonej.

Dynamiczny stan równowagi obsadzeń poziomów oznacza, że szybkość przejść z poziomu niższego na wyższy jest równa szybkości przejść z poziomu wyższego na niższy.

$$B_{nw} n_n \rho_\nu = A_{wn} n_w + B_{wn} n_w \rho_\nu$$

przez proste przekształcenia możemy otrzymać:

$$B_{nw}n_n\rho_\nu = A_{wn}n_w + B_{wn}n_w\rho_\nu \longrightarrow \rho_\nu = \frac{A_{wn}}{B_{nw}\frac{n_n}{n_w} - B_{wn}}$$

Współczynniki Einsteina absorpcji i wymuszonej emisji są sobie równe, gdy poziomy n i w mają ten sam stopień degeneracji, czyli gdy $g_n = g_w$

$$B_{nw} = B_{wn}$$

Z kolei

$$\frac{n_n}{n_w} = \exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right]$$

w rezultacie

$$\rho_\nu = \frac{A_{wn}}{B_{nw}(\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1)}$$

Planck podał wzór określający gęstość promieniowania ρ_ν w przypadku ciała doskonale czarnego

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1}$$

Z porównania wzorów wynika, że

$$\frac{A_{wn}}{B_{nw}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

Wzór umożliwia wyznaczenie współczynnika **emisji spontanicznej** wszędzie tam, gdzie potrafimy wyznaczyć doświadczalnie **współczynnik absorpcji**.

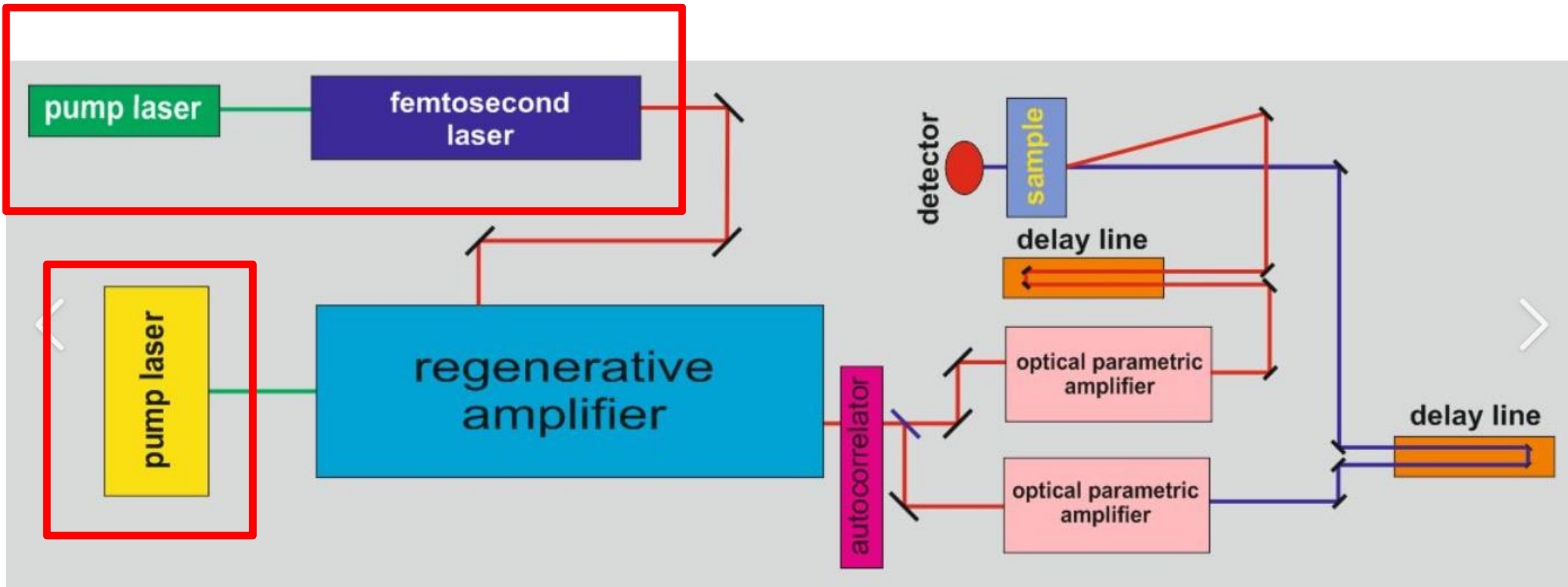
Problem przejść wymuszonych rozpatruje się jako zaburzenie stanu układu pod wpływem promieniowania. Równanie Schrodingera zależne od czasu daje rozwiązanie problemu, pozwalając obliczyć współczynnik B_{nw}

$$B_{nw} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |R_{nw}|^2$$

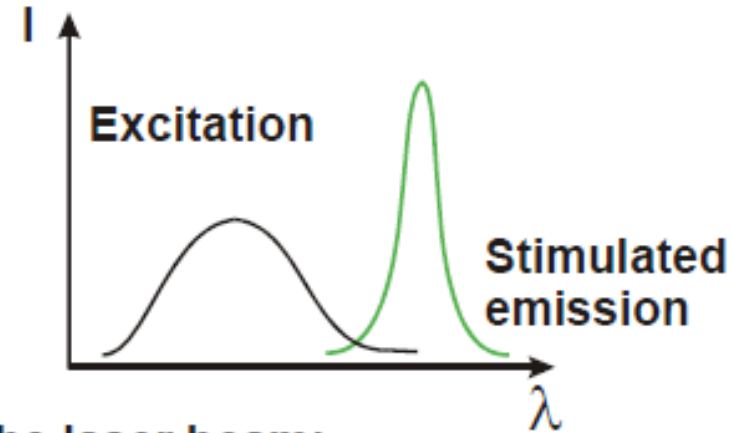
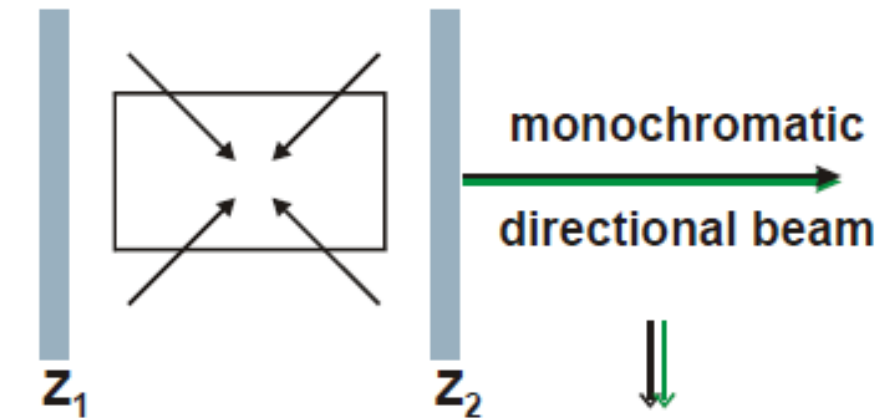
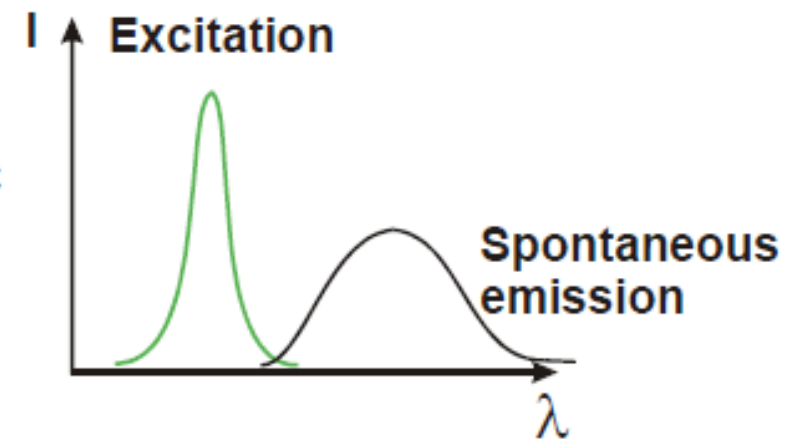
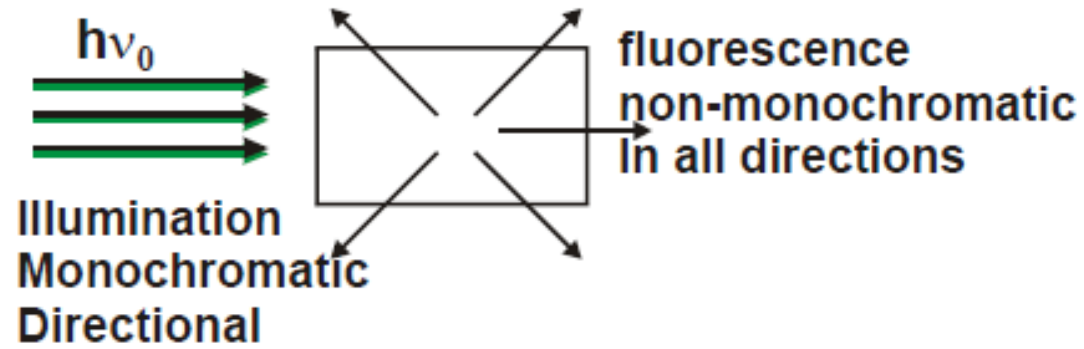
Współczynnik Einsteina B_{nw} jest proporcjonalny do kwadratu momentu przejścia, który jest zdefiniowany jako:

$$|R_{nw}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \hat{O}_p \Psi_w d\tau$$

LLSM



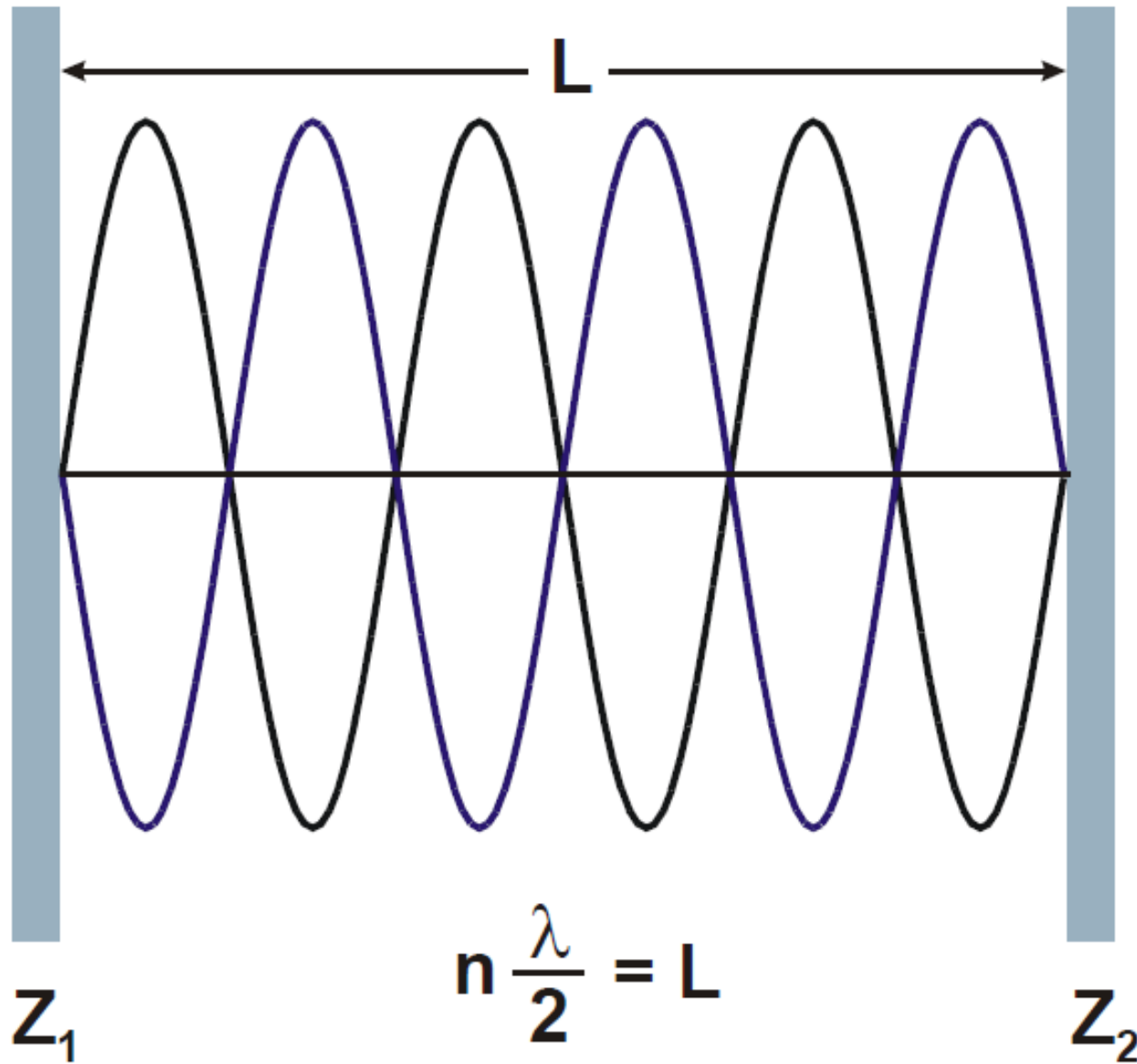
Emisja spontaniczna vs emisja wymuszona



Illumination
nonmonochromatic

Characteristics of the laser beam:

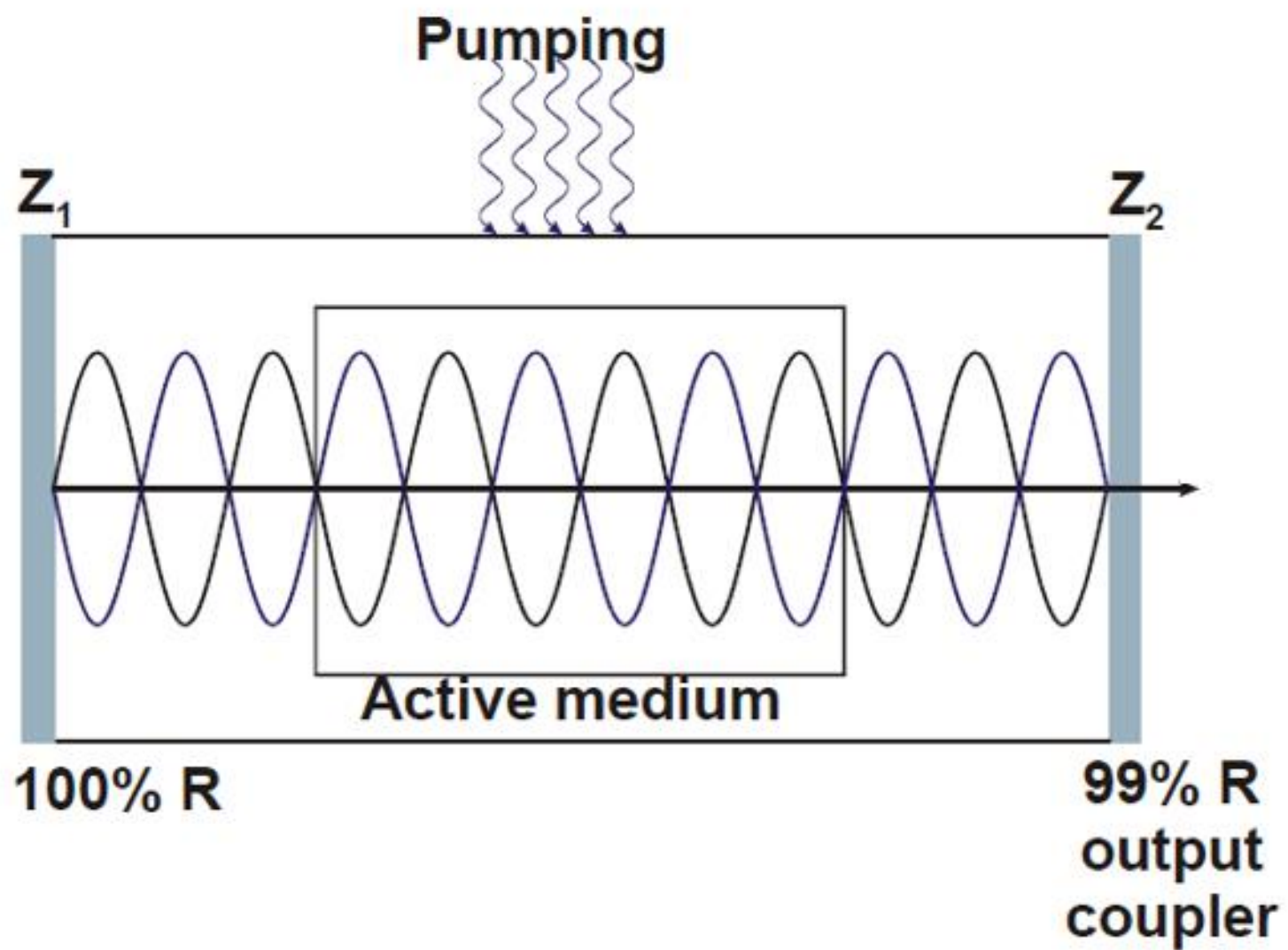
- monochromatic
- directional
- polarized
- coherent



rezonator optyczny,

fiz. układ opt. złożony zazwyczaj z kilku zwierciadeł (dostrojony do pewnych długości fal promieniowania opt.), w którym występuje dodatnie sprzężenie zwrotne dla fal rozchodzących się w jego wnętrzu (wskutek odbić fal od zwierciadeł);

w laserach zapewnia odpowiednią gęst. promieniowania wymuszającego i długość drogi jego oddziaływania z atomami wzbudzonymi.



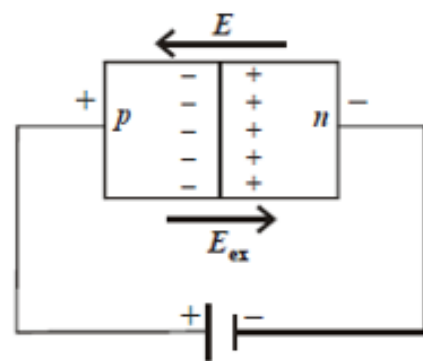
Regenerative feedback – wzmacnienie uzyskuje się przez wielokrotne przejście wiązki światła przez kryształ we wnęce rezonansowej

$$G^{2n} = \frac{I_0^{2n}}{I_0} = (R_1 \times R_2)^n \exp \left[-2n \left(\overset{<0}{\beta} + \overset{>0}{\alpha_s} \right) l \right]$$

Gdy intensywność osiąga stałą wartość mówimy o cw (continuous wavelength). Ma to miejsce w sytuacji, gdy wzmacnienie jest równe stratom po dwukrotnym przejściu przez rezonator. Wartość β dla której $G_{2n} = 1$ jest zwana progiem wzmacnienia.

Metody pompowania:

1. Optyczne – pompowanie za pomocą lasera (lasery barwnikowe)
2. Optyczne – pompowane za pomocą lampy (lasery na ciele stałym)
3. Wyładowanie elektryczne (lasery gazowe)
4. Zewnętrzne napięcie przyłożone do złącza p-n (lasery diodowe)



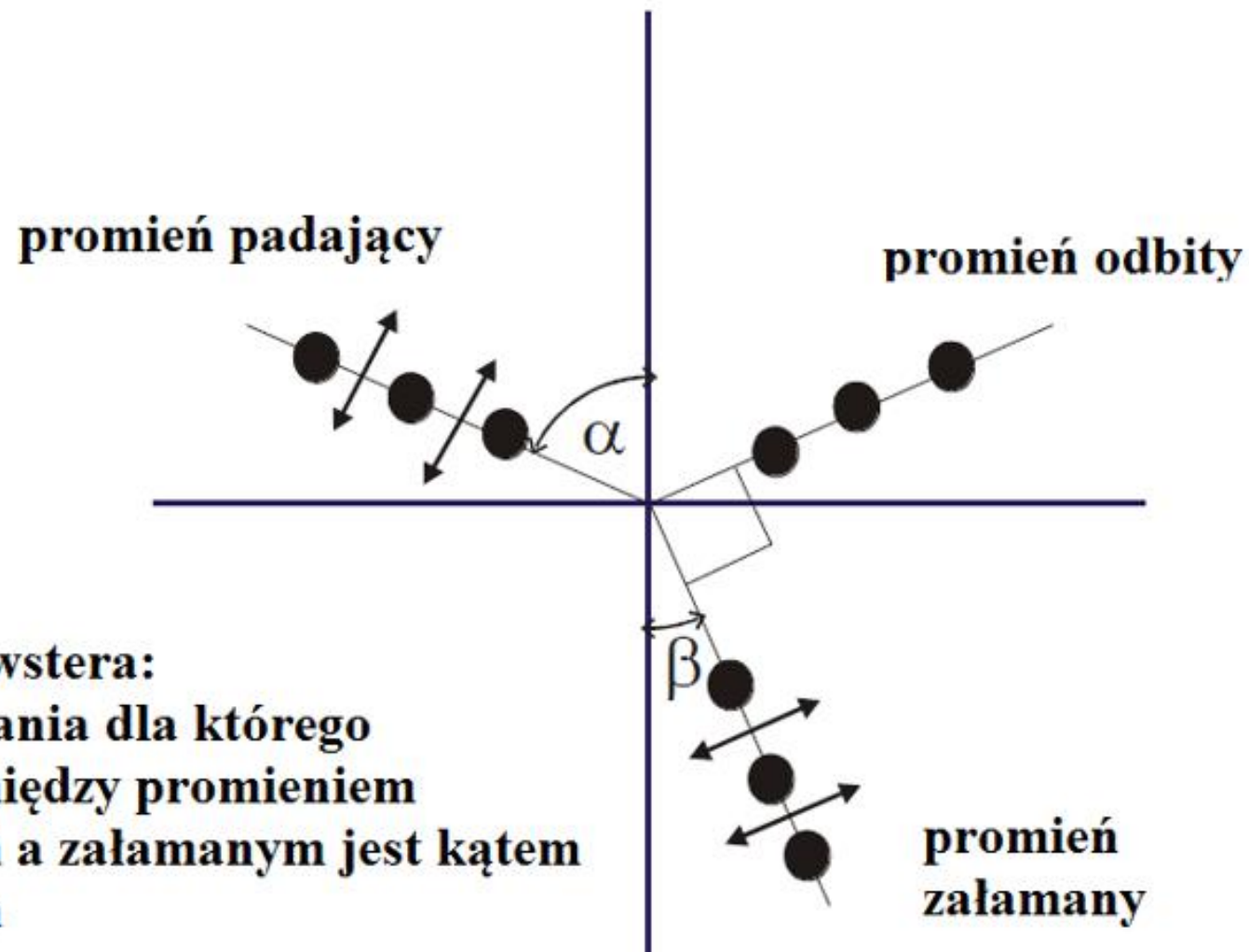
Jeśli biegun ujemny zewnętrznego źródła prądu przyłożymy do części p złącza n-p, a biegun dodatni do części n tego złącza to złącze jest spolaryzowane w kierunku przewodzenia.

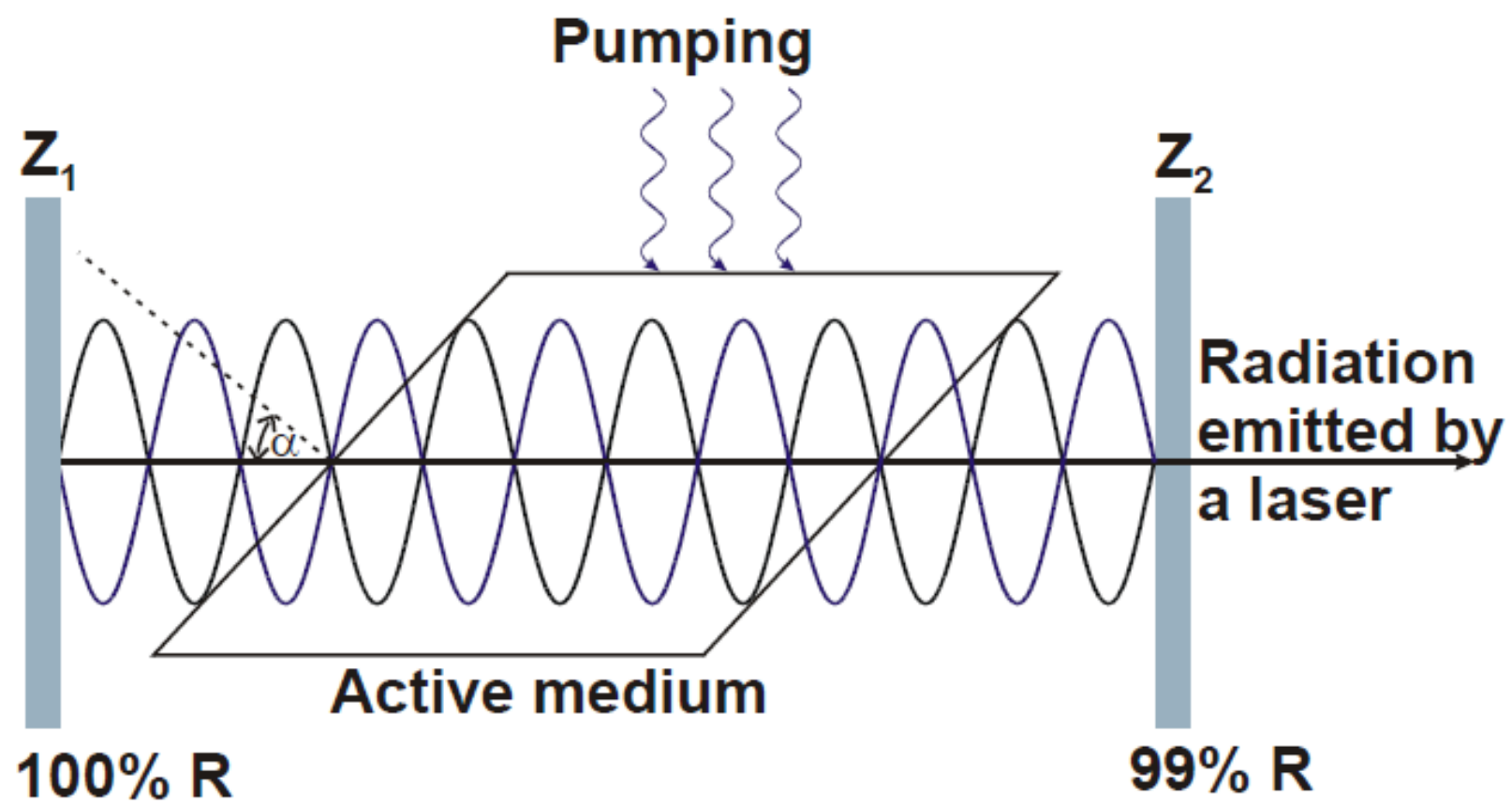
Oznacza to, że nośniki ładunku elektrony i dziury elektronowe przemieszczają się w kierunku złącza po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego E_{ex} . Zewnętrzne pole E_{ex} jest przyłożone w kierunku przeciwnym do pola wewnętrznego E .

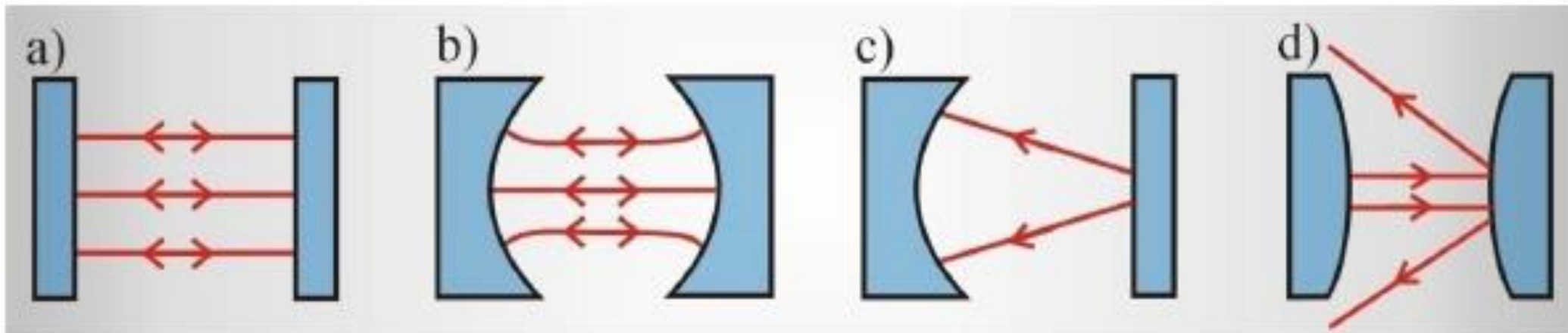
Złącze spolaryzowane w kierunku przewodzenia wykorzystywane jest w laserach półprzewodnikowych.

Jeśli ujemny biegun zewnętrznego źródła prądu przyłożymy do części n złącza n-p, a biegun dodatni do części p to złącze jest spolaryzowane w kierunku zaporowym.

kąt Brewstera:
kąt padania dla którego
kąt pomiędzy promieniem
odbitym a załamanym jest kątem
prostym







Typy rezonatorów:

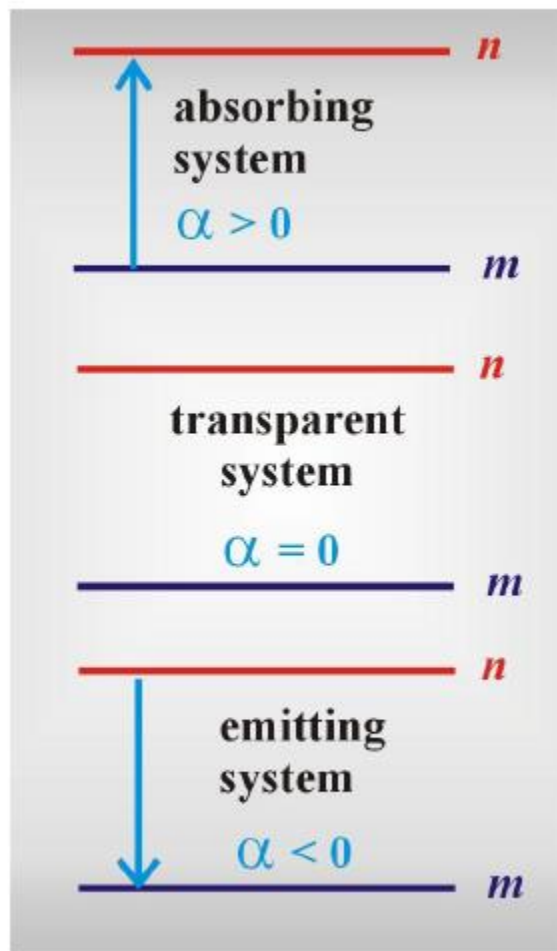
a) Równoległy

b) Konfokalny

c) Półsferyczny

d) niestabilny

Wpływ współczynnika absorpcji na intensywność promieniowania w zakresie optyki nieliniowej

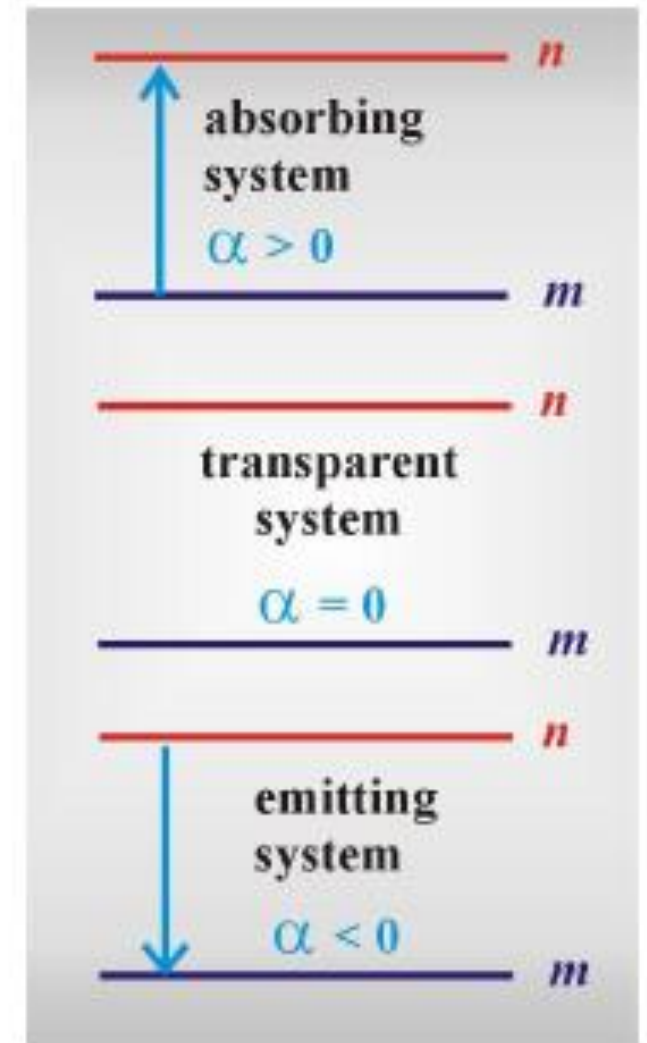


$$I < I_0 \quad I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad \alpha > 0$$

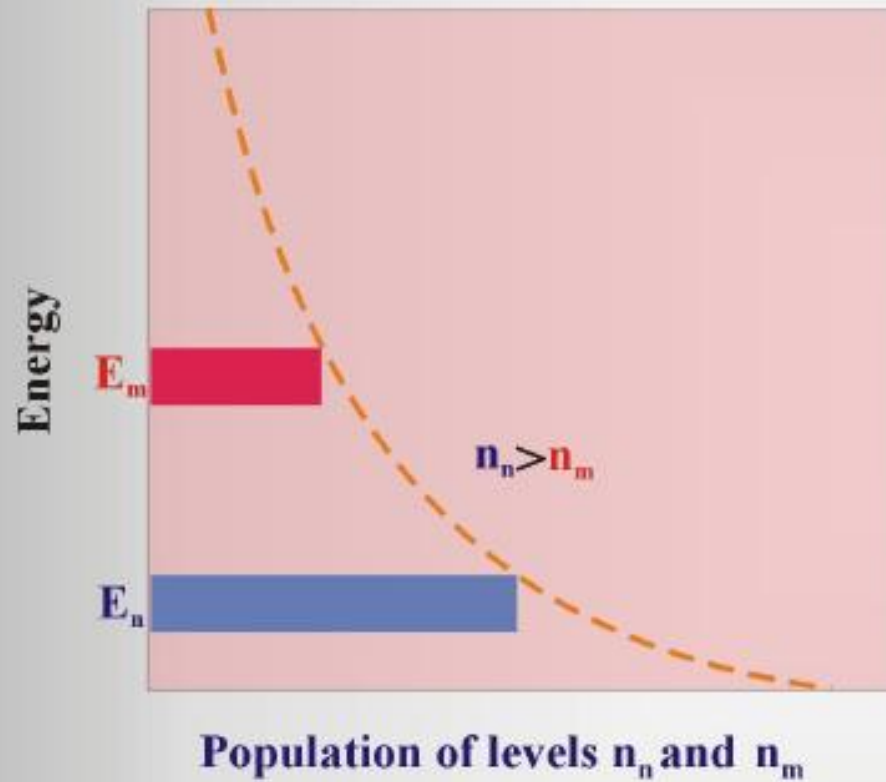
$$I = I_0 \quad \alpha = 0$$

$$I > I_0 \quad I = I_0 \exp(-\beta l) \quad \beta < 0$$

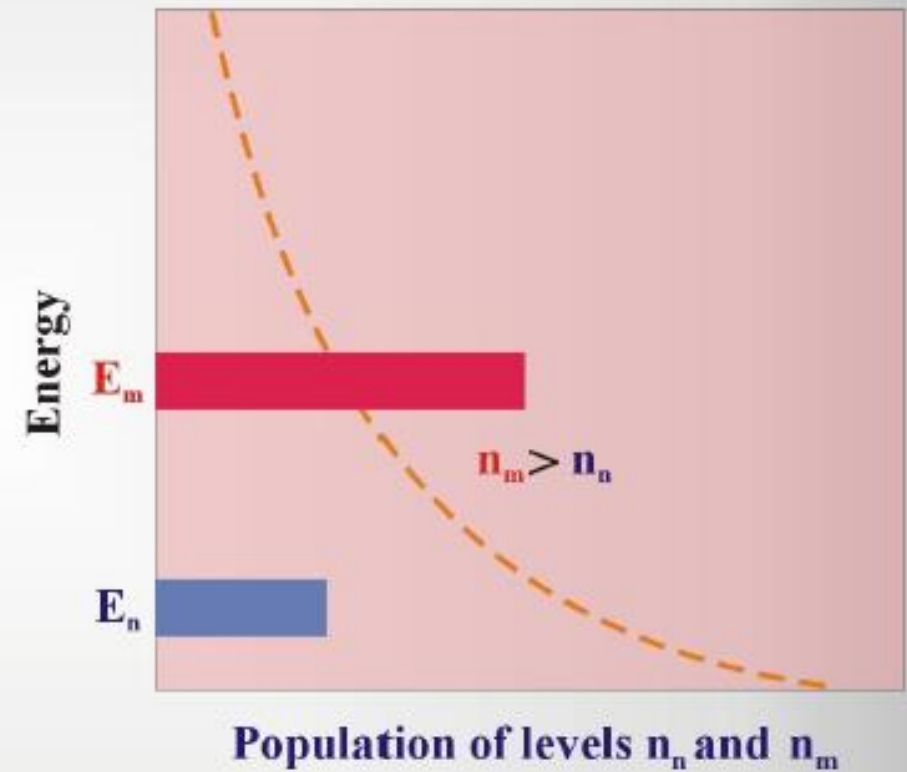
β - współczynnik wzmocnienia małych sygnałów



a) Boltzmann distribution; thermal equilibrium



b) population inversion



Minimum ile poziomów musi posiadać układ by mogła zajść inwersja obsadzeni?

