

J. Grywacz

## I. ZJAWISKO ABSORPCJI ŚWIATŁA

### 1. Ogólny opis zjawiska

Jeśli rozważymy równoległą wiązkę światła monochromatycznego padającą na przednią ściankę równoległej kulety z badanym roztworem, to natężenie rejestrowane po wyjściu z kulety po przeciwnym kierunku będzie na ogół różne od początkowego, ze względu na występowanie kilku procesów fizycznych.

Procesy te zmniejszają wartość początkowego natężenia światła  $I_0$  do wartości  $I_f$  na skutek strat związanych ze zjawiskiem odbicia, rozproszenia i absorpcji. Jeśli oznaczymy przez  $I_0$ ,  $I_r$ , i  $I_a$  natężenia związane z tymi procesami, to zajdzie prosta relacja wynikająca z zasady zachowania energii:

$$I = I_0 + I_r + I_a + \sqrt{I_f} \quad /1/$$

Zwrócić musimy tutaj uwagę, że wszystkie te procesy na ogół zależą od długości fali padającej, niektóre z nich niezwykle silnie, stąd też dla precyzji i ustalenia uwagi postawiliśmy wymóg naświetlenia roztworu wiązką ściśle monochromatyczną.

Zjawisko, które nas tutaj interesuje, wiąże się z wartością natężenia światła zaabsorbowanego  $I_a$ , czyli osłabienia wiązki przechodzącej przez substancję wskutek strat energetycznych spowodowanych pochłonięciem przez drobinę części energii padającej wiązki i tym samym wzbudzeniem ich do stanów energetycznie wyższych.

Jeśli mamy zajmować się tylko zjawiskiem absorpcji, to dla naszych celów istotne byłoby, aby wartości natężeń związanych ze zjawiskiem odbicia  $I_0/I_r$  i rozproszenia  $I_r/I_f$  były małe, co też na ogół jest spełnione. Dla kulety czy naczyni stosowanych w badaniach

absorpcyjnych /powierzchnie w układzie: powietrze + szkło lub kwarc/ ułamek światła odbitego na każdej powierzchni jest niewielki i wynosi około 2% padającego światła, przy czym nie wpływa ono na pomiar, gdyż zasada pomiaru absorpcji jest tak skonstruowana, że straty wynikające z odbicia są automatycznie eliminowane. Rozproszenie jest już zjawiskiem bardziej skomplikowanym, niemniej, mając tutaj na uwadze tylko tzw. rozproszenie Rayleigha, można zapewnić takie warunki doświadczalne, że  $I_r$  będzie znikomo małe i do zaniedbania /roztwór nie może być mętny a musi być klarowny/.

Absorpcja światła przez stomy lub drobinę jest wynikiem oddziaływania fali elektromagnetycznej /fotonu/ z materią. Możemy zjawisko to potraktować jako zderzenie niesprężyste fotonu, np. z drobiną. W wyniku bombardowania /napromieniowania/ strumieniem fotonów zbioru drobin, dochodzi do przemiany energii fotonu w różną energię energii wewnętrznej drobin. Miarą prawdopodobieństwa takiego zderzenia może być wielkość zwana przekrojem czynnym na zderzenie fotonu z drobiną i wyrażona w  $\text{cm}^2$ . Wychodząc z takiego obrazu zjawiska, możemy dojść do ilościowego opisu absorpcji wyrażonego takim samym wzorem matematycznym, jaki otrzymuje się w metodzie makroskopowego ujęcia zjawiska.

Należy przy tym uczynić jeszcze jedną ważną uwagę, a mianowicie, że rozważania nasze prowadzone są dla przypadku, w którym strumień fotonów nie jest zbyt intensywny i gdy w efekcie naświetlenia tylko mały procent drobin z ogólnej ich ilości zaabsorbował foton. Wtedy i tylko wtedy przekrój czynny na zderzenia będzie niezależny od początkowej wartości strumienia fotonów, lub jeśli kto woli, procent zaabsorbowanego światła będzie niezależny od natężenia światła padającego.

Warunek ten dla zwykłych konwencjonalnych źródeł światła wzbudzonego, niezależnie od ich mocy znamionowej, jest zawsze spełniony /lampy żarowe, rtęciowe, halogenowe, ksenonowe itp./.

Prawdopodobieństwo aktu absorpcji, wyrażające się przekrojem czynnym na zderzenie, zależy od energii fotonu, układu poziomów energetycznych drobin i jego aktualnego stanu energetycznego. Jest więc ono inne dla różnych drobin, a nawet dla poszczególnych stanów energetycznych tej samej drobin, a także inne dla różnych wartości energii kwantu, tzn. dla różnych częstości względnie długości fal padającej wiązki świetlnej, gdyż zgodnie z Planckiem:

żej energii prowadzi do rozpadu oszteczeni. Niemniej jednak nawet przy tym uproszczeniu, ściśle obliczenie orbitali jest niemożliwe. Opracowano tylko wiele przybliżonych metod obliczania funkcji falowych i poziomów energetycznych drobiny, których wyliczenie praktycznie umożliwił dopiero znaczny rozwój obliczeniowej techniki komputerowej. Metody te zakładają, że jakkolwiek wzbudzenie oddziałuje na cały układ elektronów, to jednak można przyjąć, że tylko jeden elektron został przeniesiony na wyższy stan energetyczny, a inne pozostają niezmiennicze. Takie postawienie sprawy nazywamy przybliżeniem jednoelektronowym.

Reasumując: absorpcja w obszarze UV i VIS wiąże się z nielicznymi pobudzeniami tylko pewnych atomów, grup atomowych i wiązań w drobinie.

Warunkiem koniecznym na zaistnienie przejścia między dwoma stanami elektronowymi drobiną scharakteryzowanymi ich funkcjami falowymi  $\psi_m$  i  $\psi_n$  jest, aby częstość padającego promieniowania świetlnego spełniała relację /3/:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m \quad /3/$$

Jest to jednak warunek niewystarczający. Na skutek oddziaływania składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej padającej na drobinę, z polem elektrycznym tejże drobin, którego miarą jest dipolowy moment elektryczny określany jako  $\vec{M} = \sum_i e \vec{r}_i$ , gdzie  $e$  jest ładunkiem elektronu a  $\vec{r}_i$  wektorem wodzącym i-tego elektronu od początku układu współrzędnych, następuje zaburzenie elektronowego rozkładu ładunków stanu podstawowego. Otóż możliwość przejścia elektronowego zależy będzie od prawdopodobieństwa dokonania przez kwant promieniowania padającego takiej zmiany rozkładu gęstości ładunku, który jest niezbędny dla stanu końcowego /wzbudzonego/. Prawdopodobieństwo to, określane jako prawdopodobieństwo przejścia P zależy od kwadratu, tzw. momentu przejścia lub macierzowego elementu momentu przejścia  $R_{nm}$ , tzw.:

$$P \sim |R_{nm}|^2 \quad \text{i} \quad R_{nm} = \int \psi_m \vec{M} \psi_n d\tau \quad /4/$$

Gdzie:  $\psi_m, \psi_n$  - elektronowe funkcje stanów, pomiędzy którymi zachodzi przejście,  $d\tau$  - element objętości,  $\vec{M}$  - operator momentu dipolowego elektrycznego.

Aby  $R_{nm} \neq 0$ , tj. mogła zaistnieć absorpcja, przynajmniej jedna składowa wektora momentu przejścia musi dać wartość różną od zera, np.:

$$R_{nm}^x = \int \psi_m M_x \psi_n d\tau$$

Jeśli wszystkie składowe  $R_{nm}^x = R_{nm}^y = R_{nm}^z = 0$ , wtedy przejście to jest wzbronione jako przejście elektryczne dipolowe. Mogą wystąpić natomiast przejścia innego typu /np. magnetyczne dipolowe lub kwadrupolowe elektryczne/, które są zwykle znacznie słabsze i którymi tutaj zajmować się nie będziemy. Od wartości prawdopodobieństwa przejścia P zależy intensywność przejścia absorpcyjnego, którego miarą jest kwantowo-mechaniczna siła oscylatora  $f_{mn}$ :

$$f_{mn} = \frac{8\pi^2 c \nu_{nm} e}{3ne^2} \left| \frac{R_{nm}}{R_{nm}} \right|^2 \quad /5/$$

gdzie:  $c$  - prędkość światła,  $\nu$  - częstość promieniowania,  $m_e$  i  $e$  - masa i ładunek elektronu.

Istnieją trzy główne czynniki, które wpływają na intensywność przejścia elektronowego:

- 1/ krotność stanu podstawowego i wzbudzonego,
- 2/ stopień nałożenia pomiędzy orbitalem początkowym i końcowym przejścia,
- 3/ symetria funkcji falowej stanów podstawowego i wzbudzonego.

Możemy czynniki te potraktować jako pewne prawdopodobieństwa, których iloczyn daje nam całkowitą intensywność przejścia absorpcyjnego wyrażoną przez siłę oscylatora  $f$ , czyli:

$$f = P_m \cdot P_o \cdot P_s \quad /6/$$

Gdzie:  $P_m$  - czynnik prawdopodobieństwa pochodzący od krotności stanów energetycznych,  $P_0$  - od nałożenia orbitali,  $P_B$  - od symetrii stanów.

Przyjmuje się, że dla całkowicie dozwolonego przejścia  $f = 1$ , czyli  $P_m = P_0 = P_B = 1$ . Dla przejść pomiędzy stanami o tej samej krotności /np. przejścia singlet-singlet/  $P_m = 1$ , a dla przejść ze zmianą krotności /np. singlet-tryplet/ wartość  $P_m$  jest rzędu  $10^{-5} - 10^{-6}$ .

Czynnik  $P_0$  przybiera wartości od 1 do  $10^{-4}$  w zależności od położenia orbitali w drobinie, natomiast  $P_B$  zawarte jest między  $1$  a  $10^{-3}$ .

Tylko widmo absorcyjne związku chemicznego /drobiny/ w fazie gazowej pod niskim ciśnieniem wykazuje strukturę nieciągłą, we wszystkich innych przypadkach mamy do czynienia z szerokimi ciągłymi pasmami posiadającymi szereg ekstremów /minimów i maksimów/ położonych przy różnych długościach fal /częstotliwości/. Takie strukturywane ciągle widma obserwuje się szczególnie w cieczach.

Wyjaśnienie tego zjawiska wiąże się tak ze zjawiskami wewnątrzjąk i z zewnątrzdrobinowymi. Te pierwsze to oscylacje jąder i ruchy obrotowe całych grup atomów prowadzące do występowania różnych stanów oscylacyjno-rotacyjnych cząsteczek w danym stanie elektrycznym /rys. 10/, co uwiadcza się w widmie w postaci niewielkich przesunięć częstotliwości /lub długości fal/ względem tzw. częstości przejścia czysto elektrycznego. Te drugie - to oddziaływania pomiędzy drobinami, a w roztworach ponadto pomiędzy drobiną rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem.

W badaniach luminescencyjnych mamy do czynienia prawie wyłącznie z roztworami, w których luminofor stanowi drobiną rozpuszczoną. Oddziaływania te są różnorodne i skomplikowane i dlatego przy klasyfikacji dzielimy je na dwie grupy: tzw. oddziaływania uniwersalne i oddziaływania specyficzne. Istotnym w tych oddziałyvaniach jest to, że nie można rozpatrywać drobin rozpuszczonej wyłącznie izolowanej, a trzeba brać również pod uwagę jej najbliższe otoczenie, co prowadzi do nowej jakości, tzw. centrum absorpcyjnego. Nie ma dwóch centrów identycznych, stąd niewielkie różnice energetyczne poszczególnych centrów, posiadające swoją indywidualną strukturę oscylacyjno-rotacyjną, prowadzą do rozmycia i ciągłości pasm absorpcyjnych w roztworach.

### 3. Typy przejść elektronowych w drobinie

Posługując się metodą orbitali molekularnych możemy powtórzyć, że elektronowe wzbudzenie drobin następuje wówczas, gdy absorpcja kwantu świetlnego prowadzi do przeniesienia elektronu z jednego orbitalu molekularnego na drugi wolny orbital o wyższej energii. Mając na uwadze typy elektronów występujące w cząsteczce oraz ich uszeregowanie energetyczne możemy podać ogólnie przyjętą klasyfikację i oznaczenia przejść elektronowych w sposób następujący /rys. 1/.

1/ Przejścia  $N - V$ , zachodzące z orbitalu wiążącego w stanie podstawowym drobin na orbital o wyższej energii /antylwiązący/, a więc będą to przejścia oznaczone jako:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  występujące ze względu na dużą energię w dalekim nadfiolecie,  $\pi \rightarrow \pi^*$  występujące głównie w zakresie widzialnym i w bliskim ultrafioletcie, a tylko rzadko w dalekim uv.

2/ Przejścia  $N - Q$ , zachodzące z orbitalu niewiążącego, zlokalizowanego na atomie, na wyższy energetycznie orbital molekularny /antylwiązący/, a więc oznaczone jako:

$n - \sigma^*$  występujące w dalekim a czasem bliskim uv,

$n - \pi^*$  występujące w bliskim uv i zakresie widzialnym.

3/ Przejścia  $N - R$ , zachodzące z orbitalu w stanie podstawowym na orbital molekularny o bardzo wysokiej energii, prowadzące do przejść rydbergowskich i występujące w obszarze ultrafioletu próżniowego.

Istnieje jeszcze kilka innych używanych notacji na oznaczenie typu przejść elektronowych, np. związanych z rodzajem symetrii, któremu drobiną podlega /na podstawie grupy symetrii/. Tu ograniczymy się jedynie do dodatkowej uwagi, że w układach takich jak skondensowane węglowodory aromatyczne, stosuje się powszechnie terminologię Plattę, według której dwa najniższe rodzaje przejść /z najniższych możliwych wzbudzonych stanów elektronowych/ oznaczane są jako stany  $L_a$  lub  $B_a$ , jeśli przejście spolaryzowane jest wzdłuż krótkiej osi drobin, bądź też jako  $L_b$  lub  $B_b$ , jeśli przejście spolaryzowane jest wzdłuż dużej osi drobin. Symbole  $L$  i  $B$  oznaczają mniej lub bardziej prawdopodobne przejścia, tzn. o słabym lub bardziej intensywnym natężeniu, natomiast stany singletowe lub trypletowe oznaczane są indeksem 1 lub 3 u góry litery /np.  $L_a$ ,  $3L_b$ /.

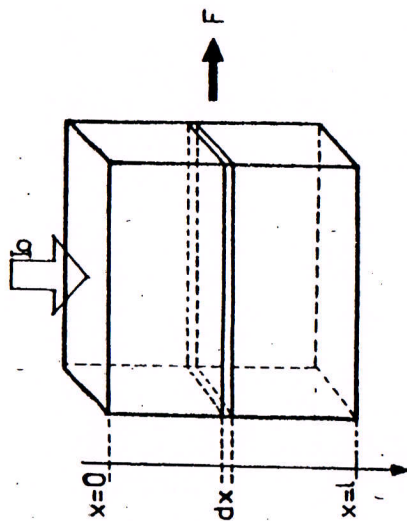
Ze względu na charakter drobin luminesujących głównie przejścia typu  $\pi \rightarrow \pi^*$  i  $n \rightarrow \pi^*$  będą w nich występowały, znacznie rzadziej zaś  $n \rightarrow \sigma^*$ .

Z powodu wspomnianego już czynnika  $P_0$  charakteryzującego prawopodobieństwo przejścia ze względu na nałożenie ucześniejących w przejściu orbitali, pasma absorpcyjne  $n - \pi^*$  są dużo szersze od pasm  $\pi - \pi^*$ . Dzieje się tak dlatego, gdyż dla przejść  $n - \pi^*$  wartość  $P_0$  jest rzędu  $10^{-4}$  na skutek faktu, iż orbital  $n$  jest zwykle zorientowany prostopadle do osi układu elektronów  $\pi$ , stąd też pole nałożenia tych orbitali jest zwykle małe. Odwrotnie, dla przejść typu  $\pi - \pi^*$  czynnik  $P_0$  jest bliższy 1, gdyż istnieje duże nałożenie między orbitalami. Z tego też względu natężenie pasma absorpcyjnego może być cechą wskazującą z jakiego rodzaju przejściem mamy do czynienia. Oczywiście, poza informacją o intensywności natężenia pasma absorpcyjnego, także położenie jego /ze względu na fakt, iż energetycznie przejścia  $\pi - \pi^*$   $>$   $n - \pi^*$  / dostarcza dodatkowego argumentu na weryfikację naszej oceny odnośnie do typu przejścia.

#### 4. Prawa absorpcji światła

Rozpatrzmy sytuację, gdy pochłanianie następuje w wyniku przechodzenia wiązki światła przez jednorodny ośrodek ciekły, tzn. ośrodek składający się tylko z jednego rodzaju drobin o równej gęstości w całej swojej objętości. Niech ciecz ta dla ustalenia uwagi znajduje się w płaskorównoległej kuwecie, i niech na jej przedniej ściankę pada wiązka monochromatycznego światła o długości fali  $\lambda$  /częstości  $\nu$  / i natężeniu  $I_0$  /rys. 2/. Okazuje się, że ilość zaabsorbowanego światła  $\Delta I$  w warstwie o grubości  $\Delta x$  tuż przy ściance kuwety będzie proporcjonalna zarówno do grubości tej warstwy, jak i natężenia światła wchodzącego do niej.

Sytuacja ta będzie identyczna dla warstwy rozważanej w dowolnym miejscu kuwety na odległości  $x$  od nasświetlanej ścianki. Jeśli traktujemy ją jako współczynnik proporcjonalności, a warstwę po-  
gwałdek warstwy:



Rys. 2. Absorpcja światła na kostce z zaznaczoną warstwą wydzieloną  $dx$  i oznaczonym naj-  
częściej kierunkiem obserwacji światła  
luminescencji  $F$

$$dI_x, x+dx = I_x + dx = -kI_x dx \quad /7/$$

Znak minus bierze się stąd, że natężenie wychodzące z warstwy jest mniejsze na skutek absorpcji od wchodzącego do niej. Pomijając wskaźniki i całkując po całej grubości kuwety 1 wyrażenie:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^l k dx \quad /8/$$

otrzymujemy:

$$I = I_0 e^{-kl} \quad /9/$$

Równanie /9/ nosi nazwę prawa Lamberta-Bougera\* i świadczy o tym, że osłabienie światła przy przejściu przez ośrodek jednorodny zależy wykładniczo od grubości i pewnej stałej charakterystycznej dla określonego rodzaju drobin, nazwanej współczynnikiem

\* Lambert wprowadził je w 1760 r., natomiast Bouger ustalił je już w 1729 r.

absorpcji  $k$  / wyrażonej w  $\text{cm}^{-1}$ /. Współczynnik ten jest funkcją zależną od długości absorbowanej fali i w bardzo szerokich granicach nie zależy od natężenia światła padającego na substancję, a jedynie od własności danego ciała.

Jeśli będziemy rozpatrywać sytuację pochłaniania światła w roztworach, to mamy do czynienia z dwójakiego-rodzaju drobinami, tzn. drobinami rozpuszczonymi i drobinami rozpuszczalnika. Te pierwsze znajdują się zawsze w pewnym stężeniu  $c$ , natomiast te drugie w tak przeważającej ilości, że przy absorpcji obu rodzajów drobin przy danej długości fali, wpływ na wartość absorpcji - z racji ilości centrów absorpcyjnych - mają tylko drobin rozpuszczalnika. Dlatego, jeśli chcemy poznać absorpcję drobin rozpuszczonych, musimy je rozpuścić w takim rozpuszczalniku, którego pasma absorpcji leżą w innym zakresie długości fali. Przy spełnieniu tego warunku można dojść do wzoru na osłabienie natężenia światła przechodzącego przez roztwór jednoskładnikowy w postaci:

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l} \quad /10/$$

gdzie:  $c$  - stężenie /w molach na liter/,  $\epsilon$  - molowy współczynnik absorpcji /w litrach na mol na  $\text{cm}^2$ ./

Prawo to nosi nazwę prawa Beera-Waltera \*\*. Porównując /9/ i /10/ kładzie się  $k = \epsilon c$  i łączy oba wzory, stąd też zależność /10/ często nazywa się prawem Lamberta-Beera /z pominięciem pozostałych nazwisk, co ma jedynie znaczenie historyczne/. Należy zwrócić uwagę, że w tej wersji  $k$  zależy od stężenia drobin rozpuszczonych  $c$   $\epsilon$  nie zależy, stąd też tylko molowy współczynnik absorpcji charakteryzuje własność drobin.

Dla roztworów wieloskładnikowych, pod warunkiem nie występowania chemicznych oddziaływań między składnikami, zależność /10/ można napisać w postaci:

$$I = I_0 e^{-(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots) l} \quad /11/$$

gdzie:  $c_1$  - stężenie i-tego składnika,  $\epsilon_1$  - molowy współczynnik absorpcji tegoż składnika.

\*\* Beer zakładał, że prawo to jest prawdziwe, ale dopiero Walter podał w 1899r. to prawo w obecnie stosowanej postaci.

Zależność /11/ nazywana jest prawem addytywności absorpcji. Wzory /9/ - /11/ można wprowadzić na innej drodze, korzystając z pojęcia przekroju czynnego na zderzenie drobin z fotonem o określonej energii /częstości/ prowadzące do aktu absorpcji. Jeśli przez  $\sigma$  oznaczymy przekrój czynny jednej drobin, to przy założeniu warunku wzajemnego nie nakrywania się ich dla zbioru drobin /tj. niezależności przekroju od stężenia i natężenia światła padającego/ można przyjąć, że prawdopodobieństwo zajścia aktu absorpcji w warstwie  $dx$  na przekroju  $S$ , na który pada strumień  $nS$  fotonów na jednostkę czasu, będzie proporcjonalne do powierzchni zajętej przez przekroje czynne drobin i liczby padających fotonów. Stąd też liczba zaabsorbowanych kwantów  $dn$  na jednostkę powierzchni i w warstwie  $dx$  wyniesie:

$$dn = n \cdot \frac{\sigma dn}{S} = n \cdot \frac{\sigma c S dx}{S} = n \sigma c dx \quad /12/$$

gdzie:  $dn$  - liczba drobin w objętości  $Sdx$ ,  $n$  - ilość fotonów padających na  $1 \text{ cm}^2$ ,  $c$  - stężenie.

Względny ubytek liczby fotonów w warstwie  $dx$  na przekroju jednostkowym będzie:

$$-\frac{dn}{n} = \sigma c dx \quad /13/$$

stąd po scałkowaniu w granicach:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\sigma c \int_0^l dx$$

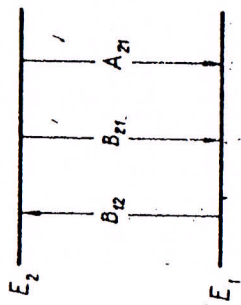
otrzymujemy:

$$n = n_0 e^{-\sigma c l} \quad /14/$$

Jeśli przyjmemy, że natężenie wiązki światła jest natężeniem strumienia fotonów przepływających w jednostce czasu przez powierzchnię jednostkową, a przekrój czynny  $\sigma$  ma ten sam sens charakteryzowania własności absorpcyjnych drobin co molowy współczynnik absorpcji  $\epsilon$ , to wzory /10/ i /14/ są identyczne.

5. Związek między współczynnikami absorpcji a siłą oscylatora

Zagadnienie prawdopodobieństw przejść można również rozważyć na podstawie współczynników Einsteina. Jeśli przez  $B_{12}$  oznaczymy współczynnik absorpcji indukowanej przez padające na drobinę pole fali elektromagnetycznej,  $B_{21}$  - współczynnik indukowanej emisji przez to pole, a  $A_{21}$  - współczynnik emisji spontanicznej /rys.3/,



Źródło: Bibliografia poz. [2].

Rys. 3. Schemat współczynników Einsteina

to związki między tymi współczynnikami a momentem przejścia  $R_{12}$  będą następujące:

$$B_{12} = E_{21} ; A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^2} B_{12} ; B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} | R_{12} |^2 /15/$$

Gdzie: degeneracje stanu  $E_1$  i  $E_2$  pominięto, zakładając  $g_1 = g_2 = 1$ . Współczynnik  $B_{12}$  możemy otrzymać z danych doświadczalnych, gdyż

$$B_{12} = \frac{2.3 \cdot c^2}{h \nu^3 N} \int \epsilon d\nu /16/$$

gdzie:  $\bar{\nu}$  - liczba falowa, N - liczba Avogadro,  $\epsilon$  - molowy współczynnik absorpcji.

Całkowania dokonuje się po konturze linii absorpcyjnej. Intensywność przejścia  $\bar{\nu}$  jak już było zaznaczone wcześniej, wiąże się z siłą oscylatora absorpcji  $f$ , który da się wyrazić jako:

$$f = \frac{m_e h c^2 \bar{\nu}}{\pi e^2} B_{12} /17/$$

skąd po wykorzystaniu /16/ otrzymamy:

$$f = \frac{2.3 \cdot m_e \cdot c^2}{\pi N} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu = 4.315 \cdot 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu /18/$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{10^{-8} m}$$

gdzie:  $m_e$ ,  $e$  - oznaczają masę i ładunek elektronu,  $\nu_1, \nu_2$  - liczby falowe będące początkiem i końcem konturu pasma, po którym następuje całkowanie.

Jakkolwiek spektroskopistów interesuje intensywność całkowita danego pasma, wyrażona poprzez siłę oscylatora  $f$ , to jednak w wielu przypadkach wygodniej jest operować tylko współczynnikami molowym absorpcji w maksimum  $\epsilon_{max}$ , gdyż istnieje dobra korelacja między  $\epsilon_{max}$  a  $f$ . W przypadku symetrycznych i dostatecznie wąskich pasm można /18/ zastąpić zależnością:

$$f = 4.3 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{max} \cdot \Delta \bar{\nu} /19/$$

gdzie:  $\Delta \bar{\nu}$  jest szerokością połówkową pasma.

Dla tych Gaussowskich pasm  $\epsilon_{max}$  jest rzędu  $10^5$  dla  $f = 1$ ,  $10^4$  dla  $f = 0,1$  itd.

## 6. Widmo absorpcyjne i jego cechy charakterystyczne

Mało jest przypadków, by pasmo absorpcyjne jakiego przejścia elektronowego było wąskie i symetryczne. Nie mamy bowiem w rozważeniach do czynienia z przejściami czysto elektronowymi, ale z przejściami elektronowo-oscylacyjnymi, tzn. z szeregiem poziomów oscylacyjnych na tle przejścia elektronowego tzw. 0-0 /liczby kwantowe oscylacyjne stanu początkowego i końcowego "0"/, co przy wspomnianym już rozmywającym udziale oddziaływań międzymolekularnych daje ciągię pasma z charakterystycznymi maksimumami i minimumami rozciągniętymi w obszarze dużego zakresu długości fali /czy częstotści/. To co nazywamy widmem absorpcyjnym drobinny otrzykuje się przez wykresienie, tzw. krzywych spektrofotometrycznych, które obrazują zwykle zmianę wartości współczynnika absorpcji w zależności od długości fali. Cechą charakterystyczną takiego widma są położenia jego maksimumów i minimumów, ich wzajemne odległości od siebie oraz intensywności tych ekstremów. Ponieważ wartość molowego współczynnika absorpcji  $\epsilon$  dla każdej długości fali określona jest przez prawdopodobieństwo przejścia elektronowo-oscylacyjnego, stąd też maksimum pasma związane jest z największym prawdopodobieństwem przejścia. Dla maksimum absorpcji można po- dać wyrażenie:

$$\epsilon_{\max} = k \cdot P \cdot a$$

/20/

Gdzie:  $k$  - stała rzędu  $10^{20}$ ,  $P$  - prawdopodobieństwo przejścia,

" $a$ " - przekrój czynny drobinny w  $\text{cm}^2$  związany z jej rozmiarami.

Ponieważ " $a$ " jest rzędu  $10^{-15}$   $\text{cm}^2$ , a  $P$  zawiera się między  $10^{-4}$  i 1, to dla przejścia całkowicie dozwolonego /gdzie  $P = 1$ / powinniśmy otrzymywać wartości  $\epsilon_{\max}$  rzędu  $10^5$ . Rzeczywiście największe współczynniki absorpcji są tego rzędu. Dla przejść wzbro-nionych  $P = 0,01$  i mniej, stąd też  $\epsilon_{\max}$  jest dla tych przejść co najwyżej rzędu  $10^3$ .

Uważa się, że pasma, dla których  $\epsilon_{\max} < 10^3$  są pasmami o słabej intensywności, natomiast te, dla których  $\epsilon_{\max} = 10^4 - 10^5$  są o dużej intensywności. Tak więc typy przejść elektronowych różnią się znacznie molowymi współczynnikami absorpcji. Mamy więc dla całkowicie dozwolonych singletowych przejść typu  $\Pi - \Pi^*$  na ogół intensywne pasma rzędu  $\epsilon_{\max} = 10^5$  i słabe pasma rzędu  $\epsilon_{\max} = 10^3$  dla przejść mniej dozwolonych typu  $n - \Pi^*$ . W rzeczywistości pasma  $\Pi - \Pi^*$  mają  $\epsilon_{\max}$  zawarte między  $10^5$  a  $10^3$ , natomiast pasma  $n - \Pi^*$  mają  $\epsilon_{\max}$  od  $10^1$  do  $10^3$ , czyli ich molowe współczynniki zawarte są w dość szerokim zakresie wartości, odbiegającym od wartości maksymalnych charakterystycznych dla danego typu przejścia. Dzieje się tak dlatego, że na prawdopodobieństwo  $P$  wpływają czynniki pochodzące od symetrii i małego orbitali, które są inne dla każdego konkretnego układu. Z tego powodu na przykład zmniejszy się intensywność absorpcji sprzężonych układów  $\Pi$  elektronowych, jeśli układ przestanie być płaski. Dlatego też możemy rozważać zawsze tylko konkretny układ, przy czym przez układ rozumiemy luminofor plus rozpuszczalnik. Ten ostatni na zmianę oddziaływał międzymolekularnych wpływać może znacznie na zmianę  $\epsilon_{\max}$ , jednakże na ogół powierzenia pod krzywą pasma absorpcyjnego pozostaje taka sama. Stąd też często istotna jest znajomość integralnej absorpcji /integralnej intensywności/ wyrażonej przez  $f$  /wzór 18/, gdyż ona jest miarą wartości promieniowania zasorbowanego.

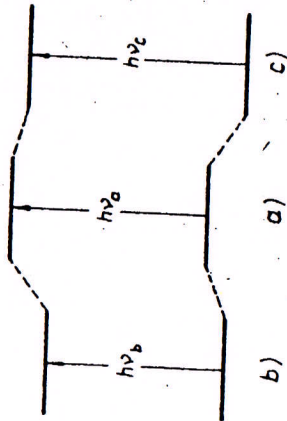
## 7. Wpływ rozpuszczalnika na widma absorpcji

### 7.1. Uwagi ogólne

Jeśli porównamy widmo absorpcyjne drobinny w fazie gazowej w stosunku do jego widma w fazie ciekłej, to zauważamy zmiany zarówno w jego kształcie, jak i intensywności pasm. Podobne różnice zaobserwujemy także przy zamianie rozpuszczalnika. Dzieje się tak dlatego, że oddziaływanie międzymolekularne różnego typu wywierają wpływ na rozkład gęstości elektronowej elektronów zewnętrznych odpowiedzialnych za przejścia elektronowe absorpcyjne i emisyjne. Znaczący to, że poziomy podstawowe i wzbudzone drobinny w roztworze są zmienione względem poziomów w fazie gazowej o wartość zależną od wielkości czynnika zaburzącego. Czynnikiem ten wpływa zresztą

nie tylko na zmianę położenia maksimum w widmie absorpcyjnym, co jest związane z przesunięciem poziomów energetycznych w drobinie, ale także na intensywność pasma, czyli na prawdopodobieństwo przejścia. Skoro istnieją w roztworze różnorodne oddziaływania, a tak jest najczęściej, to zawsze mierzymy efekt sumaryczny tych zaburzeń, gdyż rozdzielenie wkładu pochodzącego od poszczególnych oddziaływań jest na ogół trudne, jeśli nie wręcz niemożliwe. Tylko wtedy, gdy jedno z tych oddziaływań przeważa zdecydowanie nad wszystkimi pozostałymi, możemy zamierzając wpłynąć na te ostatnie, mówić o efekcie "czystym" jednoprzyczynowym.

Gdy chodzi o przesunięcie poziomów energetycznych /względem tych w fazie gazowej pod niewielkim ciśnieniem/, to poziom podstawowy obniża się zawsze o wartość zwaną energią solwatacji, poziom wzbudzony zaś może być bądź obniżony, co zachodzi najczęściej, bądź też podwyższony o wartość zwaną energią stabilizacji bądź destabilizacji. To jednakże, w jakim kierunku przesunie się maksimum pasma absorpcyjnego, czy w kierunku fal dłuższych czy krótszych, zależy od tego, który z poziomów jest stabilizowany bardziej: wzbudzony czy podstawowy. Jeżeli sytuację rozważamy szerszo, to otrzymamy trzy przypadki wyodrębnione na rysunku.



Rys. 4. Schemat przesunięć poziomów energetycznych drobin względem jej poziomów energetycznych w fazie gazowej /a/, w kierunku batochromowym /b/ i hypsochromowym /c/

Rzeczywista sytuacja może być jeszcze bardziej skomplikowana, gdyż poza wymienionymi tu poziomami energetycznymi, będącymi tzw. poziomami zrównoważonymi, rozważać jeszcze by trzeba poziomy nierównoważone, zwane poziomami Francka-Condona.

Drobina luminoforu w roztworze znajduje się w równowadze termodynamicznej z drobinami otoczki solwatacyjnej rozpuszczalnika, stosownie do temperatury i istniejącego układu binarnego drobin roztworu. Znacząco to także, że istnieje odpowiednia konfiguracja /dynamiczna/ drobin luminoforu i otoczki solwatacyjnej. W czasie aktu absorpcji trwającego około  $10^{-16}$  s następuje raptowna zmiana gęstości elektronowej pociągająca za sobą i inne zmiany /np. momentu dipolowego, geometrii, i rozmiarów drobin/, tak że w stanie końcowym /wzbudzonym/ przestaje być ona w konfiguracji równowagowej z najbliższym otoczeniem, gdyż otoczka solwatacyjna nie zdążyła się przeorientować. Ten przejściowy stan nazywamy własnie stanem Francka-Condona i jego energia może być wyższa od energii stanu wzbudzonego w fazie gazowej. W czasie stosunkowo krótkim rzędu  $10^{-10}$  -  $10^{-13}$  s drobinę zdążą się przeorientować i emitują promieniowania na ogół następujące ze stanu zrównoważonego, gdyż czasy życia pierwszych stanów wzbudzonych są wystarczająco długie, wynoszą bowiem około  $10^{-8}$  s.

Kwestia systematykcji oddziaływań wymaga wyróżnienia dwóch oddzielnych grup: oddziaływań uniwersalnych i specyficznych. Oddziaływania uniwersalne mają charakter fizyczny i zawsze występują, natomiast specyficzne mają charakter chemiczny, wykazują przestżeńne ukierunkowanie i mogą nie istnieć w konkretnym układzie, jakkolwiek występują one dość często.

## 7.2. Oddziaływania uniwersalne

Oddziaływania uniwersalne są pochodzenia elektrycznego, gdyż zachodzą pomiędzy drobinami elektrycznie naładowanymi. Ten istniejący ładunek dwójki znaku sprawia, że drobinę mogą posiadać różny od zera moment dipolowy  $\vec{M}$  i wówczas drobinę taką nazywamy polarną, a jeśli stanowią one rozpuszczalnik - rozpuszczalnikiem polarnym.

W przypadku, gdy środek ciężkości ładunków dodatnich pokrywa się ze środkiem ciężkości ładunków ujemnych, wówczas cechy elektryczne charakteryzowane są przez wielkość zwaną polaryzowalnością  $\alpha$ , będącą miarą możliwości zmian przemieszczenia ładunku w drobinie



lub mieszaniny /luminofor-drobina rozpuszczalnika/.

W przypadkach wewnątrzdrobinowych przesunięcia nie zależą od stężenia luminoforu, natomiast zależą dla wiązań międzdrobinowych

Jeżeli istnieje jednocześnie oddziaływanie uniwersalne i specyficzne, to te ostatnie zwykle przeważają zdecydowanie i one decydują o charakterze przesunięcia.

## II. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z POMIAREM I OPRACOWANIEM WIDM

### 1. Terminologia

W spektrofotometrii absorpcyjnej istnieje duża różnorodność terminologii, stąd też celowe wydaje się podanie w tym miejscu oznaczeń i definicji, które w tym skrypcie będą umownie przyjęte. I tak przez absorbancję  $A$  oznaczają będziemy wyrażenie:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad /26/$$

gdzie:  $\epsilon$  - molowy współczynnik absorpcji w litrach na mol na cm,  $c$  - stężenie w molach na liter,  $l$  - długość w cm,  $I_0$  - natężenie światła padającego,  $I$  - natężenie światła przechodzącego.

Gęstość optyczną  $D$  zdefiniujemy jako:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon' c l \quad /27/$$

gdzie:  $\epsilon'$  - dziesiętny molowy współczynnik absorpcji lub molowy współczynnik ekstynkcji, który związany jest z molowym współczynnikiem absorpcji zależnością:

$$\epsilon' = 0,4343 \epsilon \quad \text{lub} \quad \epsilon = 2,303 \cdot \epsilon' \quad /28/$$

natomiast

$$D = 0,4343A \quad \text{lub} \quad A = 2,303D = 2,303 cl \cdot \epsilon' \quad /29/$$

Wielkość określona  $r$ -niem /27/ nazywa się często także ekstynkcją  $E$ , tak więc będziemy używać tych terminów zamiennie  $E \equiv D$ . W dalszej części skryptu przy używaniu "E" przymiotnik "dziesiętny" w celach skrótowych będzie opuszczany, jednakże nie scharżarza to możliwości pomyłki, gdyż łatwo spojrzec, czy mamy do czynienia z równaniem, w którym użyto gęstości optycznej  $D$ , czy też absorbancji  $A$ . Zresztą współczynniki te różnią się tylko o czynnik stały.

## 2. Krzywe spektrofotometryczne

Widmo absorpcyjne danego związku otrzymujemy poprzez uzyskanie tzw. krzywych spektrofotometrycznych będących wykresami zależności wielkości związanej z ilością zaabsorbowanej energii światła od długości fali, odczytanych na osi rzędnych, do wartości tejże energii odczytanych na osi odciętych. Krzywe te realizowane są na różne sposoby. Na osi rzędnych odkładane bywają: absorbancja  $A$ , gęstość optyczna  $D$ , transmitancja  $T$ , współczynniki absorpcji  $E$  lub ekstynkcji  $E'$  oraz ich logarytmy dziesiętne, a na osi odciętych długość fali zaabsorbowanej  $\lambda$ , częstości  $\nu$ , liczby falowej  $\sigma$  lub wprost wartości energii. Do najczęstszych przedstawię krzywych spektrofotometrycznych należy wykres zależności molowego współczynnika absorpcji  $E$  lub gęstości optycznej  $D$  od długości absorbowanej fali lub też liczby falowej  $\sigma$ . Wykres poszczególńych wielkości charakteryzujących absorpcję od liczby falowej ma tę dogodność, że na osi odciętych odkładamy parametr liniowo związany z jednostkami energii.

W badaniach luminescencyjnych /jak zresztą i innych analitycznych pracach/ często niezbędne jest uzyskiwanie nie jednej krzywej spektrofotometrycznej lecz całej ich rodziny, której poszczególne krzywe otrzymywane są w zależności od zmieniającego się jakiegoś parametru charakteryzującego bądź drobinę, bądź też środowisko, np. stężenie luminoforu  $c$ , czy też pH środowiska wodnego. Rodzina takich krzywych pozwala na uzyskanie informacji dotyczących występowania różnych procesów związanych z zachodzącymi zmianami w widmach. Rodzina krzywych spektrofotometrycznych może wykazywać pewne zwykłe punkty charakterystyczne w widmie, którymi są maksimum i minimum, jeszcze dodatkową cechę, a mianowicie wspólny punkt przecięcia krzywych, tzw. punkt izobestyczny, który zostanie omówiony nieco dalej.

## 3. Metoda pomiaru widm absorpcyjnych

### 3.1. Zasada pomiaru

Zasada pomiaru absorpcji oparta jest na określeniu stosunku strumienia /natężenia/ światła, które po przejściu przez próbkę dostaje się do detektora promieniowania, względem strumienia /natężenia/ światła, które przeszło przez odnośnik. Odnośnikiem jest kuweta wypełniona czystym rozpuszczalnikiem, dzięki czemu są kompensowane efekty rozproszeniowe i odbiciowe.

### 3.2. Przyrządy

Przyrządy pomiarowe służące do tego celu nazywane są spektrofotometrami. Każdy układ pomiarowy składa się ze źródła światła ciągłego, monochromatora, pomieszczenia na próbkę, detektora promieniowania i układu rejestrującego. Zasada działania takiego układu jest następująca: światło emitowane przez źródło pada poprzez układ soczewek na szczelinę monochromatora, gdzie zostaje wydzielona badana długość fali. Następnie pada ono na badaną próbkę, względnie odnośnik i ogniskowane jest na detektorze. W detektorze sygnał świetlny zamieniany jest na elektryczny, który w innych urządzeniach podlega dalszej obróbce prowadzącej do odczytu na odpowiednim przyrządzie pomiarowym wielkości mierzonej.

Istotnym elementem tej aparatury jest monochromator, gdyż prawa absorpcji spełniane są dla promieniowania monochromatycznego, oraz detektory, gdyż od ich czułości zależy dokładność pomiaru. Monochromatory mogą być siatkowe lub pryzmatyczne, natomiast współcześnie stosowane detektory są to prawie wyłącznie detektory fotoelektryczne /fotokomórki i fotopowielacze/.

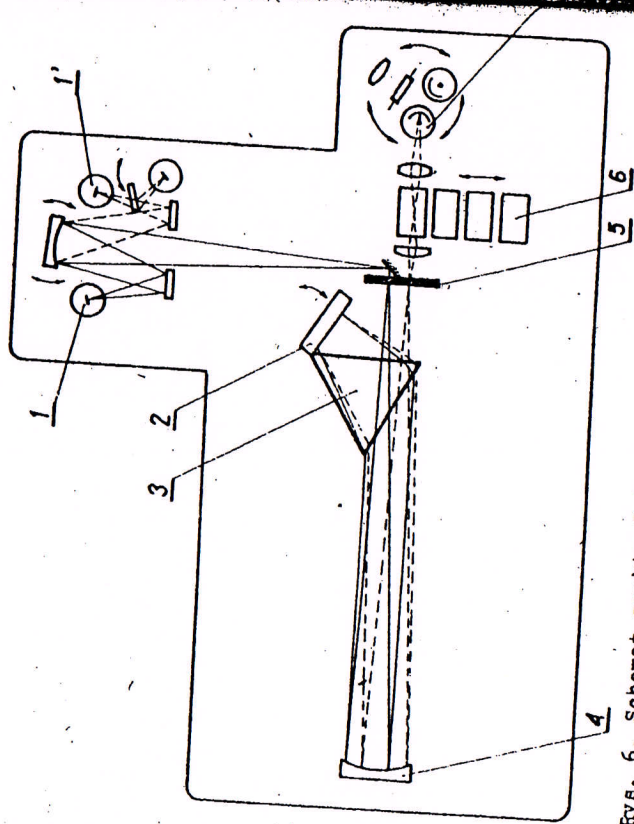
Spektrofotometry dzieliny na dwie klasy przyrządów: jednowiązkowe i dwuwiązkowe. W przyrządach jednowiązkowych wiązka światła przechodzi kolejno naprzemiennie raz przez kuwetę z roztworem badawczym, raz przez odnośnik /ruchome pomieszczenie z kuwetami/, a urządzenie wskazujące na wynik pomiaru jest galvanometrem pracującym w kompensacyjnym układzie zerowym. Odczyt absorpcji wyskalowany jest wprost w wartościach gęstości optycznej  $D$  i dokonuje się go punktowno dla każdej długości fali oddzielnie. W przyrządzie dwu-

wiązkowym wiązka światła pochodząca ze źródła promieniowania dzielona jest na dwie wiązki przechodzące przez umieszczone w pozycji stałej kuwety próbki i odnośnika, a obie wiązki naprzemiennie kierowane są na detektor sprzężony z urządzeniem samopiszącym. Układ elektroniczny wraz z detektorem, pracującym najczęściej na zasadzie kompensacji elektrycznej, jest tak skonstruowany, że reaguje on dostatecznie szybko na bodziec optyczny, tak że rejestrowane widmo nie ulega zniekształceniu na skutek bezwładności.

Optyka spektrofotometrów używanych w ultrafiolecie musi być kwarcowa, a w zakresie widzialnym może być szklana.

Na krajowym rynku najczęściej dostępnymi spektrofotometrami są przyrządy firmy Zeiss - jedno- i dwuwiaźkowe. Celowe więc wydaje się omówienie krótko sposobu dokonywania pomiarów na tej aparaturze.

Spektrofotometr VSU-2P jest nierejestrującym jednowiaźkowym przyrządem o ręcznej regulacji napięcia kompensacji ze wskaźnikiem zerowym /rys. 6/. Źródłem światła ciągłego dla zakresu widzialnego

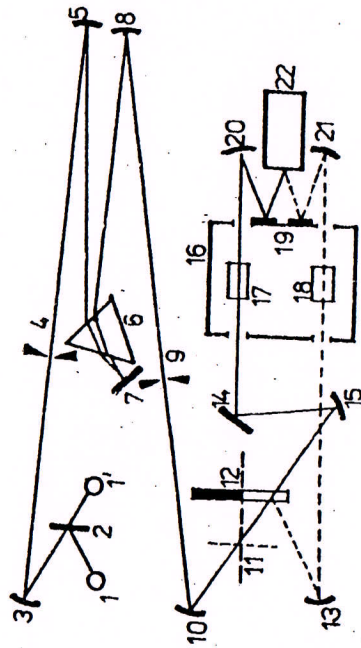


Rys. 6. Schemat spektrofotometru dwuwiaźkowego Zeiss. typ UV-VIS /oznaczenia w tekście/

jest tu lampa żarowa (1), a dla obszaru UV lampa deuterowa (2). Bieg promienia świetlnego jest następujący: poprzez szczelinę wejściową (5) światło pada na zwierciadło wklęsłe (4), które odzwierca w nieskończoności leżącą w jej ognisku szczelinę, tak że odbite od niej światło pada na pryzmat (3), jako wiązka równoległa. Po pierwszym spektralnym rozszczepieniu wiązka światła odbija się od zwierciadła płaskiego (2) i po raz drugi przechodzi przez pryzmat (3), aby po powrotnym odbiciu się od zwierciadła wklęsłego (4) trafić na szczelinę wyjściową (5), a następnie poprzez kuwetę (6) do detektora (7). Detektorem są tu dwie fotokomórki próżniowe /na różne zakresy widmowe/ z dużym oporem R w obwodzie. Fotoprąd daje na oporze spadek napięcia mierzonego na elektrometrze strunowym. Spadek ten może być kompensowany za pomocą źródła zewnętrznego /regulacja ręczna/. W celu zmierzenia absorpcji należy dokonać trzykrotnej kompensacji: a/ ciemnego prądu przy zamkniętej szczelinie, b/ wartości napięcia sygnału, gdy światło przechodzi przez odnośnik, c/ wartości napięcia sygnału, gdy światło przechodzi przez absorbent. Wartość gęstości optycznej D odczytujemy bezpośrednio z wyskalowanego układu kompensacyjnego.

Przy dokonywaniu pomiarów tym przyrządem należy pamiętać o stałości napięcia źródła prądu i stanie suszek w aparaturze. Zawilgotniony przyrząd może całkowicie uniemożliwić pomiar.

Dwuwiaźkowym przyrządem firmy Zeiss jest Specord UV-VIS /rys.7/.



Rys. 7. Schemat spektrofotometru dwuwiaźkowego Zeiss. typ UV-VIS /oznaczenia w tekście/

Jest on wyposażony w dwa źródła światła ciągłego: dla zakresu widzialnego lampa żarowa (1), a dla ultrafioletu lampa deuterowa (1'). Wymiana lamp na poszczególne zakresy widma odbywa się automatycznie poprzez przestawienie lustra płaskiego (2). Promień świetlny po odbiciu od zwierciadła wklęsłego (3) pada na szczelinę wejściową (4), skąd po odbiciu od zwierciadła wklęsłego (5) pada na przyzmat (6). Zwierciadło (5) odzworowuje leżącą w jego ognisku szczylinę (4) w nieskończoności tak, że na przyzmat (6) pada równoległa wiązka, która po odbiciu od ruchomego zwierciadła płaskiego (7) powtórnie przechodzi przez przyzmat /drugi rozszczepienie/. Dalej po odbiciu od zwierciadła wklęsłego (8), które równoległą monochromatyczną wiązkę ogniskuje na szczelinie wyjściowej (9), wiązka świetlna po odbiciu od zwierciadła (10) pada na tarczę modulatora (11), przekształcającego światło stałe na zmienne o częstotliwości 400 Hz, by wreszcie to ostatnie mogło padać na obrotowe zwierciadło (12), które dzieli wiązkę z częstotliwością 25 Hz na dwie: jedną po odbiciu od zwierciadła (13) pada na kuletę pomiarową (18), a druga po odbiciu od (14) pada na odnośnik (17). Obie wiązki po odbiciu od (1) przemieniają na fotopowielacz (22). Z fotopowielacza sygnał przechodzi do układu elektronicznego, w którym wzmocnienie sygnału porównawczego /z odnośnika/ utrzymywane jest na stałym poziomie, tak że wielkość sygnału pomiarowego zależąca od absorpcji próbki może być wyrażona automatycznie przez pisak na specjalnym papierze rejestracyjnym.

#### 4. Warunki pomiaru

Nawet dobrej klasy spektrofotometr może dawać niesadawiające wyniki, o ile nie spełnimy pewnych warunków niezbędnych dla dokonania pomiarów poprawnie. Wymienimy tu najważniejsze z nich.

##### 4.1. Błąd pomiaru

Wychodząc z prawa Lamberta-Beera otrzymujemy na molowy współczynnik absorpcji wyrażenie:

$$\epsilon = -\frac{1}{c} \ln \frac{I}{I_0} \quad A$$

/30/

z którego wynika, że  $\epsilon$  jest funkcją trzech zmiennych: stężenia  $c$ , grubości kulety  $l$  i  $\ln \frac{I}{I_0}$  /czyli właściwie absorpcji, gdyż  $-\ln \frac{I}{I_0} = A$ ./

Jeżeli założymy, że grubość kulety jest stała, a błąd związany z pomiarem stężenia jest tak mały, że do zaniedbania, to  $\epsilon$  możemy traktować jako funkcję jednej zmiennej. Wówczas różniczkę zupełną funkcji /30/ można zapisać jako:

$$d\epsilon = -\frac{1}{cI} d(\ln \frac{I}{I_0}) \quad /31/$$

$$d\epsilon = -\frac{1}{cI} d \left( \frac{I - I_0}{I_0} \right) \quad /32/$$

Stąd korzystając z /30/ mamy:

$$\frac{d\epsilon}{\epsilon} = \frac{d \left( \frac{I - I_0}{I_0} \right)}{\frac{I - I_0}{I_0} \cdot \ln \frac{I}{I_0}} \quad /33/$$

Przejdźmy teraz do przyrostów skończonych i napiszmy zależność:

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = f \left( \frac{I - I_0}{I_0} \right) \quad /34/$$

Warunkiem istnienia ekstremum tej funkcji jest zerowanie się jej pierwszej pochodnej:

$$\frac{d \left( \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} \right)}{d \left( \frac{I - I_0}{I_0} \right)} = -\Delta \left( \frac{I - I_0}{I_0} \right) \cdot \frac{\left[ \ln \frac{I - I_0}{I_0} + 1 \right]^2}{\left[ \frac{I - I_0}{I_0} \cdot \ln \frac{I - I_0}{I_0} \right]^2} = 0 \quad /35/$$

staąd:

$$\ln \frac{I}{I_0} + 1 = 0 \quad \text{czyli} \quad \ln \frac{I_0}{I} = 1$$

Warunek ten jest spełniony, gdy  $I_0/I = e$ , co oznacza, że najmniejszym błędem obarczone są wyniki, dla których gęstość optyczna

$$D = \log \frac{I_0}{I} = 0,4343$$

Błąd pomiaru dość szybko rośnie wraz z odcyleniem od tej wartości. Wobec tego należałoby tak dobrać grubość kuwet przy danym stężeniu, aby otrzymać wartość  $0,37$  w pomiarze. Jest to praktycznie niemożliwe chociażby ze względu na dużą zmienność  $D$  w funkcji długości fali absorbowanej. Dlatego też grubość kuwety dobiera się tak, aby  $D_{\max} / \lambda$  przypadała gdzieś w środku przedziału  $0,3 - 0,7$ , a uzyskane gęstości optyczne dla innych długości fali na lewo i prawo od  $\lambda_{\max}$  uważamy za rozsądne tak daleko jak długo wartości  $D$  zawarte są w tym przedziale. Znacząco, jeśli na skrzydłach pasma absorpcyjnego błędy pomiaru bywają duże.

#### 4.2. Rozpuszczalniki

Jak już wspomniano, dobór rozpuszczalnika jest istotny z tego względu, że w przypadku wykazywania przez niego absorpcji w obszarze, w którym badamy luminofor, ze względu na jego stężenie przekraczające wiele razy stężenie luminoforu, pomiar absorpcji praktycznie nie jest niemożliwy lub obarczony takim błędem, że wyniki przestałyby być wiarygodne. Dlatego zawsze poszukuje się rozpuszczalników, które absorbują daleko od badanej substancji. Rodamy tu wobec tego wpływ rozpuszczalników na gęstość optyczną, uszeregowanych według wznoszących długości fali ich długofalowego krańca absorpcji, czyli od rozpuszczalników stosowanych w szerszym zakresie widma do coraz węższego zakresu. Długości fali podane są w nim z pewnym przybliżeniem.

- 210 - acetonitryl, butanol, cykloheksan, etanol, metanol, woda
- 250 - chloroform, czterochlorek węgla, gliceryna
- 280 - benzen, dwumetyloformamid, kwas octowy, toluen
- 330 - aceton, dwusiarczek węgla

Należy pamiętać, że część z tych rozpuszczalników ulega procesowi starzenia i stają się one mniej przezroczyste, a ich absorpcja przesunęła się w kierunku dłuższych fal, stąd też należy do badań używać rozpuszczalników świeżych. Duże znaczenie ma również stopień czystości rozpuszczalnika: im czystszy jest rozpuszczalnik, tym bardziej zachowuje własności podane wyżej. Dla naszych celów badań luminescencyjnych/ należy użyć jeszcze jedną uwagę: woda, która jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem i wydawałoby się, że jej obecność w niewielkich ilościach w innych rozpuszczalnikach jest optycznie obojętna, wpływa chemicznie /najczęściej przez molekularne lub reakcje protolityczne/ na drobiny luminoforu w związku z tym możemy uzyskiwać efekty nieprzewidziane, stąd też należy wodę starannie z rozpuszczalników usuwać. Do wszystkich rozpuszczalników stosuje się zasadę, że nie powinny one zmieniać drobiny badanej /brak oddziaływań/, chyba że właśnie o badaniu oddziaływań z rozpuszczalnikiem chodzi.

#### 3. Przygotowanie próbek

Próbki luminoforów o żądanym stężeniu otrzymuje się najczęściej przez rozpuszczenie odważki, a następnie w drodze dalszego rozcieńczenia tego roztworu. Należy dobrze sprawdzić, czy w roztworze o określonym luminofor rozpuścił się całkowicie, przy czym zwykła szklana obserwacja może być niewystarczająca i wymagana jest obserwacja pod mikroskopem, by stwierdzić, czy nie ma, nie rozpuszczonych pojedynczych kryształków. Te zanieczyszczenia są najczęstszymi źródłami poważnych błędów w oznaczaniu stężenia. Do innych, które prowadzą do niepowtarzalnych wyników, należy przygotowanie zbyt małej ilości roztworu do badań i dorabianie próbek z użyciem rozpuszczalnika innej serii /innej butelki/, lub też zlewanie z roztworem do butelki części roztworu poddanego naswietlaniu i odparowaniu w procesie pomiaru /roztwór raz użyty powinno się wylać lub przechowywać w innym naczyniu/. Należy również pamiętać, że próbki muszą być przechowywane w odpowiednich warunkach - mogą one zmieniać swoje własności tak pod wpływem światła, jak też wilgoci, odparowania czy temperatury. Stąd też, o ile nie bada się właśnie

procesów zależnych od czasu i zachodzących pod jego wpływem zmiany należy możliwie w krótkim czasie dokonać pomiarów a następnie próbki wylać, ewentualnie w celu powtórzenia doświadczeń zdecydować się raczej na przygotowanie nowej serii, niż korzystać z przecho- wywanej starej serii roztworów.

#### 4.4. Sprawdzenie spełnienia praw Beera i addytywności

Niezwykle istotnym zagadnieniem w badaniach układów luminescujących jest sprawdzenie, czy spełnione jest prawo Beera-Waltera dla układów jednoskładnikowych, a prawo addytywności dla układów dwuskładnikowych. Jest to ważne z tego względu, iż badając różne pro- cesy w roztworach jednoskładnikowych w funkcji stężenia luminofo- ru musimy być pewni, że mamy do czynienia tylko z jednym obiektem badanym, np. drobinami monomeru, a nie mieszaniną monomerów i po- limerów - chyba że chodzi o badanie procesów związanych właśnie z polimeryzacją drobin. Sprawdzenie odstępstwa od prawa Beera-Waltera dokonuje się poprzez sprawdzenie liniowości absorbancji A lub f tyci optycznej D w zależności od stężenia c lumino- foru, czyli spełnienia równania:

$$\frac{D_1}{c_1} = \frac{D_2}{c_2} = \dots = \text{const} \quad /38/$$

Ponieważ odczytanie od prawa Beera-Waltera spowodowane może być nie tylko rzeczywistymi wpływami chemicznymi, ale również przychy- nami instrumentalnymi /np. zią monochromatyzacją wiązki/, pozornie wpływającymi na odstępstwo od tego prawa, należy jeszcze sprawdzić czy spełniona jest zależność:

$$\frac{I_1}{I_1} = \frac{I_2}{I_2} = \dots = \text{const} \quad /39/$$

Przy stałym stężeniu luminoforu c.

Dla układów dwuskładnikowych, z którymi słownie mamy do czynie- nia, często istotnym jest sprawdzenie, czy w wyniku zmian stężenia składników nie powstają kompleksy międzycząsteczkowe, skutkiem od- działowań chemicznych. Sprawdzamy tutaj, czy dla kilku stosunków stężeń obu składników spełniona jest zależność:

$$\frac{c_A^1}{c_B^1} = \frac{\epsilon_B - \epsilon^1}{\epsilon^1 - \epsilon_A} ; \dots ; \frac{c_A^3}{c_B^3} = \frac{\epsilon_B - \epsilon^3}{\epsilon^3 - \epsilon_A} ; \quad /40/$$

Gdzie:  $\epsilon^i$  - współczynnik absorpcji mieszaniny dla stężeń  $c_A^i$  i  $c_B^i$ .

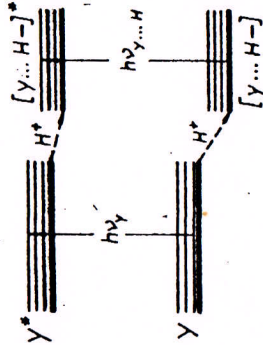
zawsze ku czerwieni, tak więc może ono wzmacniać lub osłabiać przesunięcie poprzednie.

Istnieje inna nomenklatura niż podana dotychczas na oznaczenie kierunku przesunięcia maksimum absorpcyjnego. I tak przesunięcie ku czerwieni nazywane bywa batochromowym, natomiast "niebieskie" - hipochromowym.

Zmiany natężenia pasm (czyli  $\epsilon_{\max}$ ) pod wpływem efektów rozpuszczalnikowych nazywane są hiperchromowymi, gdy intensywność absorpcji wzrasta, a hipochromowymi, gdy  $\epsilon_{\max}$  maleje. Chociaż efekty rozpuszczalnikowe są bardzo skomplikowane, trudne do przewidzenia, to jednak znaleziono już pewne reguły rządzące tymi przesunięciami. I tak stwierdzono, że wszystkie pasma  $n-\pi^*$  przesuwają się hipochromowo, także pasma  $n-\sigma^*$ , gdy przechodzimy od rozpuszczalnika mniej polarnego do bardziej polarnego, natomiast pasma  $\pi-\pi^*$  na ogół mają przesunięcie w kierunku odwrotnym, tj. batochromowym. Zjawisko to tłumaczy się tym, że niewiążący elektron  $n$  jest bardziej stabilizowany w stanie podstawowym, niż w stanie wzbudzonym przez rozpuszczalnik polarny i różnice te rosną wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Natomiast batochromowe przesunięcie pasm  $\pi-\pi^*$  tłumaczy się znacznym wzrostem momentu dipolowego drobinny luminoforu w stanie wzbudzonym.

### 7.3. Oddziaływania specyficzne

Oddziaływania specyficzne, chociaż głównie są tej samej natury co i uniwersalne, tzn. pochodzenia elektrycznego, mają zupełnie inny charakter. Są uzależnione od rodzaju występujących w drobinie atomów i wykazują silną zależność kierunkową uwarunkowaną położeniem w drobinie odpowiednich grup atomów lub atomu. Są one zawsze oddziaływaniami bliskiego zasięgu. Przykładem takich oddziaływań jest tzw. wiązanie wodorowe. Powstaje ono w wyniku obecności mostka wodorowego łączącego dwa atomy elektryczne na skutek oddziaływań głównie elektrostatycznych między biegunem dodatnim X - H jednej drobinny a atomem elektrycznym Y drugiej drobinny, powodując zarówno przesunięcie wodoru /tzn. osłabienie wiązania X - H/, jak i związanie atomu Y /rys. 5/. Wybitną elektroujemność przyczyniającą się do tworzenia mostka wodorowego mają atomy: tlenu, azotu, fluoru i siarki. Można powiedzieć, że wiązanie wodorowe jest szczególnym przypadkiem wiązania dipolowego, jakkolwiek podane tu wyjaśnienie ma charakter jedynie opisowy, uproszczony, odbiegający od



Rys. 5. Wpływ wiązania wodorowego na przesunięcia poziomów energetycznych stanu podstawowego i wzbudzonego drobinny Y /obraz sytuacji najczęściej występującej/

stanu zeawanowania naszej wiedzy w tym przedmiocie, chociaż trzeba tu dodać, że stan teorii wiązania H jest nadal niezadowolający.

Spektroskopowo istnienie wiązania H objawia się dalszym przesunięciem hipochromowym /rys. 5/ maksimów absorpcyjnych względem wiałm otrzymanych w roztworach nieaktywnych wodorowo. Dzieje się tak dlatego, że wiązanie wodorowe znacznie bardziej obniża energię poziomu podstawowego aniżeli poziomu wzbudzonego. Tak jest dla wszystkich przejść typu  $n-\sigma^*$  i  $n-\pi^*$ . Bywa jednak czasami odwrotnie, a mianowicie część przejść typu  $\pi-\pi^*$  wykazuje przesunięcie batochromowe a to dlatego, że wiązanie wodorowe w stanie wzbudzonym ulega wzmocnieniu w porównaniu ze stanem podstawowym, co prowadzi do silniejszego obniżenia energii stanu wzbudzonego.

Występują trzy zasadnicze typy wiązania wodorowego:

- 1/ międzydrobinowe, polegające na wiązaniu wielokrotnym i prowadzące do "steści" wodorowej,
- 2/ międzydrobinowe pomiędzy dwiema drobinami, prowadzące do tworzenia dimeru wodorowego,
- 3/ wewnątrzdrobinowe.

W dwóch pierwszych typach wiązań uczestniczyć mogą zarówno drobinny rozpuszczalnika jak i drobinny rozpuszczony, stąd np. powstające dimery mogą mieć charakter jednolity /luminofor-luminofor/

pod wpływem pola zewnętrznego. Takie drobinny i rozpuszczalnik nazywamy niepolarnymi, gdyż ich trwałe moment dipolowy równa się zeru, a powstać jedynie może chwilowy moment indukowany  $\vec{M}_1$  proporcjonalny do polaryzowalności i natężenia indukującego pola elektrycznego  $\vec{E}$ .

W zależności od posiadanych cech elektrycznych drobin luminoforu i rozpuszczalnika, oddziaływania uniwersalne podzieliliś możemy na trzy różne typy oddziaływań:

- 1/ kulombowskie - zachodzące między drobinami posiadającymi trwałe momenty dipolowe. Energia takiego oddziaływania w pierwszym przybliżeniu jest proporcjonalna do iloczynu momentów dipolowych, a odwrotnie do szóstej potęgi średniej odległości między drobiną luminoforu a drobinami rozpuszczalnika, tj.:

$$E_{dd} \sim \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{\epsilon_0 R^6} \quad /21/$$

Gdzie:  $\epsilon_0$  - stała dielektryczna.

Oddziaływania wyższych multipoli. /dipol-kwadrupol, kwadrupol-kwadrupol/ jeszcze silniej zależą od odległości wzajemnej /jak  $R^{-8}$  lub  $R^{-10}$ / i stąd są często pomijane. Udział ich ze sobą na odległość równą sumie promieni tych drobin, co ma miejsce w cieczech;

- 2/ indukcyjne - zachodzące pomiędzy drobiną nie posiadającą trwałego momentu dipolowego a posiadającą. Energia takiego oddziaływania da się wyrazić w pierwszym przybliżeniu w postaci zależności:

$$E_{ind} \sim \frac{|\vec{M}|^2 \cdot \alpha}{\epsilon_0 R^6} \quad /22/$$

Gdzie:  $\alpha$  - polaryzowalność drobinny apolarnej.

Z tego typu oddziaływaniami mamy najczęściej do czynienia w układach: polarny luminofor plus niepolarny rozpuszczalnik, ale bywają i sytuacje odwrotne. Zaznaczyc tu nalezy, że w tego

rodzaju układach luminofor zwykle rozpuszcza się tylko bardzo słabo;

- 3/ dyspersyjne - zachodzące między drobinami bez trwałych momentów dipolowych w wyniku oddziaływań kwantowo-mechanicznych spowodowanych zmiennym chwilowym rozłożeniem ładunków w drabinie. Energia tego typu oddziaływania jest proporcjonalna do polaryzowalności drobin:

$$E_{dys} \sim \frac{\alpha_a \alpha_b}{\epsilon_0 R^6} \quad \text{lub} \quad E_{dys} \sim \frac{\alpha^2}{\epsilon_0 R^6} \quad /23/$$

Gdzie:  $\alpha_a, \alpha_b$  - polaryzowalność rozpuszczalnika i drobin luminoforu.

Oddziaływania te czasem bywają też nazywane londonowskimi. Zmiany spowodowane przez oddziaływania uniwersalne w położeniu

maksymów pasm absorpcyjnych względem tychże w fazie gazowej, czyli:

$$\Delta \nu_{abs} = \nu_{gaz} - \nu_{roz} \quad /24/$$

dadzą się prześledzić w sposób ciągły przez zmianę głównie stałej dielektrycznej /przenikalności dielektrycznej/  $\epsilon_0$  rozpuszczalnika. Jest wiele teorii, które tym przesunięciem zajmowały się, jednakże omówienie ich przekracza ramy tego skryptu. Możemy tu posłużyć się jedynie pewnymi wnioskami czy wynikami wypływającymi z tych teorii przy omawianiu ilościowego wpływu efektu rozpuszczalnikowego. Efekt sumaryczny wywołany nakładaniem się trzech wyżej wymienionych typów oddziaływań prowadzi do przesunięcia wypadkowego maksimów absorpcyjnych:

$$\Delta \nu_{abs} = \Delta \nu_{dd} + \Delta \nu_{ind} + \Delta \nu_{dys} \quad /25/$$

Przesunięcie  $\Delta \nu_{dd}$  i  $\Delta \nu_{ind}$  mogą być zarówno w kierunku ku czerwieni jak i ku niebieskiemu, zależnie od tego, czy w wyniku pochłonięcia kwantu moment dipolowy drobinny luminoforu zwiększy się czy też zmniejszy, wartość zaś tego przesunięcia zależy ponadto od wielkości momentów dipolowych lub polaryzowalności tak drobin luminoforu jak i rozpuszczalnika. Przesunięcie  $\Delta \nu_{dys}$  jest



# 1

## Wiadomości ogólne z metod spektroskopowych

### 1.1. Podstawowe wielkości metod spektroskopowych

W metodach spektroskopowych sygnał analityczny powstaje w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego lub korpuskularnego na badaną próbkę.

Promieniowanie elektromagnetyczne zachodzi wskutek okresowych zmian pola elektromagnetycznego rozchodzących się w przestrzeni ze skończoną prędkością i związanych z przenoszeniem energii. Promieniowanie korpuskularne jest złożone z cząstek o masie spoczynkowej większej od zera, np. promieniowanie  $\alpha$ ,  $\beta$ , neutronowe, protonowe, fragmentów rozszczepienia itp. [1.1]. Promieniowanie elektromagnetyczne składa się z fotonów, czyli kwantów promieniowania (kwantów energii). Fotony nie mają ładunku ani masy spoczynkowej. Charakterystyczną ich własnością jest energia

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

gdzie:  $E$  – energia fotonu wyrażona w jednostkach energii (zgodnie z układem SI w dżulach, poprzednio w ergach lub w kaloriach:  $1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg} = 0,2389 \text{ cal}$ );  $h$  – stała uniwersalna Plancka  $= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  ( $6,626 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ ,  $1,583 \cdot 10^{-34} \text{ cal} \cdot \text{s}$ );  $\nu$  – częstotliwość\* drgań promieniowania emitowanego lub absorbowanego, wyrażona w hercach (Hz).

\*) Terminy: częstotliwość i częstość są synonimami. W Zarządzeniu Głównego Urzędu Miar i w Polskich Normach stosuje się częstość [7.27], [7.28] i z tego względu termin ten jest preferowany w podręczniku.

Ze wzoru widać, że energia fotonu jest proporcjonalna do częstotliwości drgań; jest więc cechą charakterystyczną promieniowania. Promieniowanie elektromagnetyczne określa się także za pomocą długości fali

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.2)$$

gdzie  $c$  – prędkość światła; w próżni  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s.

Długość fali zgodnie z układem SI podaje się w podwielokrotnościach metra tak dobranych, aby wyrażały ją niezbyt duże liczby dodatnie.

Ze wzorów (1.1) i (1.2) wynika, że energia promieniowania jest odwrotnie proporcjonalna do długości fali

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.3)$$

Energię promieniowania wyraża się również w pewnych zakresach długości fal (podczterwieni) w zależności od liczby falowej. Liczba falowa

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.4)$$

określa liczbę fal promieniowania danej długości, która przypada na odciłek 1 cm [1.2], jest więc odwrotnością długości fali wyrażonej w cm.

Wymiarom liczby falowej jest  $\text{cm}^{-1}$  (centymetr do minus pierwszej), lecz nazwa tej jednostki – kaizer (K) – w układzie SI nie jest stosowana. Z zależności (1.4) wynika, że iloczyn długości fali i liczby falowej równa się 1. Można to zapisać wzorem

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) \lambda (\text{cm}) = 1 \quad (1.5)$$

Energię promieniowania w zależności od liczby falowej wyraża wzór

$$E = hc\bar{\nu} \quad (1.6)$$

Rozpiętość energii fotonów jest olbrzymia: od fal akustycznych ( $10^3$ – $10^5$  Hz) i radiowych ( $10^5$ – $10^{10}$  Hz) do promieniowania rentgenowskiego ( $10^{16}$ – $10^{19}$  Hz) i promieniowania  $\gamma$  ( $10^{19}$ – $10^{22}$  Hz).

W metodach spektroskopowych wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu częstotliwości  $10^6$ – $10^{19}$  Hz, tj. od częstotliwości podczerwieni do promieniowania rentgenowskiego włącznie. Zakres

częstotliwości większych niż  $10^{19}$  Hz należy do radiometrycznych metod analizy [1.3].

Omawiając energię promieniowania elektromagnetycznego, należy zwrócić uwagę na dualizm jego natury. Promieniowanie zachowuje się tak, jak gdyby miało naturę zarówno falową, jak i korpuskularną. Teoria falowa wyjaśnia zjawiska związane z jego rozchodzeniem się (dyfrakcja, interferencja, polaryzacja), teoria korpuskularna – zjawiska związane z emisją i pochłanianiem.

Na korpuskularny charakter promieniowania wskazuje efekt fotoelektryczny i efekt Comptona. Wyjaśnienie tego dualizmu podaje hipoteza francuskiego fizyka de Broglie'a. Według tej hipotezy ruch fotonów oraz takich cząstek elementarnych, jak elektrony, protony, neutrony w pewnych warunkach musi być opisany jako ruch korpuskuły, czyli cząstki o określonej masie, w innych natomiast – wyłącznie jako ruch fali. W związku z tym fotonowi w ruchu można przypisać określony pęd i masę, choć nie ma on masy spoczynkowej. Podstawę do tego daje teoria względności, która wskazuje na możliwość zmiany energii w masę i odwrotnie [1.4]. Masę fotonu równoważną jego energii ( $E = mc^2$ ) wyraża wzór

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1.7)$$

pęd fotonu o masie  $m$  i prędkości  $c$

$$p = mc = \frac{h\nu}{c^2}c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.8)$$

Fotonowi przypisuje się zatem falę, której długość może być wyrażona wzorem

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mc} \quad (1.9)$$

Otrzymuje się w ten sposób równanie de Broglie'a przedstawiające zależność między własnościami falowymi cząsteczki, charakteryzowanymi przez długość fali i własnościami korpuskularnymi związanymi z masą. W równaniu de Broglie'a są one odwrotnie proporcjonalne, tj. im większa masa, tym mniejsza jest sprężona z nią długość fali. Wielkościami charakteryzującymi promieniowanie elektromagnetyczne są: moc (strumień promieniowania), natężenie i gęstość strumienia. *Moc promieniowania*  $\Phi$

jest to ilość energii (liczba fotonów) emitowana w jednostce czasu, a jej jednostką jest wat (W).

*Natężeniem promieniowania*  $I$  nazywa się moc promieniowania emitowanego w określonym kierunku przypadającą na jednostkę kąta bryłowego  $\omega$ . Jednostką miary jest wat na steradian, W/sr.

*Gęstość strumienia fotonów* jest to iloczyn liczby fotonów w jednostce objętości (czyli gęstości fotonów) i ich średniej prędkości [1.1]. Rodzaj oddziaływania promieniowania na próbkę zależy tylko od energii, a nie zależy od gęstości fotonów (przykładami są efekt fotoelektryczny i reakcje fotochemiczne) [1.5]. Strumień promieniowania elektromagnetycznego może składać się z fotonów o jednakowych lub różnych energiach. W pierwszym przypadku jest to promieniowanie monochromatyczne, czyli o jednej charakterystycznej częstotliwości, a więc i długości fali, które można przedstawić na wykresie jako pionową linię przy danej wartości  $\lambda$ . Jeżeli wysokość linii jest proporcjonalna do natężenia promieniowania absorbowanego lub emitowanego, to wykres tego natężenia w funkcji częstotliwości, długości fali lub liczby falowej tworzy *widmo\** *promieniowania elektromagnetycznego*.

Zależność ta jest zazwyczaj przedstawiana graficznie, lecz może być również przedstawiona numerycznie, jako zbiór liczb.

Jeśli na promieniowanie składają się fotony o wyraźnie różnych energiach, to otrzymane widmo składa się z oddzielnych linii, czyli jest to tzw. widmo liniowe. Szerokość linii widmowych zależy w dużym stopniu od warunków doświadczalnych i nie jest nieskończenie mała. Widma liniowe najczęściej można obserwować w rozrzedzonych gazach.

Jeśli w promieniowaniu występują fotony o tak zbliżonych energiach, że w danych warunkach doświadczalnych linie nie dają się rozdzielić czy rozróżnić, to otrzymuje się w rezultacie widmo ciągłe.

W zakresie widzialnym, tj. od ok. 400 nm do ok. 800 nm, takie promieniowanie o widmie ciągłym nazywa się światłem białym.

We wszelkich procesach, w których następuje emisja czy absorpcja fotonów promieniowania, obowiązuje ogólna zasada zachowania energii, tzn. całkowita ilość energii w układzie składającym się z fotonów i cząstek (jonów, atomów i cząsteczek) jest stała. Na przykład po pochłonięciu

\*] Ogólnie widmem nazywa się zbiór danej wielkości fizycznej uporządkowany według pewnego parametru charakteryzującego tę wielkość.

fotonu jego energia dodaje się do energii układu, który przechodzi w stan wzbudzony.

Po emisji fotonu układ ulega dezaktywacji, a jego energia zmniejsza się do wartości odpowiadającej niższemu poziomowi energetycznemu (stanu wzbudzonego lub poziomowi podstawowemu). Przejściu o określonej zmianie energii odpowiada w widmie linia przy odpowiedniej długości fali. Jeśli występują przejścia między różnymi stanami wzbudzonymi i stanem podstawowym, to w widmie pojawi się więcej linii, przy czym ich natężenie będzie proporcjonalne do liczby przejść w ciągu sekundy.

Po przejściu przez badaną próbkę wiązki promieniowania pochodzącego z osobnego źródła można zaobserwować jego osłabienie, co jest podstawą wszystkich metod spektrofotometrii absorpcyjnej.

*Widmo promieniowania korpuskularnego* – inaczej niż promieniowania elektromagnetycznego – przedstawia zależność natężenia promieniowania (wyrażonego liczbą cząstek w jednostce czasu) od energii tych cząstek lub od wielkości z nią związanej. Na przykład widmo elektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim podaje zależność liczby elektronów od ich energii (wyrażonej w eV), a widmo masowe przedstawia rozkład naładowanych cząstek (jonów) w zależności od ich masy (ściślej stosunku masy do ładunku  $m/z$ , ale zwykle  $z = 1$ ). Metody spektroskopowe w chemii analitycznej opierają się na zjawiskach fizycznych, w przeciwnieństwie do metod elektroanalizy, w których wykorzystuje się zjawiska fizykochemiczne. Podstawą metod spektroskopowych jest zależność mierzonej własności fizycznej (np. absorpcji czy natężenia emitowanego promieniowania) od stężenia oznaczanej substancji.

## 1.2. Rola i podział spektroskopii

Spektroskopia jest nauką zajmującą się teorią i interpretacją widm [1.6]. Ponieważ należy zarówno do fizyki, jak i do chemii, definiuje się ją jako dział obu tych nauk obejmujący badanie budowy i właściwości atomów cząsteczek i jąder atomowych przez obserwację widm powstających w wyniku absorpcji, emisji, rozpraszania i odbicia promieniowania elektromagnetycznego i korpuskularnego. Zasady i prawa spektroskopii umożliwiają wyjaśnienie struktur związków chemicznych, mechanizmów reakcji chemicznych, stwarzają podstawy teoretyczne spektroskopowych

metod analitycznych, a w astronomii ułatwiają poznanie składu atmosfery i gwiazd. Spośród siedmiu podstawowych jednostek układu SI dwie (jednostki czasu „sekunda” i długości „metr”) są wyznaczone metodami spektroskopowymi.

Badania spektroskopowe obejmują eksperymentalne otrzymanie widłu widm, wykonanie analizy, ustalenie schematu poziomów energetycznych charakteryzujących badany układ, porównanie danych doświadczalnych i teoretycznych, dotyczących energii przejścia, otrzymanie danych dotyczących rozkładu natężeń zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych. Spektroskopia ma więc inne zadania niż analiza wykonana metodami spektroskopowymi. Jest ona jednak podstawą teoretyczną tych metod. Bez opanowania jej podstaw liczne zagadnienia teoretyczne, na których opierają się metody spektroskopowe, będą niezrozumiałe. Dlatego podanie pewnych podstawowych wiadomości z jej zakresu jest potrzebne do właściwego wyłożenia zasad metod spektroskopowych.

Podstawą podziału spektroskopii mogą być następujące kryteria:

- rodzaj układu materialnego,
- metoda otrzymywania widma,
- zakres długości fal promieniowania.

### 1.2.1. Podział spektroskopii według rodzaju układu materialnego

Podział spektroskopii według rodzaju badanego układu jest bardzo ważny, ponieważ dotyczy istoty badanych procesów i jest związany z określonymi poziomami energetycznymi biorącymi udział w przejściach charakterystycznych dla promieniowania elektromagnetycznego lub z rozkładem energii w promieniowaniu korpuskularnym.

W zależności od rodzaju układu rozróżnia się następujące działy spektroskopii:

- |                              |   |                              |
|------------------------------|---|------------------------------|
| – atomowa                    | } | promieniowanie               |
| – molekularna (cząsteczkowa) |   | elektromagnetyczne           |
| – jądrowa                    | } | promieniowanie korpuskularne |
| – elektronów                 |   |                              |
| – mas                        |   |                              |
| – jonów                      |   |                              |

**Spektroskopia atomowa** obejmuje badanie widm atomowych. Są to widma promieniowania elektromagnetycznego o strukturze liniowej, powstające w wyniku przejść elektronu między różnymi stanami energetycznymi atomu. Widma atomowe w zależności od sposobu otrzymywania dzieli się na rodzaje, według których następuje podział spektroskopii atomowej na spektroskopię absorpcyjną, emisyjną, płomiennicową, fluorescencyjną i inne.

**Spektroskopia molekularna** (cząsteczkowa) obejmuje badanie widm cząsteczkowych. W ogólnym pojęciu widma cząsteczkowego są zawarte trzy rodzaje widm promieniowania elektromagnetycznego: widmo rotacyjne, widmo oscylacyjno-rotacyjne oraz elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne danej cząsteczki. Widmo rotacyjne odpowiada przejściom między stanami rotacyjnymi tego samego stanu elektronowo-oscylacyjnego cząsteczki; występuje w dalekiej podzerwieni i w zakresie mikrofalowym. Widmo oscylacyjno-rotacyjne odpowiada przejściom między poziomami oscylacyjnymi tego samego stanu elektronowego cząsteczki z jednoczesną zmianą energii rotacji; występuje w podzerwieni. Widmo elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne odpowiada przejściom między różnymi stanami elektronowymi cząsteczki z jednoczesnymi zmianami energii oscylacji i rotacji; występuje w nadfiolecie i zakresie widzialnym.

Spektroskopia cząsteczkowa dzieli się na rodzaje w zależności od sposobu otrzymywania widma, podobnie jak spektroskopia atomowa.

**Spektroskopia jądrowa** obejmuje badania widm jądrowych. Zalicza się do niej spektroskopię NMR wykorzystującą magnetyczny rezonans jądrowy do badania struktury i analizy składu.

**Spektroskopia elektronów** obejmuje badanie rozkładu energii w widmie elektronów emitowanych przez atomy i cząsteczki. W zależności od położenia wybitych elektronów w atomie lub od sposobu wybijania z niego elektronów rozróżnia się np. spektroskopię elektronów rdzenia atomowego, spektroskopię elektronów walencyjnych, spektroskopię fotoelektronów wybijanych promieniowaniem z zakresu UV lub promieniowaniem rentgenowskim.

**Spektroskopia mas** obejmuje badanie widm masowych otrzymanych w spektrometrze masowym. Widmo masowe przedstawia rozkład naładowanych cząstek (jonów) według stosunku ich masy do ładunku.

**Spektroskopia jonów** obejmuje badanie rozkładu energii jonów emitowanych przez atomy lub cząsteczki.

### 1.2.2. Podział spektroskopii według metody otrzymania widma

W zależności od metody otrzymywania różni się trzy rodzaje widm promieniowania elektromagnetycznego: absorpcyjne, emisyjne i ramanowskie (rozpraszania) i związane z nimi trzy rodzaje spektroskopii.

**Spektroskopia absorpcyjna** obejmuje badanie widm absorpcyjnych atomów i cząsteczek. Widmem absorpcyjnym nazywa się widmo promieniowania elektromagnetycznego, które przeszło przez środowisko absorpcyjne (pochłaniające).

**Spektroskopia emisyjna** obejmuje badanie widm promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez dany układ (atomy, cząsteczki).

**Spektroskopia ramanowska (rozpraszania)** obejmuje badanie widm Ramana, tj. widm promieniowania elektromagnetycznego rozproszonego niesprężycie na cząsteczkach danej substancji.

### 1.2.3. Podział spektroskopii według zakresu spektralnego

Podział spektroskopii w zależności od długości fali i częstotliwości drgań odpowiadających poszczególnym działom spektroskopii podano w tab. 1.1. Wymieniono tam również zachodzące zjawiska, związane z poszczególnymi zakresami promieniowania.

W chemii analitycznej największe zastosowanie ma spektroskopia optyczna, choć także inne działy – od spektroskopii gamma (metody radiometryczne) do radiospektroskopii (magnetyczny rezonans jądrowy) – mają istotne znaczenie w analizie.

Poszczególne zakresy długości fal należy traktować jako orientacyjne, ponieważ granice ich nie zawsze są ściśle sprecyzowane i czasami zachodzą na siebie. Dotyczy to szczególnie spektroskopii mikrofalowej i radiospektroskopii. Zakres mikrofalowy podawany przez różnych autorów jest następujący: 0,03–100 cm [1.6]–[1.8], 0,01–10 cm [1.9], 0,05–1,5 cm [1.10], 0,1–10 cm [1.11], 0,3–30 cm [1.12].

Zachodzące zjawiska	Częstotliwość drgań Hz	Długość fali		Nazwa działu spektroskopii
		Jednostki układu SI	pochodne metra	
reakcje jądrowe	$3 \cdot 10^{21} - 2 \cdot 10^{20}$	1-15 X	0,1-1,5 pm	Spektroskopia kosmiczna
przejścia elektronów zewnętrznymi	$10^{22} - 10^{19}$	0,0003-0,3 Å	0,03-30 pm	Spektroskopia gamma
przejścia elektronów zewnętrznymi	$10^{19} - 5 \cdot 10^{16}$	$10^{-2} - 10$ Å	0,001-1 nm	Spektroskopia rentgenowska
nadony (rozciąganie, rotacja zginanie) cząsteczek	$3 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{14}$		10-380 nm	a) nadfioletu
	$8 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$		200-380 nm	bliskiego
nadony (rozciąganie, rotacja zginanie) cząsteczek	$4 \cdot 10^{14} - 10^{12}$	$12800 - 333$ cm <sup>-1</sup>	380-780 nm	b) widzialnym
		$12800 - 333$ cm <sup>-1</sup>	780-3000 nm	bliskiej
		$333 - 33,3$ cm <sup>-1</sup>	300-3000 μm	średniej
		$33,3 - 3,3$ cm <sup>-1</sup>	3000-30000 μm	dalekiej

Tabela 1.1. Podział spektroskopii w zależności od zakresu długości fali i częstotliwości drgań promieniowania elektro-

### 1.3. Podział metod spektroskopowych

#### 1.3.1. Podział metod spektroskopowych w zależności od układu materialnego

Podział metod spektroskopowych w zależności od układu materialnego, od którego pochodzi sygnał analityczny, przedstawiono w tab. 1.2. Jest on związany z pochodzeniem sygnału analitycznego, a nie – jak powiedział spektroskopii – z poziomami energetycznymi.

W kolumnie 1 wymieniono układy materialne, których widma bada się metodami spektroskopowymi podanymi w kol. 2.

Widma atomowe są podstawą *spektrometrii atomowej*. Absorpcja albo emisja promieniowania jest charakterystyczna dla danego rodzaju atomów i związana z przejściami elektronu między jego poziomami energetycznymi.

Do zakresu spektrometrii atomowej należy wiele metod analitycznych (kol. 3) związanych z emisją promieniowania (fotometria płomieniowa, spektrografia i spektrometria emisyjna, AES, fluorescencja rentgenowska) albo z absorpcją promieniowania (AAS, absorpcja promieni X).

*Spektrometria rentgenowska* polega na pomiarach różnych wielkości fizycznych, tj. emisji, absorpcji, rozproszenia promieniowania rentgenowskiego (patrz tab. 1.3). Odrębną pozycję w spektrometrii atomowej zajmuje *elektronowy rezonans paramagnetyczny* (EPR). Ze względu na badanie widm związanych z absorpcją energii przez elektron w polu magnetycznym, metodę tę można by zaliczyć do układu „elektron w atomie”. Na powstałe jednak widma ma wpływ nie tylko zmiana orientacji spinu elektronowego, lecz także oddziaływanie spinu elektronowego i spinu jądrowego atomu. O ostatecznym sygnale decyduje więc atom, a nie sam elektron.

Widma cząsteczkowe (widmo rotacyjne, oscylacyjno-rotacyjne oraz elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne danego rodzaju cząsteczek) są podstawą spektrofotometrii i spektrometrii cząsteczkowej. Należy podkreślić różnice między tymi zespołami metod badawczych i analitycznych.

**Spektrofotometria** polega na pomiarze *spektrofotometrem* stosunku natężeń (lub funkcji tego stosunku, np. absorbancji) dwóch wiązek promieniowania w funkcji długości fali. Jedna wiązka jest wiązką promieniowania oddziaływającego z badaną próbką, druga – wiązką odniesienia.

W tabeli 1.1 podano następujące jednostki:

1 pm =  $10^{-12}$  m (pikometr)  
 1 nm =  $10^{-9}$  m (nanometr, dawniej – przed wprowadzeniem układu SI – milimikron mμ)  
 1 μm =  $10^{-6}$  m (1 μm – mikrometr, dawniej mikron μ)  
 1 X =  $10^{-13}$  m =  $10^{-11}$  cm – w układzie SI nie występuje i nie jest dopuszczona do stosowania jako jednostka legalna (Monitor Polski nr 4 z 1976 r.)  
 1 Å =  $10^{-10}$  m =  $10^{-8}$  cm (1 angstrom – w układzie SI nie występuje, i nie jest dopuszczony do stosowania jako jednostka legalna). Dziennik Urzędowy Miar i Probierstwa Nr 2 z 1994 r.  
 cm<sup>-1</sup> – jednostka praktycznie stosowana w podzerwieniu (omówiona w rozdz. 1.1)

Lp.	Nazwa działu spektroskopii	Długość fali		Zachodzące zjawiska
		Jednostki układu SI	Jednostki dotychczas stosowane	
5	Spektroskopia mikrofalowa	0,03–100 cm		elektronowy rezonans paramagnetyczny
6	Radiospektroskopia w zakresie: ultrakrótkim	1 cm–10 m		magnetyczny rezonans jądrowy
		10–100 m		rotacja w cieczech i ciałach stałych
7	Spektroskopia akustyczna	100–1000 m		$3 \cdot 10^{10}$ – $3 \cdot 10^7$ $3 \cdot 10^7$ – $3 \cdot 10^6$ $3 \cdot 10^6$ – $3 \cdot 10^5$ $3 \cdot 10^5$ – $7,5 \cdot 10^4$ $10^5$ – $10^3$
		1000 m–4 km		
		300 m–3 km		

TABELA 1.2. Podział metod spektroskopowych w zależności od układu materiałnego

Układ materiałny	Ogólna nazwa metody	Metoda analityczna
Atom	spektrometria atomowa	fotometria płomieniowa (FAAS)* <sup>1</sup> spektrografia i spektrometria emisyjna absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) fluorescencyjna spektrometria atomowa (AFS) spektrometria rentgenowska spektrometria elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)
Cząsteczka	spektrofotometria cząsteczkowa, analiza spektrofotometryczna spektrometria cząsteczkowa	spektrofotometria absorpcyjna (VIS, UV, IR) spektrometria Ramana spektrofluorymetria
Jądro atomowe	spektrometria jądrowa	spektrometria jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR)
Jony, fragmenty cząsteczek mające ładunek	spektrometria mas	spektrometria mas (MS)
Jony	spektrometria jonów	spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS) spektrometria jonów odbitych (ISS, BSS)
Elektrony	spektrometria elektronów	spektrometria elektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) lub nadfioletowym (UPS) spektrometria elektronów Augera (AES)

\*<sup>1</sup> W tablicy są wymienione skróty pochodzące od nazw angielskich, zalecane przez IUPAC. Nazwy angielskie są podane przy poszczególnych metodach, jak również używane skróty od nazw polskich.

Metoda ta odnosi się w zasadzie do nadfioletu, zakresu widzialnego i podczerwieni.

**Spektrometria** zaś polega na pomiarze *spektrometrem optycznym* natężenia promieniowania elektromagnetycznego przy różnych długościach

ciach fali lub korpuskularnego przy różnych energiach (a więc w całym zakresie promieniowania)\*<sup>1</sup>.

**W spektrofluorymetrii**, będącej metodą analityczną z zakresu spektrometrii cząsteczkowej, prowadzi się pomiary natężenia promieniowania fluorescencyjnego w funkcji długości fali (patrz rozdz. 3.4). Podobnie prowadzi się pomiar natężenia promieniowania widm Ramana (patrz rozdz. 3.3).

**Spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)** polega na absorpcji promieniowania w polu magnetycznym przez protony lub jądra atomowe.

**Spektrometria elektronów i jonów** opiera się na widmach promieniowania korpuskularnego, a nie elektromagnetycznego. Przyjmuje się, że elektrony i jony to strumień cząstek obdarzony ładunkiem, mający określoną energię, którą można zmieniać w dużym zakresie.

### 1.3.2. Podział metod spektroskopowych w zależności od zachodzącego zjawiska

Podział metod spektroskopowych i optycznych w zależności od zachodzącego zjawiska fizycznego jest podany w tab. 1.3. W kolumnie 2 wymieniono zjawiska fizyczne, a w kol. 4 odpowiadające im metody analityczne. Zjawiska wymienione w punktach od 1 do 5 zachodzą w wyniku bezpośredniego oddziaływania promieniowania na badaną próbkę. Emisja promieniowania (lp. 7) jest zjawiskiem wtórnym, poprzedzonym wzbudzeniem, tj. przeprowadzeniem atomu lub cząsteczki do stanu energetycznego wyższego niż podstawowy (patrz rozdz. 2.2.2).

Metody analityczne odpowiadające emisji promieniowania dzieli się w zależności od sposobu wzbudzenia obiektu.

**W spektrometrii mas** (lp. 8) wykorzystuje się zjawisko jonizacji oznaczanych składników próbki i rozdziela naładowane cząstki (jony) według stosunku ich masy do ładunku. Widmo masowe jest rejestrowane na detektorze elektrycznym lub płycie fotograficznej. Umożliwia ono analizę jakościową, ilościową oraz badanie struktury cząsteczek.

\*<sup>1</sup> Zgodnie z zaleceniem IUPAC termin spektrometria implikuje pomiar natężenia promieniowania, natomiast spektroskopopia — badanie widm niezależnie od sposobu obserwacji [7.28].

TABELA 1.3. Podział metod spektroskopowych w zależności od zachodzącego zjawiska

Lp.	Zjawisko fizyczne będące podstawą metody	Lp.	Metody analityczne
1	Absorpcja promieniowania	1.1	Spektrofotometria absorpcyjna cząsteczkowa (VIS, UV, IR)
		1.2	absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS)
		1.3	absorpcja promieni rentgenowskich
		1.4	magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)
		1.5	elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)
2	Rozproszenie i absorpcja	2.1	turbidymetria
3	Rozproszenie promieniowania	3.1	nefelometria
		3.2	dyfrakcja promieni rentgenowskich
4	Odbicie światła	4.1	reflektometria
5	Złamanie światła	5.1	refraktometria
		5.2	interferometria
6	Skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła spolaryzowanego	6.1	polarymetria
7	Emisja promieniowania	7.1	fotometria płomieniowa
		7.2	spektrografia i spektrometria emisyjna
		7.3	fluorescencja rentgenowska
		7.4	fluorescencja atomowa
		7.5	spektrofluorymetria
8	Strumień naładowanych cząstek o różnym $m/z$	8.1	spektrometria mas
9	Strumień elektronów lub jonów o różnej energii	9.1	spektrometria elektronów i jonów

## 1.3.3. Podział metod spektroskopowych stosowany w podręczniku

Z przedstawionego podziału spektroskopii (rozdz. 1.2) i metod spektroskopowych widać, że podział tych metod według jednolitego kryterium jest trudny. Jeżeli wziąć za podstawę układ materiałny (tab. 1.2), to do spektrometrii atomowej należy zaliczyć spektrometrię rentgenowską i jądrowy magnetyczny rezonans (NMR), które bardzo różnią się w teorii i w praktyce od pozostałych metod. Ze względu na podobieństwo mechanizmu i zagadnień teoretycznych w jednym rozdziale z NMR powinien być omówiony elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR), a spektrometria rentgenowska w rozdziale oddzielnym z uwagi na jej odrębność. Jeszcze gorzej jest przyjęć za kryterium podziału rodzaj zachodzącego zjawiska (tab. 1.3). Wtedy zupełnie różne metody należałoby omawiać w jednym rozdziale (np. metody polegające na absorpcji promieniowania: spektrofotometrię absorpcyjną, AAS, absorpcję promieni rentgenowskich, NMR, EPR). Natomiast niektóre metody analityczne o podobnej zasadzie znalazłyby się w trzech różnych rozdziałach, np. spektrometria rentgenowska (metody związane z absorpcją, rozproszeniem i fluorescencją).

W podręczniku zastosowano jako kryterium podziału metod analitycznych rodzaj i sposób powstawania widma (tab. 1.4).

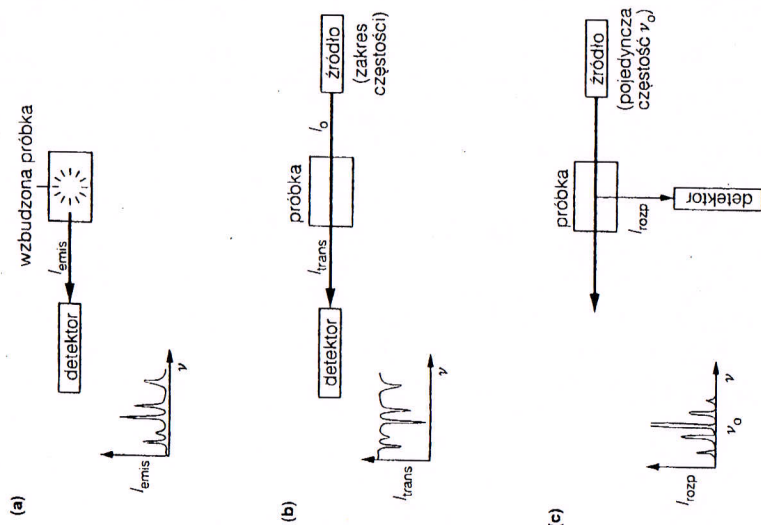
Metody podzielono na takie, których podstawą są:

**widma atomowe** powstałe w wyniku przejść elektronów powłok zewnętrznych, czyli elektronów walencyjnych, tzw. elektronów optycznych lub świetlnych; podstawy teoretyczne spektroskopii atomowej i metody analityczne związane z widmami atomowymi stanowią treść rozdz. 2, przy czym najpierw omówiono metody emisyjne, a następnie absorpcyjne;

**widma molekularne (cząsteczkowe)** odpowiadające przejściom między różnymi stanami energetycznymi cząsteczki (elektronowymi, oscylacyjnymi i rotacyjnymi); w molekularnych widmach elektronowych przejściom energetycznym ulegają elektrony walencyjne; metody analityczne (kol. 3) omówiono w rozdz. 3;

**widma promieniowania rentgenowskiego** odpowiadające przejściom elektronów powłok wewnętrznych atomów; spektrometrię rentgenowską omówiono w rozdz. 4;





Rys. 2. Schematy: (a) spektroskopii emisyjnej, (b) spektroskopii absorpcyjnej, (c) spektroskopii Ramana

Spektroskopia emisyjna, absorpcyjna i ramanowska dostarczają w zasadzie tych samych informacji o odstępach poziomów energetycznych, lecz względu praktyczne i reguły wyboru decydują o wybraniu odpowiedniej techniki w konkretnym przypadku. Spektroskopia absorpcyjna jest zwykle najprostszą do zastosowania.

## 12 PRAKTYCZNE ASPEKTY SPEKTROSKOPII

### Hasła

#### Aparatura

We wszystkich pomiarach spektroskopowych niezbędne jest źródło światła (w spektroskopii emisyjnej wzбудzona próbka sama jest źródłem), element rozszczepiający (aby rozdzielić wiązkę na promienie o pojedynczych częstotliwościach) oraz detektor (do pomiaru natężenia promieniowania). Rodzaj tych elementów zależy od zakresu widma promieniowania elektromagnetycznego, w którym prowadzi się pomiary.

#### Intensywność linii spektralnych

Intensywność przejścia spektralnego jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa przejścia, stężenia cząsteczek w stanie początkowym przejścia oraz (w przypadku pomiarów absorpcyjnych) do długości drogi optycznej promieniowania w próbce.

Prawdopodobieństwo przejścia jest właściwością charakterystyczną dla określonej pary stanów — początkowego i końcowego.

#### Prawo Lamberta-Beera

Prawo Lamberta-Beera,  $\log(I/I_0) = -\epsilon[X]l$ , opisuje eksponencjalne zmniejszanie się transmitancji,  $I/I_0$ , przy przejściu promieniowania przez absorbującą próbkę. Symbol  $l$  oznacza natężenie promieniowania przepuszczonego,  $I_0$  — natężenie promieniowania padającego,  $l$  — grubość warstwy absorbującej,  $[X]$  — stężenie absorbującej substancji, a  $\epsilon$  — współczynnik absorpcji. Wielkość  $-\log(I/I_0)$  nazywana jest absorbancją.

#### Szerokość linii spektralnej

Linia spektralna nigdy nie jest nieskończenie wąska, ponieważ zawsze istnieje niepewność związana z energią poziomów, wywołana skończonym czasem życia stanów wzбудzonych. Im krótszy jest czas życia, tym większa jest niepewność energii odzwierciedlona w szerokości linii spektralnej (tym szersza linia spektralna). Ta naturalna szerokość linii spektralnej może być zwiększona przez poszerzenie zderzeniowe, występujące wówczas, gdy czas życia stanu wzbudzonego zostanie skrócony przez zderzenia cząsteczek, odprowadzające nadmiar energii w sposób bezpromienisty. W przypadku próbek gazowych w poszerzeniu linii udział ma także efekt Dopplera.

#### Lasery

Akcja laserowa polega na wymuszonej emisji promieniowania w wyniku przejścia ze stanu wyższego, o większym obsadzeniu, do stanu niższego o mniejszej populacji (inwersja obsadzeń). Promieniowanie laserowe ma duże natężenie, jest monochromatyczne i jednokierunkowe.

# 16 SPEKTROSKOPIA: WIDMA ELEKTRONOWE

## Hasła

Spektroskopia  
UV/VIS

Odstępy poziomów energetycznych wynikające z różnych konfiguracji elektronów na orbitalach atomowych i molekularnych odpowiadają zwykle promieniowaniu elektromagnetycznemu z widzialnego i nadfioletowego zakresu widma (długości fali od 700 do ok. 100 nm).

Zasada  
Francka-Condona

Jądra mają na tyle dużą masę w porównaniu z elektronami, że nie zmieniają swego względnego położenia w czasie przejścia elektronowego (przegrupowania elektronów).

Kodzące przejście  
elektronowych

Wzbudzenie elektronu z wiążącego orbitalu  $\pi$  wiązania C=C na antywiązący orbital  $\pi^*$  nazywane jest przejściem  $\pi-\pi^*$ . Wzbudzenie jednego z elektronów wolnej pary elektronowej atomu O w wiązaniu C=O na antywiązący orbital  $\pi^*$  nazywane jest przejściem  $n-\pi^*$ . Gdy wzrasta sprężenie wiązań C=C i C=O, pasma odpowiadające przejściom  $\pi-\pi^*$  i  $n-\pi^*$  przesuwają się w widmie w kierunku dłuższych fal. Przejścia z przeniesieniem ładunku (*charge transfer*) dotyczą przeniesienia elektronu między orbitalami  $d$  atomu metalu i ligandu.

Fluorescencja  
i fosforescencja

Fluorescencja jest to emisja promieniowania następująca bezpośrednio po absorpcji promieniowania wzbudzającego. Promieniowanie emitowane ma zwykle mniejszą częstość niż promieniowanie absorbowane ze względu na utratę części energii oscylacji w zderzeniach międzycząsteczkowych. Fosforescencja jest to powolna emisja promieniowania, następująca po ustaniu procesu absorpcji promieniowania wzbudzającego. Ta emisja następuje ze stanu trypletowego, osiąganego w wyniku spinowo wzbronionej konwersji międzysystemowej (interkombinacyjnej) z początkowo wzbudzonego stanu singletowego.

Spektroskopia  
fotoelektronów

Widmo fotoelektronów otrzymuje się w wyniku pomiaru energii kinetycznej elektronów emitowanych przez cząsteczkę w następstwie zaabsorbowania przez nią wysokoenergetycznego promieniowania monochromatycznego (nadfioletowego lub rentgenowskiego). Różnica energii padającego fotonu i energii kinetycznej elektronu dostarcza informacji o energii odpowiadającej orbitalowi, z którego elektron został wyrzucony.

### Tematy pokrewne

Teoria wiązań walencyjnych (H2)  
Teoria orbitali molekularnych  
w zastosowaniu do cząsteczek  
dwuatomowych I (H3)  
Teoria orbitali molekularnych  
w zastosowaniu do cząsteczek  
dwuatomowych II (H4)

Ogólne cechy spektroskopii  
(I1)  
Praktyczne aspekty  
spektroskopii (I2)  
Fotochemia otaczającego  
świata (I7)

### Spektroskopia UV/VIS

Odstępy między poziomami energii elektronowej są większe niż odstępy między poziomami oscylacyjnymi czy rotacyjnymi, ponieważ do zmiany rozkładu elektronów na orbitalach atomowych bądź molekularnych (konfiguracji) potrzeba znacznie więcej energii niż do zmiany poziomów rotacyjnych czy oscylacyjnych. W związku z tym energia przejść elektronowych odpowiada widzialnemu lub nadfioletowemu zakresowi widma. Barwy wielu obiektów, np. roślinności, kwiatów, minerałów, farb i barwników, są wynikiem przejść elektronów z jednego orbitalu molekularnego na inny (temat I7).

Energia fotonów z zakresu nadfioletowego jest porównywalna z energią wielu wiązań chemicznych, w niektórych przypadkach zatem absorpcja światła może prowadzić do dysocjacji wiązania. Zrywanie wiązań w DNA po absorpcji słonecznego promieniowania nadfioletowego jest jednym z powodów tworzenia się nowotworów skóry pod wpływem kąpieli słonecznych.

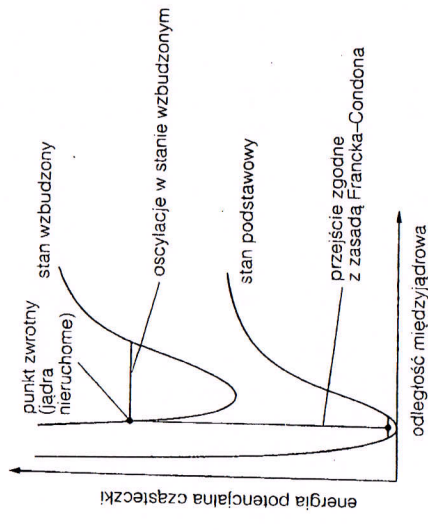
Atomowe widma elektronowe zostały opisane w temacie G7.

### Zasada Francka- -Condona

Różne kształty cząsteczek związane są często z ich różnymi stanami elektronowymi, ponieważ rozkład elektronów w cząsteczce wpływa na różne względne siły kulombowskie, utrzymujące jądra w ich określonych położeniach. Ze względu na znacznie większą masę jąder niż elektronów zasada Francka-Condona stwierdza, że przejścia elektronowe następują wystarczająco szybko, aby jądra nie zmieniły w tym czasie swych położań.

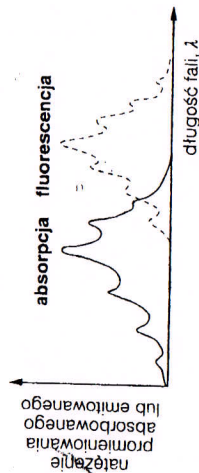
W związku z tym, gdy w wyniku absorpcji energii następuje przejście elektronowe, jądra nagle znajdują się w nowym polu sił w położeniach, które nie są równowagowe w nowym stanie elektronowym. Taką sytuację przedstawiono na rysunku 1, na którym absorpcyjne przejście elektronowe ze stanu podstawowego zaznaczono pionową linią ze względu na zasadę Francka-Condona. Odległość międzyjądrowa w stanie podstawowym staje się punktem zwrotnym, maksymalnego wychylenia, oscylacji w stanie wzbudzonym.

Przejście pionowe charakteryzuje się największym prawdopodobieństwem, lecz przejścia na pobliskie poziomy oscylacyjne zachodzą również, choć z mniejszą intensywnością. Z tego względu absorpcji elektronowej odpowiada nie pojedyncza ostra linia, lecz szereg linii odzwierciedlających wzbudzenie różnych oscylacji w obrębie wyższego stanu elektronowego. Taką strukturę



Rys. 1. Ilustracja zasady Francka-Conдона dla pionowych przejść elektronowych

w fazie gazowej. Natomiast w przypadku cieczy lub ciał stałych **poszerzenie zderzeniowe** linii powoduje ich zlanie się, w wyniku czego elektronowe widmo absorpcyjne ma często postać szerokiego pasma o ograniczonej strukturze (rys. 2). Zasada Francka-Conдона obowiązuje również przy przejściach emisyjnych. Dlatego strukturę oscylacyjną obserwuje się w widmach fluorescencji.



Rys. 2. Związek między szerokimi pasmami absorpcji i fluorescencji w cieczach i ciałach stałych

## Rodzaje przejść elektronowych

**Przejścia elektronowe** wynikają z różnego typu przegrupowań elektronów w cząsteczce lub grup atomów w cząsteczce. Grupa atomów o charakterystycznym widmie absorpcyjnym nazywa się **chromoforem**.

Popularnymi chromoforami są podwójne wiązania C=O i C=C w cząsteczkach organicznych. Wzbudzenie wiążącego elektronu  $\pi$  w wiązaniu C=C do antywiążącego orbitalu  $\pi^*$  w wyniku absorpcji fotonu nazywane jest **przejściem  $\pi-\pi^*$** . W przypadku **niesprężonego** wiązania podwójnego energia tego przejścia odpowiada absorpcji promieniowania nadfioletowego o długości fali ok. 180 nm. Gdy wiązania podwójne tworzą **układ sprzężony**, energie rozciągniętych orbitali  $\pi$  i  $\pi^*$  leżą bliżej siebie i przejście absorpcyjne przesuwa się w kierunku promieniowania widzialnego.

Podobne, lecz słabsze przejście elektronowe występuje w grupie karbonylowej (C=O), w której jeden z elektronów wolnej pary elektronowej

atomu O zostaje wzbudzony do antywiążącego molekularnego orbitalu  $\pi^*$  grupy karbonylowej. To przejście  $n-\pi^*$  jest wynikiem absorpcji promieniowania w bliskim nadfiolecie o długości fali ok. 300 nm. Grupy karbonylowe mogą być sprzężone z wiązaniami C=C, co powoduje przesunięcie pasma absorpcji w kierunku zakresu widzialnego. Barwy wielu naturalnych obiektów oraz barwników syntetycznych są wynikiem przejść absorpcyjnych  $\pi-\pi^*$  i  $n-\pi^*$  w układach sprzężonych, np. związki karotenowe są przyczyną żółtej i czerwonej barwy roślin.

Innym znanym rodzajem przejść elektronowych, odpowiedzialnych za intensywną barwę kompleksów metali przejściowych i nieorganicznych pigmentów, są **przejścia z przeniesieniem ładunku (przejścia charge transfer)**. W tych przejściach elektron zostaje przeniesiony z orbitalu  $d$  atomu metalu do jednego z orbitali ligandów lub odwrotnie. Przejście z przeniesieniem ładunku zachodzi, na przykład, w jonie  $MnO_4^-$ . Pasma absorpcyjne w zakresie 420–700 nm (odpowiedzialne za intensywnie fioletową barwę) związane jest z redystrybucją ładunku, towarzyszącą przeniesieniu elektronu z atomu O do atomu Mn.

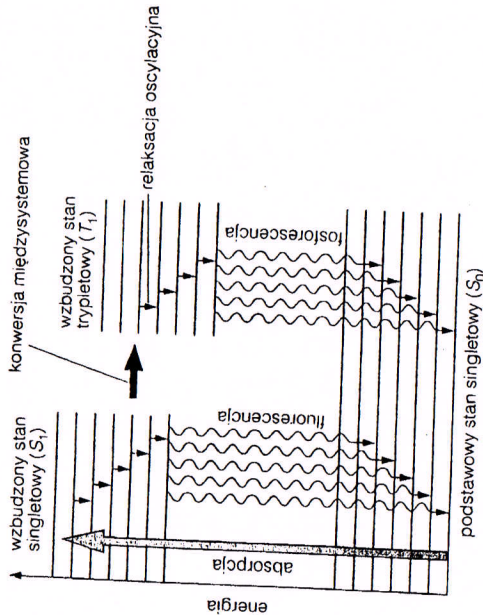
## Fluorescencja i fosforescencja

Wszystkie elektronowe stany wzbudzone mają skończony czas życia. W większości przypadków, szczególnie w dużych cząsteczkach w fazie ciekłej i stałej, energia wzbudzenia zostaje rozproszona w otoczeniu w wyniku nieuporządkowanego ruchu termicznego. Cząsteczka może jednak utracić energię w **zaniku promienistym**, czyli w wyniku emisji fotonu, w momencie gdy elektron powraca na orbital o niższej energii. Istnieją dwa rodzaje zaniku promienistego:

- 1) **fluorescencja** — szybka spontaniczna emisja promieniowania, następująca natychmiast po absorpcji promieniowania wzbudającego;
- 2) **fosforescencja** — emisja promieniowania w dłuższym czasie (sekund lub nawet godzin) w następstwie absorpcji promieniowania wzbudającego. Opóźnienie fosforescencji jest skutkiem gromadzenia energii w przejściowym, czasowym magazynie.

**Diagram Jabłońskiego** (rys. 3) ilustruje związek między fluorescencją i fosforescencją a typowym rozmeszczeniem elektronowych i oscylacyjnych poziomów energetycznych w cząsteczce. Absorpcja promieniowania powoduje wzbudzenie cząsteczki z jej podstawowego stanu elektronowego,  $S_0$ , do oscylacyjnie wzbudzonego wyższego stanu elektronowego,  $S_1$ . Z tego powodu widmo absorpcyjne wykazuje strukturę (jeśli w ogóle) charakterystyczną dla oscylacji w wyższym stanie elektronowym (rys. 2). Symbol S oznacza **stan singletowy**, czyli stan podstawowy, w którym większość cząsteczek zawiera **sparowane elektrony** ( $\uparrow\downarrow$ ), przyjmujące tylko jedną orientację względem zewnętrznego pola magnetycznego.

Zderzenia wzbudzonej cząsteczki z otaczającymi cząsteczkami umożliwiają utratę jej energii oscylacyjnej i stopniowe zejście w dół drabiny poziomów oscylacyjnych. Energia, którą musi utracić wzbudzona cząsteczka, aby powrócić do stanu podstawowego, jest zwykle zbyt duża, aby mogła być przejęta przez otaczające cząsteczki, jeśli jednak zostanie wypromieniowana, powstaje **widmo fluorescencji**. Obserwowane widmo fluorescencji jest przesunięte w kierunku mniejszych częstotliwości (*zwiększania*



Rys. 3. Diagram Jablonskiego ukazujący poziomy energetyczne uczestniczące w procesach absorpcji, fluorescencji i fosforescencji

fał) w porównaniu z widmem absorpcji (rys. 2), ponieważ promieniowanie fluorescencyjne emitowane jest po utracie przez cząsteczki części energii oscylacyjnej (rys. 3). Widmo fluorescencji wykazuje więc strukturę (jeśli ją ma) charakterystyczną dla oscylacji w niższym stanie elektronowym.

Charakterystyczną cechą cząsteczki, która fosforyzuje, jest wzbudzony **elektronowy stan trypletowy**,  $T_1$  (o energii zbliżonej do energii wzbudzonego stanu singletowego,  $S_1$ ), na który może przejść cząsteczka ze wzbudzonego stanu singletowego. W stanie trypletowym dwa elektrony na różnych orbitalach mają równoległe spiny ( $\uparrow\uparrow$ ). Jeśli istnieje mechanizm zamiany elektronów o sparowanych spinach ( $\uparrow\downarrow$ ) w niesparowane ( $\uparrow\uparrow$ ), wzbudzony stan  $S_1$  może przechodzić w wyniku **konwersji międzysystemowej** (interkombinacyjnej) w stan  $T_1$ , chociaż normalnie przejście to jest wzbronione. (Zwykle mechanizmem konwersji międzysystemowej jest **sprzężenie spinowo-orbitalne**, w którym pole magnetyczne jądra ciężkiego atomu wywołuje zmianę orientacji spinu sąsiedniego elektronu). Po konwersji międzysystemowej cząsteczka stopniowo schodzi w dół oscylacyjnych poziomów stanu  $T_1$  przez utratę energii w zderzeniach z sąsiadującymi cząsteczkami. Cząsteczka nie może utracić energii w wyniku przejścia promienistego do stanu podstawowego, ponieważ przejścia tryplet-singlet są wzbronione. Jednakże przejście nie jest całkowicie wzbronione, ponieważ ten sam mechanizm, który początkowo umożliwia konwersję międzysystemową singlet-tryplet, powoduje, że cząsteczka może emitować słabe promieniowanie fosforescencyjne przez dłuższy czas.

## Spektroskopia fotoelektronów

Absorpcja fotonu o wystarczająco wysokiej energii może spowodować całkowite wyrzucenie elektronu z cząsteczki. W **spektroskopii fotoelektronów** cząsteczki są naświetlane promieniowaniem monochromatycznym.

nym o dużej częstotliwości, po czym analizuje się energię kinetyczną emitowanych fotoelektronów. Otrzymane **widmo fotoelektronów** dostarcza informacji o energii orbitali, z których elektrony zostały wymiotowane. Z zasady zachowania energii wynika, że jeśli częstość padającego fotonu wynosi  $\nu$ , a  $I$  jest energią potrzebną do usunięcia elektronu z orbitalu (energiją jonizacji), to energia kinetyczna emitowanego fotoelektronu wynosi

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - I$$

Energję kinetyczną elektronów wyznacza natężenie pola elektrycznego lub magnetycznego, niezbędne do zakrzywienia ich torów w drodze do detektora. Im wolniejszy jest wyrzucony elektron, tym niższą energię ma orbital, z którego został wyrzucony. Spektroskopia fotoelektronów wybitych promieniowaniem nadfioletowym dostarcza informacji o energii orbitali zawierających elektrony walencyjne, natomiast spektroskopia fotoelektronów wybitych promieniowaniem rentgenowskim dostarcza informacji o poziomach energetycznych **elektronów rdzenia**. Jeśli dostępny jest aparat o wystarczającej zdolności rozdzielczej, można zauważyć w widmie fotoelektronów strukturę subtelną, związaną z poziomami oscylacyjnymi kationu molekularnego utworzonego w wyniku jonizacji.

# 1.4. Zastosowanie metod spektroskopowych

Metody spektroskopowe należą do najczęściej stosowanych metod instrumentalnych [1.13], [1.14]. Od wielu lat są na drugim miejscu po metodach chromatograficznych. W latach 1985–1988 zastosowanie ich było ocenione na 23,87% ogółu metod instrumentalnych, podczas gdy metod chromatograficznych na 51,80%, a zajmujących trzecie miejsce metod elektroanalizy na 9,42% [1.14]. Na pierwszym miejscu wśród metod spektroskopowych należy wymienić *spektrofotometrię*, zwłaszcza w zakresie promieniowania widzialnego (VIS, *kolorymetria*), która należy do najpopularniejszych metod analitycznych. Popularność tej metody wynika z:

- prostej techniki pomiarowej oraz stosowania nieskomplikowanej i dość taniej aparatury;
- dużej uniwersalności – prawie wszystkie metale i wiele niemetali można tak oznaczyć;
- dużego zakresu stężeń oznaczanych składników – od makroilości (spektrofotometria różnicowa) do zawartości śladowych rzędu ppm (10<sup>-4</sup>%); zwykle jednak jest stosowana do oznaczania małych ilości. W analizie śladowej jest najłatwiejszą i najdokładniejszą końcową metodą oznaczania składników po ich wydzieleniu i zagęszczeniu;
- dużej precyzji – błędy względne precyzji wynoszą od  $\pm 2$  do  $\pm 5\%$  (w spektrofotometrii różnicowej nawet od  $\pm 0,2$  do  $\pm 0,5\%$ ).

W spektrofotometrii (UV, VIS) nowe możliwości stwarza spektrofotometria pochodna odznaczająca się w wielu przypadkach większą selektywnością i czułością od spektrofotometrii klasycznej. Rozwój jej nastąpił w latach siedemdziesiątych (w kraju w drugiej połowie lat osiemdziesiątych) w związku z produkcją spektrofotometrów trzeciej generacji wyposażonych w mikrokomputery.

*Spektrofotometria w nadfiolecie* ma mniejsze zastosowanie niż kolorymetria. Stosuje się ją głównie do oznaczania związków organicznych, zwłaszcza aromatycznych, a także alifatycznych o podwójnym wiązaniu. Znane są również przykłady oznaczania substancji nieorganicznych, ponieważ liczne aniony i kationy oraz kompleksy z ligandami nieorganicznymi wykazują absorpcję w nadfiolecie. *Spektrofotometria w podczer-*

TABELA 1.4. Podział metod spektroskopowych stosowany w podręczniku

Rodzaj widma	Sposób powstawania	Metody analityczne
Widma atomowe	przejścia elektronów powłok zewnętrznych	fotometria płomieniowa spektrografia i spektrometria emisyjna fluorescencyjna spektrometria atomowa absorpcyjna spektrometria atomowa
Widma molekularne (cząsteczkowe)	przejścia elektronów powłok zewnętrznych	spektrofotometria absorpcyjna cząsteczkowa spektrometria ramanowska spektrofluorymetria
Widma atomowe promieniowania rentgenowskiego	przejścia elektronów powłok wewnętrznych	spektrografia rentgenowska absorpcja promieni X dyfrakcja promieni X fluorescencja rentgenowska
Widma rezonansu magnetycznego	zmiana kierunku spinu jądra lub elektronu w stosunku do kierunku pola magnetycznego	magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)
Widma korpuskularne	strumień cząstek o różnej masie lub elektronów albo jonów o różnej energii	spektrometria mas spektrometria elektronów spektrometria jonów
Metody optyczne	zjawiska rozproszenia, odbicia, załamania, polaryzacji światła	nefelometria turbidymetria refraktometria polarymetria

**widma rezonansu magnetycznego**, do powstania których konieczne jest działanie zewnętrznego pola magnetycznego (NMR i EPR);

**widma korpuskularne** odnoszące się do rozkładu cząstek, przedstawiające liczbę cząstek w jednostce czasu w zależności od ich energii lub wielkości związanych z energią (patrz rozdz. 6);

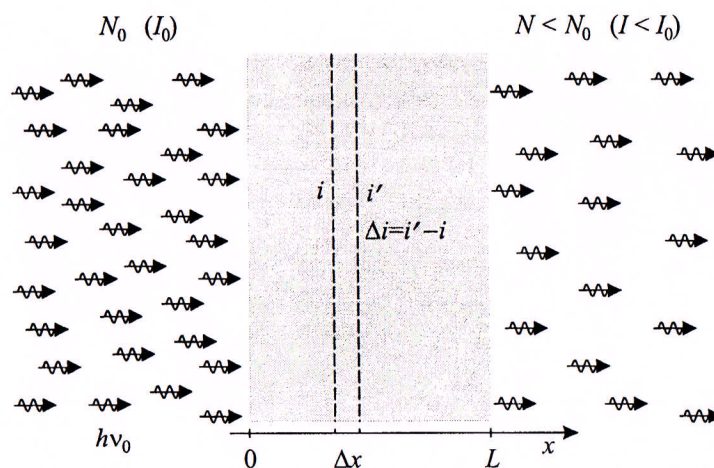
**metody optyczne** nie polegające na badaniu widm, lecz zjawiska zachodzące w wyniku oddziaływania promieniowania, załamania światła, na badaną próbkę (rozproszenia promieniowania, załamania światła, polaryzacji światła (patrz rozdz. 7)).

gdzie  $\Delta\lambda$  jest najmniejszą możliwą do rozdzielenia różnicą długości fali przy danej długości  $\lambda$ . Wzrost zdolności rozdzielczej poprawia rozdzielanie sygnałów. Warto nadmienić, że w przyrządach, w których monochromatorem jest siatka dyfrakcyjna, zdolność rozdzielcza nie zależy od długości fali. Z tego między innymi względu są one wykorzystywane częściej niż przyrządy pryzmatyczne.

### 1.3.4. Prawa absorpcji

#### *Prawo Lamberta-Beera*

Rozpatrzmy przykład monochromatycznej wiązki promieniowania o intensywności  $i$ , tj.  $n$  fotonów o jednakowej energii  $h\nu_0$  padających na jednostkową powierzchnię w jednostce czasu. Niech wiązka przejdzie przez optycznie jednorodną warstwę o małej grubości  $\Delta x$  prostopadłą do kierunku wiązki (Rys. 1.24), w której stężenie badanej substancji wynosi  $C$ . Niech energia fotonów pasuje do różnicy energii poziomów energetycznych cząsteczek tworzących warstwę.



Rys. 1.24. Absorpcja fotonów przez próbkę prowadzi do osłabienia intensywności promieniowania elektromagnetycznego

1. *Co się stanie?* Część fotonów zostanie pochłonięta przez cząsteczki, które przejdą w stan wzbudzony. Poza warstwą  $\Delta x$  intensywność promieniowania

$i'$  będzie mniejsza niż intensywność wiązki pierwotnej  $i$  (liczba biegnących fotonów zmniejszy się,  $n' < n$ ).

**Ćwiczenie 1.22.** Zauważmy, że czas życia cząsteczki w stanie wzbudzonym jest krótki. Po absorpcji promieniowania następuje praktycznie natychmiastowa emisja takiego samego kwantu, jaki został pochłonięty (prawo Kirchhoffa). Nie powinniśmy więc obserwować ubytku fotonów za warstwą absorbującą. A jednak obserwujemy! Dlaczego?

2. *Od czego zależy  $\Delta i = i' - i$ ?*

- $\Delta i \sim i$ . Oczywiście, im większa jest intensywność padającego promieniowania, tym więcej fotonów zostanie zaabsorbowanych przez próbkę.
- $\Delta i \sim \Delta x$ . Im większa jest grubość warstewki, tym więcej absorbujących cząsteczek znajduje się na drodze wiązki promieniowania i tym większy jest spadek jej intensywności.
- $\Delta i \sim C$ . Analogicznie, im większe jest stężenie, tym więcej absorbujących cząsteczek znajduje się na drodze wiązki promieniowania i tym większy jest spadek jej intensywności.

Niektóre źródła przypisują powyższym zależnościom nazwy pochodzące od ich odkrywców. Przykładowo pierwsza zależność nosi nazwę pierwszego prawa Lamberta.

3. *Współczynnik absorpcji.* Aby napisać równość, wprowadzamy współczynnik proporcjonalności  $\alpha$ , zwany **współczynnikiem absorpcji**, który zależy od podatności substancji na absorpcję promieniowania. Tak więc

$$\Delta i = -\alpha i C \Delta x \quad (1.92)$$

lub przy przejściu do granicy nieskończenie małych grubości warstwy absorbującej

$$di = -\alpha i C dx. \quad (1.93)$$

Znak „-” informuje, że wartość  $\Delta i$  ( $di$ ) jest ujemna, zaś wszystkie wielkości po prawej stronie równań (1.92) i (1.93) są dodatnie. Na tym kończymy rozważania fizyczne. Matematyczna kosmetyka (ćwiczenie 1.23) pozwala nam stwierdzić, że po przejściu wiązki promieniowania przez warstwę o grubości

$L$ , w której stężenie substancji wynosi  $C$ , jej natężenie ulega obniżeniu od  $I_0$  do  $I$ , przy czym

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha LC. \quad (1.94)$$

**Ćwiczenie 1.23.** Wyprowadź równanie (1.94).

Rozróżniamy:

- **molowy współczynnik absorpcji**, jeśli stężenie substancji wyrażone jest w  $\text{mol m}^{-3}$ . Jego wymiarem jest  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ ;
- **współczynnik absorpcji właściwej**, jeśli stężenie substancji wyrażone jest w  $\text{g m}^{-3}$ . Jego wymiarem jest  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

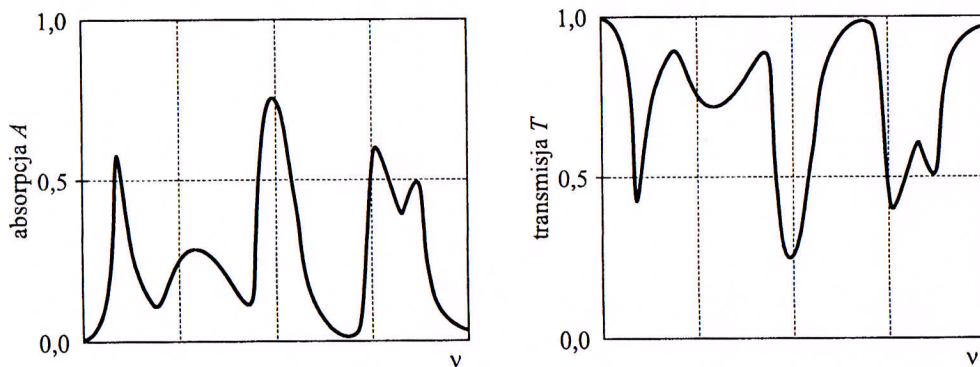
#### 4. Definicje.

- **Transmitancja** (dawniej transmisja, przepuszczalność)  $T = I/I_0$  – określa, jaka część energii promieniowania przeszła przez badany ośrodek.  $T \in (0, 1)$ ;  $T = 0$  wówczas, gdy całe promieniowanie zostało pochłonięte,  $T = 1$  wtedy, kiedy całe promieniowanie przeszło przez ośrodek. Transmitancję podaje się również w %.
- **Absorpcja**  $A = 1 - I/I_0$  – określa, jaka część energii promieniowania została pochłonięta przez badany ośrodek. Naturalnie  $A \in (1, 0)$ . Zwróć uwagę na podwójne znaczenie terminu absorpcja, określającego zjawisko i wielkość fizyczną.
- **Absorbancja**  $\mathcal{A} = \ln(I_0/I) = \ln \frac{1}{T}$  – określa, podobnie jak absorpcja, jaka część energii promieniowania została pochłonięta przez badany ośrodek. Absorbancja jest wielkością o szczególnym znaczeniu w spektroskopii molekularnej, wynikającym z zależności (1.94). Oczywiście  $\mathcal{A} \in (\infty, 0)$ ;  $\mathcal{A} = \infty$  wówczas, gdy całe promieniowanie zostało pochłonięte,  $\mathcal{A} = 0$  wtedy, kiedy całe promieniowanie przeszło przez ośrodek.

Czasami wykorzystujemy wielkość nazywaną **ekstynkcją**,  $E$ . Jest ona analogiczna do absorbancji  $\mathcal{A}$ , a jej miarą jest współczynnik ekstynkcji  $e$ , będący sumą współczynnika absorpcji  $\alpha$  i tzw. współczynnika rozpraszania  $\sigma$ . Ten ostatni określa z kolei osłabienie wiązki promieniowania po przejściu przez ośrodek na skutek rozpraszania (rozdział 2.7); wprowadzamy go analogicznie jak współczynnik  $\alpha$  (s. 68). W przypadku ośrodków silnie rozpraszających (dymy, koloidy) ekstynkcja znacznie różni się od absorpcji. *Uwaga!* Terminy: absorbancja, absorpcja, wartość absorpcji, ekstynkcja i gęstość optyczna oznaczały dawniej tę samą wielkość, którą tu oznaczono symbolem  $\mathcal{A}$ .



Widma można przedstawiać za pomocą zależności postaci  $A = A(\nu)$ ,  $T = T(\nu)$ ,  $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\nu)$ ,  $A = A(\lambda)$  itp. Istnieją proste związki między nimi; przykład znajduje się na rysunku 1.25.



Rys. 1.25. Porównanie widm  $A = A(\nu)$  i  $T = T(\nu)$

5. *Prawo Lamberta–Beera*. Proporcjonalna zależność absorbancji od stężenia i grubości warstwy absorbującej (równanie 1.94) nosi nazwę **prawa Lamberta–Beera** i stanowi podstawę spektralnych metod analizy ilościowej.

### *Integralny współczynnik absorpcji*

Przy wyprowadzaniu równania (1.94) zakładaliśmy, że energie fotonów pasują do różnicy energii poziomów energetycznych badanego ośrodka. Okazuje się jednak, że absorpcja promieniowania zachodzi – w różnym stopniu – przy różnych częstościach  $\nu$ , co jest konsekwencją rozmycia poziomów energetycznych cząsteczek. Efekt ten jest szczególnie widoczny w widmach cząsteczek wieloatomowych. Wnioskujemy więc, że współczynnik absorpcji  $\alpha$  jest funkcją częstości promieniowania,  $\alpha = \alpha(\nu)$ .

1. Rozpatrzmy wąskie pasmo spektroskopowe z maksimum w  $\nu_{nw}$ , przedstawione na rysunku 1.26. W niewielkim przedziale  $(\nu, \nu + \Delta\nu)$  równanie (1.92) można zapisać w postaci

$$\Delta I = -\alpha(\nu) I C \Delta x, \quad (1.95)$$

gdzie  $I$  jest funkcją częstości promieniowania zdefiniowaną równaniem (1.43).

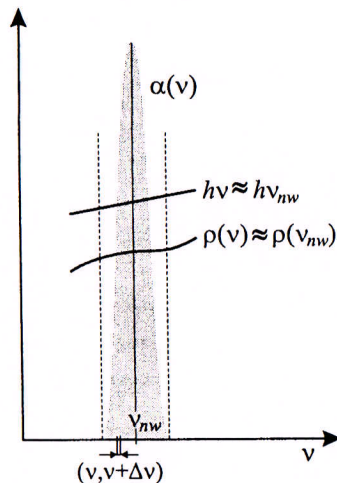
Rys. 1.26. Pas w całym rozwarównie również przyjm

### 2. $\Delta I$ mo

- $\Delta$
- $\Delta$
- nc
- z
- ca
- $\Delta$
- od
- $\Delta$

### Ćwi

Współcz.  
Korzysta



Rys. 1.26. Pasma absorpcyjne. Zakładamy, że zmiany intensywności promieniowania są niewielkie w całym rozważanym zakresie, tj.  $\rho(\nu) \approx \rho(\nu_{nw})$ , a pasmo jest na tyle wąskie, że częstość przejść również przyjmujemy za stałą,  $\nu \approx \nu_{nw}$

2.  $\Delta \mathcal{I}$  możemy również wyznaczyć opierając się na następującym rozumowaniu:

- $\Delta \mathcal{I} \sim \Delta x$ , gdzie  $\Delta x$  jest grubością warstwy absorbującej (Rys. 1.24).
- $\Delta \mathcal{I} \sim n(\nu)$ , gdzie  $n(\nu)\Delta\nu$  jest liczbą cząsteczek przypadającą na jednostkę objętości, zdolnych pochłaniać promieniowanie o częstościach z zakresu  $(\nu, \nu + \Delta\nu)$ . Oczywiście  $\int_0^\infty n(\nu) d\nu = \mathcal{N}$ , gdzie  $\mathcal{N}$  jest całkowitą liczbą cząsteczek w jednostce objętości.
- $\Delta \mathcal{I} \sim h\nu$ , gdyż zgodnie z definicją intensywność promieniowania zależy od energii fotonów (przyjmujemy, że w rozważanym przedziale  $(\nu, \nu + \Delta\nu)$  energia fotonów jest stała).

**Ćwiczenie 1.24.** Uzasadnij słuszność równania 1.95.

Współczynnikiem proporcjonalności jest szybkość przejścia  $W_{nw} = B_{nw}\rho$ . Korzystając z zależności (1.43) otrzymujemy

$$W_{nw} = B_{nw} \frac{\mathcal{I}}{c}, \quad (1.96)$$

gdzie  $c$  jest prędkością światła. Ostatecznie otrzymujemy

$$\Delta \mathcal{I} = -B_{nw} \frac{n(\nu) h\nu}{c} \mathcal{I} \Delta x. \quad (1.97)$$

Znak „-” wprowadzono w ten sam sposób, co poprzednio. Porównanie równań (1.95) i (1.97) pozwala na identyfikację współczynnika absorpcji  $\alpha$  jako

$$\alpha(\nu) = B_{nw} \frac{n(\nu) h\nu}{C c}, \quad (1.98)$$

gdzie  $C$  oznacza stężenie substancji absorbującej. Całkując powyższe równanie po całym zakresie częstości i korzystając z  $h\nu \approx h\nu_{nw}$  (niewielka szerokość pasma), uzyskujemy

$$\int_0^\infty \alpha(\nu) d\nu = \frac{N_A h\nu_{nw}}{c} B_{nw}. \quad (1.99)$$

Podczas wyprowadzenia tego równania skorzystano z zależności  $\frac{N}{C} = N_A$ , gdzie  $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  jest liczbą Avogadra.

Uzyskaliśmy jedną z najważniejszych zależności w spektroskopii molekularnej, mianowicie

$$\int_0^\infty \alpha(\nu) d\nu \sim B_{nw}.$$

Równanie (1.99) stanowi pomost między mierzalną eksperymentalnie wielkością jaką jest  $\alpha(\nu)$  a teoretycznie obliczanym współczynnikiem absorpcji  $B_{nw} \sim |\mu_{nw}|^2$ . Całkę w równaniu (1.99) nazywamy **integralnym współczynnikiem absorpcji**.

### ***Odstępstwa od prawa Lamberta-Beera***

Odstępstwa od prostoliniowego przebiegu zależności absorbancji od stężenia substancji absorbującej wynikają między innymi z:

1. *przemian chemicznych*, którym absorbująca substancja może ulegać wraz ze zmianą stężenia (dysocjacja/asocjacja, hydroliza, kompleksowanie itp.). Wyobraźmy sobie układ, w którym na skutek zmiany stężenia analizowana substancja przechodzi w nieabsorbującą przy danej długości fali formę.<sup>15</sup> W konsekwencji sygnał absorpcyjny zostaje osłabiony, więc prostoliniowa zależność absorbancji od stężenia przestaje być słuszna. Efekt ten można wyeliminować na przykład przez zmianę długości fali, przy której prowadzony jest pomiar, zmianę pH badanego roztworu;

<sup>15</sup>Przykładem posłuży układ dwuchromian – chromian,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ . Rozcieńczenie roztworu dwuchromianu powoduje znaczne przesunięcie maksimum absorpcji elektronowej, przejawiające się zmianą barwy z pomarańczowej na żółtą.

2. zmian oddziaływań międzycząsteczkowych towarzyszących zmianom stężenia roztworu;
3. małej dokładności pomiaru absorbancji w przypadku dużych wartości stężeń;
4. innych przyczyn,<sup>16</sup> specyficznych dla danej metody.

### **Prawo addytywności absorbancji**

Z analitycznego punktu widzenia istotne jest **prawo addytywności absorbancji**: jeżeli w roztworze znajduje się kilka substancji absorbujących, to absorbancja całkowita jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników, tj. dla danej grubości warstwy  $L$  mamy

$$A = \sum_i A_i = \left( \sum_i \alpha_i C_i \right) L, \quad (1.100)$$

gdzie  $C_i$  oznacza stężenie  $i$ -tej substancji.

### **1.3.5. Jednostki stosowane w spektroskopii**

Na zakończenie rozdziału *Podstawy spektroskopii* dokonamy przeglądu podstawowych jednostek określających wielkość absorbowanego lub emitowanego kwantu promieniowania. Przypominamy, że dla promieniowania o częstotliwości  $\nu$  i długości fali  $\lambda$  obowiązują zależności

$$E = h\nu \quad \text{oraz} \quad \nu\lambda = c.$$

A zatem

- **j.at.** (jednostka atomowa), inaczej **hartree**. Jest to jednostka energii otrzymana przy założeniu, że  $\hbar = h/2\pi = 1$ ,  $e = 1$ ,  $m_e = 1$ . Używana jest głównie w chemii kwantowej, nie ma praktycznego zastosowania w spektroskopii;
- **kcal/mol**, **kJ/mol** i **eV**. Są to jednostki energii stosowane najczęściej w spektroskopii elektronowej;
- **cm<sup>-1</sup>**. Jest to jednostka liczby falowej,  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ , stosowana najczęściej w spektroskopii oscylacyjnej (czasem elektronowej);

<sup>16</sup>Jedną z nich jest niepełna monochromatyzacja wiązki promieniowania elektromagnetycznego w przyrządach spektroskopowych starszej generacji, wynikająca z niedoskonałości układów optycznych (np. wykorzystania filtrów barwnych) oraz ze skończonej szerokości szczelin przepuszczających promieniowanie.

- **Hz.** Jest to jednostka częstości stosowana najczęściej w zakresie mikrofal i fal radiowych;
- **nm i Å.** Są to jednostki długości fali stosowane najczęściej w chemii analitycznej w zakresie widzialnym i w bliskim nadfiolecie;
- **jednostka względna** (np. ppm). Stosowana jest między innymi w spektroskopii NMR.

Powyższe jednostki połączone są ze sobą zależnościami proporcjonalności, a niektóre współczynniki przeliczeniowe podano w tabeli 1.4.

Tab. 1.4. Współczynniki przeliczeniowe jednostek najczęściej wykorzystywanych w spektroskopii

↓ z / na →	kcal/mol	eV	cm <sup>-1</sup>	Hz
J	$1,4398 \times 10^{20}$	$6,2415 \times 10^{18}$	$5,0340 \times 10^{22}$	$1,5092 \times 10^{33}$
kcal/mol		$4,3349 \times 10^{-2}$	$3,4963 \times 10^2$	$1,0482 \times 10^{13}$
eV			$8,0655 \times 10^3$	$2,4180 \times 10^{14}$
cm <sup>-1</sup>				$2,9979 \times 10^{10}$

Natomiast długość fali elektromagnetycznej (w cm) odpowiadającej danemu przejściu określamy jako odwrotność liczby falowej  $\bar{\nu}$ .