

Jeśli maksimum pasma absorpcyjnego kompleksu przesunięte jest dość znacznie względem maksymalnej absorpcyjności donora i akceptora /tzn., gdy dla  $\lambda_{DA}^{max}$  mamy  $\epsilon_D \approx 0$  i  $\epsilon_A \approx 0$ , to wtedy pomiar gęstości optycznej roztworu z kompleksem daje dla  $\lambda_{DA}^{max}$  zależność:

$$D' = \epsilon_{DA} \cdot [DA] \cdot l \quad /8/$$

gdzie: l - grubość kwarty,  $\epsilon_{DA}$  - współczynnik molowy absorpcji kompleksu dla  $\lambda_{DA}^{max}$ .

Korzystając z równań /8/ i /80/, możemy otrzymać zależność zwaną równaniem Benesi-Hildebranda:

$$\frac{[A]_0 \cdot l}{D'} = \frac{1}{\epsilon_{DA}} + \frac{1}{K_{DA} \cdot \epsilon_{DA}} \cdot \frac{1}{[D]} \quad /8/$$

Odkładając lewą stronę równania w funkcji odwrotności stężenia donora otrzymujemy się linię prostą, której przecięcie z osią daje wartość  $\epsilon_{DA}$ , a z nachylenia prostej można wyliczyć stałą  $K_{DA}$ . Pomiar  $D'$  dokonuje się w warunkach, w których odnośnikiem jest roztwór z donorem o identycznym stężeniu co w próbce badanej ale bez akceptora.

#### IV. ABSORPCJA I EMISJA ŚWIATŁA

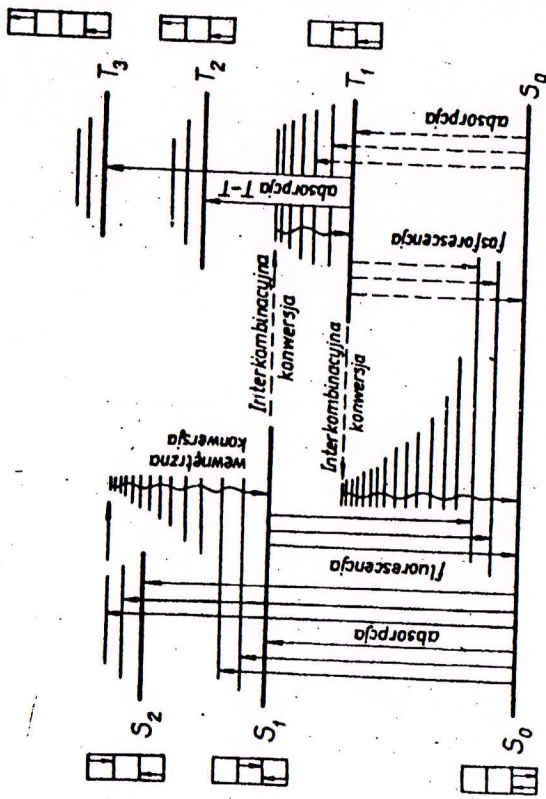
Schemat Jabłońskiego przejść w drobinie

Po akcie absorpcji drobina znajduje się w jednym ze swych stanów wzbudzonych charakteryzujących się nadwyżką energii elektronowej /oscylacyjnej /elektronowo-oscylacyjnej/ względem stanu podstawowego. Jest to stan równowagi chwiejnej, w której drobina nie może znajdować się nieskończenie długo, stąd też po pewnym czasie, w którym czasem życia, spontanicznie przechodzi ona do swego stanu podstawowego, tracąc nadwyżkę energii. Okazuje się, że strata nadwyżki energii odbywać może się na różnych drogach z tym, że zawsze powinien być musi bilans energii. Bilans ten na podstawie obserwacji spektroskopowych nie wydawał się tak oczywisty a to dlatego, obserwowane kwanty wyemitowane przez drobinę bywały znacznie większe od kwantów zaabsorbowanych.

W celu spełnienia prawa zachowania energii trzeba założyć, że oprócz promienistej drogi utraty energii istnieje i droga bezpromienistej utraty. Analizując rodzaje obserwowanej emisji pochodzącej od wzbudzonych drobin, Jabłoński zaproponował schemat poziomów energetycznych w drobinie, który w swej zmodyfikowanej formie stał się podstawą wyjaśnienia różnych mechanizmów promieniowania drobin. Schemat ten, dziś powszechnie przyjęty, przedstawia rysunek

Okazuje się, że w stosunku do poziomu podstawowego  $S_0$  w drobinie istnieją dwa różne układy poziomów wzbudzonych: układ singletowy  $S_1$  i układ trypletowy  $T_1$ , charakteryzujące się zupełnie inną naturą, wyrażoną m.in. w zakresie przejść promienistych pomiędzy poziomami energetycznymi obu tych systemów. Zakaz ten, że się z tym, o czym już w rozdziale I wspomiano, że systemy te posiadają zawsze wypadkowy spin obu zewnętrznych elektro-





2 r ó d ł o: Bibliografia poz. [ 7 ].

Rys. 10. Zmodyfikowany schemat Jabłońskiego poziomów energetycznych w drobinie z znanymi poziomami możliwości różnych przejść promienistych i bezpromienistych

nów równy zero  $S = s_1 + s_2 = 0$ , niezależnie od tego czy jeden z nich jest wzbudzony czy nie, natomiast system trypletowy posiada zawsze spin równy jedności /całkowita liczba kwantowa spinowa  $S = s_1 + s_2 = 1$ , a przejścia między poziomami o różnej krotności są wzbronione /tzw. zakaz przejść interkombinacyjnych/. Nie są jednakże zabronione przejścia bezpromieniste pomiędzy tymi systemami, dzięki czemu na skutek nakładania się poziomów oscylacyjnych między odpowiednim elektronowym poziomem singletowym a trypletowym możliwe są bezpromieniste przejścia, tzw. konwersji interkombinacyjnej.

Takie oddziaływanie między poziomami oscylacyjnymi różnych stanów elektronowych w układzie jednego systemu również istnieje /sprzężenie wzbronowe/, co prowadzi do bezpromienistej utraty energii oscylacyjnej wewnątrz tego systemu, utraty zwanej konwersją wewnętrzną.

Pojęcie konwersji wewnętrznej można by jeszcze rozszerzyć o tzw. relaksację oscylacyjną, polegającą na bezpromienistej utracie energii z poziomów oscylacyjnych wyższych do oscylacyjnego zerowego danego stanu elektronowego. To ostatnie zjawisko łączy się z pobudzeniem drobin w czasie absorpcji do stanów niezrównoważonych z otoczeniem /z nadwyżką energii oscylacyjnej w stosunku do rozkładu zrównoważonego zależnego od temperatury/, zwanych stanami Francka-Condon /patrz rozdz. II, a także rys. 16/.

Jak na rysunku 10 widać, pierwszy trypletowy poziom wzbudzony T<sub>1</sub> leży poniżej pierwszego poziomu singletowego wzbudzonego S<sub>1</sub>, co w sposób zadawalający pozwala wyjaśnić nam istnienie dwóch różnych rodzajów świecenia drobin, a mianowicie tzw. fluorescencji i fosforescencji. Fluorescencją nazywamy przejścia promieniste ze stanu wzbudzonego S<sub>1</sub> do stanu podstawowego S<sub>0</sub> /S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>/, natomiast przejście promieniste ze stanu wzbudzonego trypletowego T<sub>1</sub> na poziom podstawowy S<sub>0</sub> nazywamy fosforescencją /T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>/. Wzbudzenie drobin do poziomu T<sub>1</sub> odbywa się za pośrednictwem poziomu S<sub>1</sub> i procesu interkombinacyjnej konwersji, gdyż przejście bezpośrednie S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub> jest wzbronione, a więc mało wydajne. Zachodzić tu może pytanie, dlaczego proces odwrotny, a więc emisja T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> jest obserwowany i to nieraz z dużym natężeniem? Odpowiedź zawiera się w tym, że proces ten nie jest całkowicie wzbroniony a tylko prawdopodobieństwo przejścia jest bardzo małe /wyjaśnienie przyczyn tego faktu przekracza ramy niniejszego skryptu/, co wpływa na wydłużenie czasu życia elektronu w tym stanie /pkt 3 niniejszego rozdziału/.

Elektrony na poziomie T<sub>1</sub>, chociaż "żyją" długo w tym stanie, znajdują się jakby w pułapce energetycznej, gdyż jest to najniższy stan wzbudzony w drobinie, a jednocześnie jest to stan niestabilny, z którego elektron musi powrócić na poziom podstawowy. Jeśli tylko w sposób ciągły będziemy pobudzali zbiór drobin do stanu S<sub>1</sub> /lub S<sub>1</sub>/, to automatycznie częściowo będziemy także zasilałi stany trypletowe /T<sub>1</sub> lub T<sub>1</sub>/, intensywne wzbudzenie może sprawić, że to "pompowanie" do stanu T<sub>1</sub> poprzez S<sub>1</sub> będzie bardzo wydajne, a natężenie fosforescencji zależe także i od populacji tego stanu, stąd



też można stworzyć takie warunki, aby proces fosforescencji był wydajny.

Wymieniono tutaj dwa rodzaje świecenia drobin: fosforescencję i fluorescencję; jest tych procesów więcej, ale jest to temat, który nie dotyczy treści tego skryptu. Wystarczy dodać, że wszystkie procesy promienistych przejść noszą ogólną nazwę przejść luminescencyjnych lub wprost luminescencji drobin.

## 2. Związek między natężeniem luminescencji a absorpcją światła

### 2.1. Uwagi ogólne

Związek pomiędzy ilością zaabsorbowanych fotonów w pewnej elementarnej objętości a liczbą wyemitowanych z tej objętości badanej próbki, zawarty jest wprost w definicji kwantowej wydajności luminoforu. Definicja ta może więc posłużyć jako punkt wyjściowy do określenia zależności między natężeniem wyemitowanej luminescencji a natężeniem światła zaabsorbowanego, jeśli weźmiemy pod uwagę warunki, w jakich absorpcja zachodzi a emisja jest obserwowana. Na wstępie narzucza się obserwatorowi natychmiast jedna istotna różnica: podczas gdy absorpcja światła wzbudzonego zachodzi wszędzie w kierunku kierunku i może być mierzona w wartościach bezwzględnych, emisja luminescencji rozchodzi się we wszystkich możliwych kierunkach /w pełnym kącie bryżowym/ i niezależnie od sposobu pomiaru emisji /tj. wyboru kierunku obserwacji/ tylko część całkowitej luminescencji może być rejestrowana przez detektor, a wyliczanie jej bezwzględnej wartości jest bardzo trudne.

Aby obliczyć całkowity strumień wyemitowanych fotonów, trzeba znać nie tylko bezwzględną wydajność kwantową luminoforu, dokładną wartość kąta bryżowego, z którego "zbierane" jest światło luminescencji przez detektor, ale uwzględnić także własności układu pomiarowego wraz z detektorem i własności fizyczne panujące wewnątrz roztworu badanego.

Obliczenia te wymagają wprowadzenia kilku poprawek dosyć uciążliwych do oszacowania i wprowadzających pewien dodatkowy błąd do ostatecznych wyników. W związku z tym zadawaliśmy się zwykle jedynie pomiarami względnymi, co do których wymagamy tylko spełnienia warunku ściślejszej proporcjonalności do prawdziwej luminescencji, zwanej całej luminescencją wewnętrzną, i przy bardzo dokładnych badaniach uwzględnienia dwóch poprawek, a mianowicie: wpływu tzw.

efektu filtra wewnętrznego i wpływu tzw. reabsorpcji. Druga poprawka związana jest z efektami zachodzącymi na drodze od punktu luminescencyjnego do wyjścia z kuwety i dotyczy powtórnej absorpcji pierwotnie emitowanego przez drobinę światła przy przechodzeniu tegoż promieniowania przez roztwór; natomiast pierwsza związana jest z efektami zachodzącymi na drodze od wejścia do kuwety do punktu luminescencyjnego i dotyczy faktu różnej absorpcji światła wzbudzonego na różnej głębokości od powierzchni kuwety. Ta pierwsza poprawka wiąże się ściśle z intensywnością luminescencji wewnętrznej i dlatego zostanie obecnie omówiona.

### 2.2. Efekt filtra wewnętrznego

Rozważmy wiązkę światła ściśle monochromatyczną padającą na przednią ścianę kuwety. Wówczas korzystając z definicji na kwantową wydajność, całkowity strumień emitowanej przez luminofor luminescencji wyniesie:

$$\Phi_L = \Phi_A \cdot \eta_Q \quad /83/$$

gdzie:  $\Phi_A$  - całkowity strumień zaabsorbowanej energii,  $\eta_Q$  - bezwzględna wydajność kwantowa luminoforu.

Jak już wyżej wspomniano, pomiar  $\Phi_L$  jest niezwykle trudny, stąd też zajmujemy się jedynie znalezieniem zależności pomiędzy względnym natężeniem światła luminescencji  $F_L$  od natężenia światła pochłoniętego wyrażonego przez natężenie światła wzbudzonego  $I_0^A$ . Natężenie wzbudzonego dochodzące do głębokości  $x$  /rys. 2/ od powierzchni kuwety  $I_x$  wynosi zgodnie z prawem Lambert - Beera:

$$I_x = I_0^A e^{-\epsilon c x} \quad /84/$$

gdzie:  $c$  - stężenie luminoforu,  $\epsilon$  - molarny współczynnik absorpcji.

Wewnątrz warstwy  $dx$  na tej głębokości zostanie zaabsorbowana część natężenia będąca różnicą wartości na początku i końcu tej warstwy, tj.:



profesorom Czesławowi Bojarskiemu (Politechnika Gdańska) i Stefanowi Paszycowi (Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu) dziękuję za wkliwne przeczytanie manuskryptu i cenne uwagi. Pani Renacie Basis dziękuję za pomoc techniczną. Szczególnie serdecznie dziękuję pani red. mgr Katarzynie Filipiak za duży wkład pracy w przygotowaniu niniejszego podręcznika do druku.

Wejherowo, lipiec 1988

Autor

## ROZDZIAŁ I

# WSTĘPNE WIADOMOŚCI O LUMINESCENCJI

## §1. LUMINESCENCJA

Luminescencja nazywamy ogólnie promieniowanie, które nie jest wyłącznym pochodzenia termicznego. Jak wiadomo, promieniowanie temperaturowe każdego ciała znajdującego się w równowadze cieplnej z otaczającym je środowiskiem podlega prawu Kirchhoffa, z którego wynika, że stosunek widmowej zdolności emisyjnej dowolnego ciała do jego widmowej zdolności absorpcyjnej nie zależy od jego własności (jest jednakowy dla wszystkich ciał), lecz jest funkcją zależną jedynie od częstości i temperatury. W temperaturze pokojowej długość fali promieniowania temperaturowego leży w obszarze podczerwieni, tymczasem substancje luminescujące w podobnych warunkach emitują promieniowanie widzialne lub ultrafioletowe pod wpływem różnych czynników zewnętrznych (jak na przykład w wyniku wzbudzenia światłem). Właśnie na tę właściwość zwrócił już w 1888 roku uwagę Wiedemann [1]. Według niego promieniowanie luminescencyjne jest nierównoważone i stanowi nadwyżkę promieniowania nad promieniowaniem temperaturowym. Ponieważ definicja luminescencji podana przez Wiedemanna była niepełna, więc dla odróżnienia luminescencji od innych rodzajów promieniowania, jak na przykład światła odbitego i rozproszonego, rozpraszania ramanowskiego lub promieniowania Czerenkowa, Wawilow [2, 3] uogólnił ją w sposób następujący. Luminescencją nazywamy nadwyżkę promieniowania ciała nad promieniowaniem temperaturowym tego samego ciała w danej części widmowej i w danej temperaturze, która ponadto charakteryzuje się skończonym czasem trwania świecenia, to znaczy nie zanika natychmiast po przetrwaniu wzbudzenia.

Luminescencję dzieli się w zależności od sposobu wzbudzenia na:

- fotoluminescencję, wywołaną promieniowaniem optycznym (niejonizującym);
- katodoluminescencję, wywołaną szybkimi elektronami;
- radioluminescencję, wywołaną promieniowaniem jonizującym o dużej energii (cząstki  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ );

- rentgenoluminescencję, wywołaną promieniami X;
- elektroluminescencję, wzbudzoną polem elektrycznym (stałym lub zmiennym);
- tryboluminescencję, wywołaną siłami tarcia i elektrostatycznymi;
- sonoluminescencję, wywołaną promieniowaniem ultradźwiękowym;
- chemiluminescencję, wywołaną procesami chemicznymi (zwykle utlenianiem);



- i) elektrochemiluminescencję, wywołaną procesami chemicznymi zainicjowanymi polem elektrycznym, oraz
- j) bioluminescencję, wywołaną procesami biologicznymi (zazwyczaj pochodzenia enzymatycznego).

Zajmiemy się fotoluminescencją, a więc luminescencją wywołaną absorpcją promieniowania świetlnego w obszarze ultrafioletowym i widzialnym. W przypadku pozostałych rodzajów luminescencji większość omawianych tu sposobów detekcji luminescencji może być z powodzeniem stosowana.

## § 2. SUBSTANCJE LUMINEZUJĄCE

Spośród licznej grupy luminezujących substancji na uwagę zasługują następujące związki organiczne:

1. Molekuły aromatyczne i heterocykliczne, które emitują luminescencję w fazie gazowej, ciekłej, polimerowej i krystalicznej oraz w ciekłych i sztywnych roztworach.
2. Molekuły licznych barwników (np. fluoresceina, cozyrna, rodamina).
3. Molekuły biologiczne, jak na przykład:
  - a) aromatyczne aminokwasy (tryptofan, tyrozyna, fenyloalanina) w białkach, i RNA,
  - b) zasady nukleinowe (adenina, guanina, uracil, cytozyna, tymina) w DNA
  - c) chlorofil i karotenoidy w fotosyntetycznych chloroplastach oraz
  - d) niektóre witaminy i hormony.

## § 3. ROZPUSZCZALNIKI TWORZĄCE NISKOTEMPERATUROWE SZKLIWA

Bardzo często zachodzi konieczność pomiaru własności fotoluminescencyjnych związków organicznych w sztywnych przezroczystych ośrodkach w temperaturze pokojowej, a także w niskich temperaturach. Do badań fluorescencyjnych w zakresie temperatur ujemnych i pokojowej nadają się także tworzywa polimerowe jak np.

Tabela 1.1

Roztworzalnik	Skrót
etanol/metanol 3:1	EtOH/MeOH
eter dietylowy/2-metylobutan/etanol 5:5:2	EMBE
eter dietylowy/etanol/toluen 2:1:1	EET
etanol/eter dietylowy 2:1	EtOH/E
2-metylobutan/metylocykloheksan	MB/MCH
1-butanol/2-metylobutan 3:7	B/MB
2-metylobutan/3-metylopentan 6:1	MB/3-MP
3-metylopentan	3-MP
2-metylotetrahydrofuran	MTHF

Roztworzalniki tworzące niskotemperaturowe przezroczyste szkliwa

polimetakrylan metylu (PMMA), alkohol poliwinylowy (PVA), octan celulozy. Niektóre mieszaniny rozpuszczalników w niskich temperaturach tworzą przezroczyste szkliwa. Najważniejsze z nich wymienione są w tabeli 1.1.

## § 4. PRAWO KNOBLAUCHA

Knoblauch [4] pierwszy ustalił ścisłą proporcjonalność pomiędzy natężeniem światła fotoluminescencji a natężeniem światła wzbudzącego. Do wzbudzania roztworu używał światła słonecznego i ostabiał je za pomocą zakopconych szkieł. Obserwacji dokonywał za pomocą spektrofotometru. Proporcjonalność stwierdził przy zmianach natężenia światła wzbudzącego w stosunku 1:6400. Następnie Hattwich [5] potwierdził tę proporcjonalność dla natężeń światła wzbudzącego znacznie silniejszych od natężenia światła słonecznego\*).

## § 5. PODSTAWOWE CHARAKTERYSTYKI LUMINESCENCJI

Świecenie roztworów charakteryzują cztery zasadnicze cechy: widma absorpcji i emisji, wydajność, czas trwania (czas zaniku świecenia) oraz anizotropia emisji (polaryzacja). Wzajemne położenie pasm pochłaniania i fluorescencji dla *p-terfenylu* i *9,10-difenyloantracenu* w cykloheksanie, przedstawione na rys. 1.1, jest typowe dla wszystkich luminezujących molekuł organicznych. Stokes [6] i Lommel [7] ustalili następujące dwie charakterystyczne cechy:

- 1) Pasma fluorescencji i jego maksimum są przesunięte w stronę długofalową względem pasma absorpcji i jego maksimum.
- 2) Pasma absorpcji i fluorescencji częściowo nakrywają się.

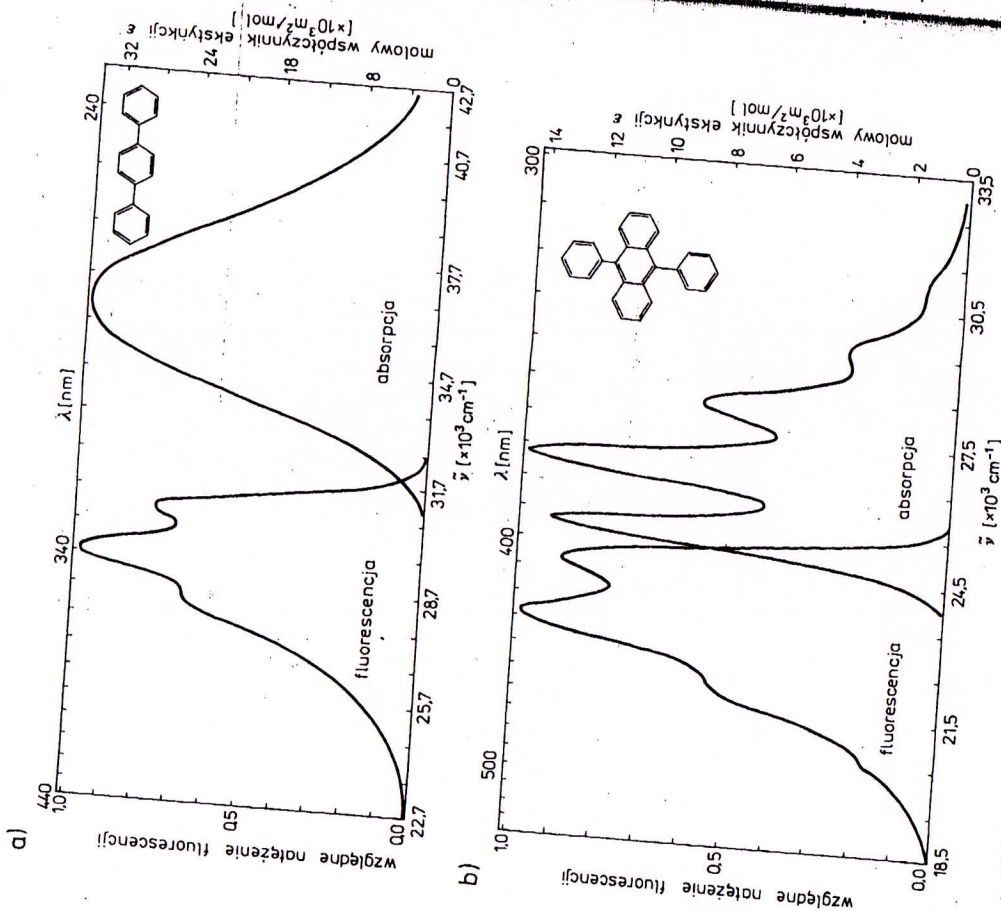
W 1852 roku Stokes [6] sformułował następującą regułę: częstość światła fluorescencji jest zawsze mniejsza od częstości światła wzbudzącego. Dopóki stosujemy światło wzbudzące leżące w obszarze widma absorpcji, który leży na prawo od granicy widma fluorescencji w stronę większych częstości, reguła Stokesa jest spełniona. Lecz gdy wzbudzamy fluorescencję światłem o częstości w obszarze nakładania się widm absorpcji i fluorescencji, reguła Stokesa jest naruszona. Tę część widma absorpcji nazywamy antystokesowską, w odróżnieniu od bardziej krótko-falowej części stokesowskiej. Podobnie mówimy o części stokesowskiej i antystokesowskiej widma fluorescencji zależnie od tego, czy odpowiada ona częstościom mniejszym, czy większym od częstości światła wzbudzącego.

Bezwzględną wydajnością kwantową  $Y_Q$  fotoluminescencji nazywamy stosunek liczby kwantów świetlnych  $n_E$  wypromieniowanych przez roztwór luminezujący do liczby zaabsorbowanych kwantów światła wzbudzącego  $n_A$ , których kosztem powstaje świecenie

$$Y_Q = \frac{n_E}{n_A} \quad (1.1)$$

\* W wypadku wzbudzenia światłem lasera mogą występować efekty nieliniowe.





Rys. 1.1. Widma absorpcji i fluorescencji (a) *p*-terfenylu i (b) 9,10-difenylantracenu w cykloheksanie w temperaturze pokojowej

Energetyczną wydajność fotoluminescencji definiuje się jako

$$Y_W = \frac{W_E}{W_A} \quad (1.2)$$

gdzie  $W_E$  oznacza wyemitowaną energię fotoluminescencji, a  $W_A$  — energię pochłoniętą przez luminofor.

Fotoluminescencję bardzo często charakteryzuje się za pomocą rozkładu widmowego. Za rzeczywiste lub wewnętrzne widmo uważamy takie widmo, które

odpowiada światłu fluorescencji w miejscu jego wytwarzania w małym elemencie objętości luminoforu. Takie widmo opisuje się za pomocą funkcji rozkładu której różniczką  $f(\lambda')d\lambda'$  przedstawia wytworzone natężenie fluorescencji w dziale długości fal  $\lambda'$  i  $\lambda' + d\lambda'$ . Zgodnie z tą definicją funkcja  $f(\lambda')$  odnosi się do całkowitego widma fluorescencji i jest następująco znormalizowana:

$$\int_0^\infty f(\lambda')d\lambda' = 1.$$

Zależnie od tego, czy jest to widmo energetyczne, czy kwantowe, rozróżni odpowiednio funkcję rozkładu  $f_W(\lambda')$  lub  $f_Q(\lambda')$ . Celowe jest wprowadzenie jeszcze jednego natężenia światła wzbudzającego natężenie fotoluminescencji odnosi do zaobcowanego natężenia światła wzbudzającego zamiast do całkowitego natężenia fotoluminescencji. Różniczką  $F(\lambda')d\lambda'$  przedstawia stosunek emitowanego natężenia światła wzbudzającego w określonym elemencie objętości  $F(\lambda')$  do zaobcowanej części wewnętrznej wydajnością fotoluminescencji. Powyższa funkcja proporcjonalna jest do funkcji widmowego rozkładu  $f(\lambda')$ :

$$F(\lambda') = Y f(\lambda').$$

Całkując obustronnie równanie (1.4) oraz biorąc pod uwagę warunek normalizacji (1.3) otrzymamy

$$Y = \int_0^\infty F(\lambda')d\lambda', \quad (1.5)$$

gdzie  $Y$  oznacza wewnętrzną wydajność fluorescencji. Związek pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi własnościami fluorescencji omówimy dokładniej nieco później.

Jeśli zanik natężenia fotoluminescencji po przetrwaniu wzbudzenia ( $t = 0$ ) opisany jest funkcją  $I(t)$ , to średni czas jej trwania możemy zdefiniować następująco:

$$\tau = \frac{\int_0^\infty I(t)t dt}{\int_0^\infty I(t) dt} \quad (1.6)$$

Podana definicja (1.6) średniego czasu świecenia jest słuszna dla dowolnego prawa zaniku.

W szczególnym przypadku, gdy całkowite natężenie fotoluminescencji zanika wykładniczo

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau},$$

wówczas  $\tau$  jest czasem, po którym natężenie światła fotoluminescencji od momentu przetrwania wzbudzenia zmaleje e-krotnie w stosunku do początkowej wartości  $I_0$ .

Dalszą ciekawą cechą fotoluminescencji lepkich lub sztywnych rozтворów jest jej anizotropia, wywołana tak zwaną fotoselekcją. W izotropowych rozтворach jej cylatory liniowe (momenty przejść) przyporządkowane molekułom tworzą izo-

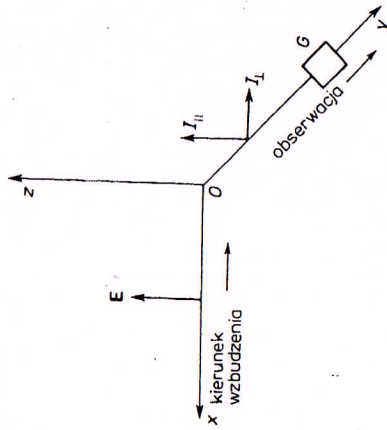


tropową całość. W czasie absorpcji światła liniowo spolaryzowanego (a także naturalnego) zostają wyróżnione w wyniku wzbudzenia tylko te molekuly, których kierunki oscylatorów są zgodne z kierunkiem wektora elektrycznego światła wzbudającego lub tworzą pewien kąt różny od  $\pi/2$ . Fakt, że światło fluorescencji lepkich roztworów luminescujących jest częściowo spolaryzowane, był po raz pierwszy zaobserwowany w 1920 roku przez Weigerta [8]. Stopień polaryzacji  $P$  i anizotropię emisji  $r$  definiuje się następująco [9]:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, \quad (1.8)$$

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}, \quad (1.9)$$

gdzie  $I_{\parallel}$  i  $I_{\perp}$  oznaczają względne natężenia składowych fotoluminescencji, odpowiednio równoległej i prostopadłej do kierunku wektora elektrycznego  $E$  liniowo spolaryzowanego światła wzbudającego (rys. 1.2).



Rys. 1.2. Schemat obserwacji przy pomiarach anizotropii emisji. Badany roztwór jest umieszczony w początku układu współrzędnych  $O$ . Fluorescencję obserwuje się wzdłuż kierunku  $y$ . Natężenia  $I_{\parallel}$  i  $I_{\perp}$  mierzy się po przejściu światła fluorescencji przez przyzmat Glana  $G$  dla dwóch położzeń względem wektora elektrycznego  $E$  światła liniowo wzbudającego

Stopień depolaryzacji  $\varrho$  definiujemy jako

$$\varrho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (1.10)$$

Pomiędzy anizotropią emisji, stopniem polaryzacji i depolaryzacji zachodzą następujące związki:

$$r = \frac{2P}{3-P} = \frac{1-\varrho}{1+2\varrho}, \quad \lambda = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (1.11)$$

$$P = \frac{3r}{2+r} = \frac{1-\varrho}{1+\varrho} \quad (1.12)$$

Wzbudząc światłem naturalnym (niespolaryzowanym) obserwuje się również częściową polaryzację fotoluminescencji. W tym wypadku wyróżnionym kierunkiem kierunkiem oscylatorów są zgodne z kierunkiem wektora elektrycznego światła wzbudającego lub tworzą pewien kąt różny od  $\pi/2$ . Fakt, że światło fluorescencji lepkich roztworów luminescujących jest częściowo spolaryzowane, był po raz pierwszy zaobserwowany w 1920 roku przez Weigerta [8]. Stopień polaryzacji  $P$  i anizotropię emisji  $r$  definiuje się następująco [9]:

Doświadczenie wykazuje, że wyżej wymienione cztery cechy charakteryzujące wyciecenie roztworów luminescujących są zależne od wielu czynników zewnętrznych. Gdy natężenie widm absorpcji i emisji jest znaczne, wówczas fluorescencja — zanim dotrze z wnętrza próbki na zewnątrz — jest reabsorbowana i pojawia się fluorescencja wtórna oraz wyższych rzędów. Temu procesowi ponownej absorpcji i fluorescencji towarzyszy zgodnie z regułą Stokesa zniekształcenie widma emisji, a także zmniejsza się wydajność świecenia i stopień polaryzacji. Średni czas życia świecenia atomów — wskutek wielokrotnego zatrzymywania energii wzbudzenia — wzrasta. Zagadnienie reabsorpcji i wtórnej fluorescencji będzie omówione w rozdziale 2.

## § 6. ROZKŁAD NATEŻEŃ W PASMIE EMISJI

Po raz pierwszy wbrew twierdzeniu Stokesa [6] Lommel [11, 12] wyraził pogląd, że rozkład natężeń w pasmie fluorescencji ciekłych roztworów nie zależy od częstości światła wzbudającego. Duże trudności techniczne związane ze słabym natężeniem światła fluorescencji oraz stosowaniem wizualnych metod detekcji sprawiły, że przez wiele lat otrzymywano ciągle sprzeczne wyniki. Dopiero Nichols i Merritt [13] oraz Jabloński [14] w swych pracach ostatecznie rozstrzygnęli o niestosowności twierdzenia Stokesa i potwierdzili pogląd Lommela. Nichols i Merritt [13] zbadali rozkład natężeń w pasmie fluorescencji w funkcji częstości światła wzbudającego dla wielu substancji fluoryzujących w ciekłych roztworach; m.in. dla fluoreceiny, rozyny, błękitu rezorcynowego, siarczanu chininy i chlorofilu. Pomiarzy wykonali za pomocą spektrofotometru Lummera i Brodhuna, stosując zamiast monochromatora spektroskop, z którego usunięto szczelinę kolimatora. W głównym ognisku umieścili błonien palnika acetylenowego. Wiązka świetlna wychodząca ze spektroskopu wzbudzała roztwór fluoryzujący znajdujący się w szklanym naczynku. Prostopadle do kierunku wiązki światła wzbudającego ustawili kolimator. Drugi kolimator był kierowany na płytkę pokrytą tlenkiem magnezu ( $MgO$ ), rozpraszającą światło źródła porównawczego (palnika acetylenowego). Zmieniając szerokość szczeliny kolimatora doprowadzali obserwowane przez okular wycinki widm do jednakowych natężeń. Szerokość szczeliny służyła im za miarę natężenia światła.

Przy wzbudzeniu monochromatycznym obserwowane natężenia fluorescencji są zwykle słabe i dlatego pomiary metodą subiektywną można uważać tylko za przybliżone. To skłoniło Jablońskiego [14] do podjęcia badań rozkładu natężeń metodą fotograficzną. Jabloński zbadał rozkłady natężeń w widmie fluorescencji roztworu fluoreceiny przy wzbudzeniu różnymi częstościami światła (do dalekiego fioletu  $\lambda = 253,7$  nm) i stwierdził, że po wprowadzeniu poprawek na reabsorpcję:



# 11 OGÓLNE CECHY SPEKTROSKOPII

**Hasła**

**Spektroskopia**  
Spektroskopia jest to analiza promieniowania elektromagnetycznego emitowanego, absorbowanego lub rozpraszanego przez atomy lub cząsteczki, gdy przechodzą one z jednego stanu energetycznego do drugiego.

**Widmo promieniowania elektromagnetycznego**  
Promieniowanie elektromagnetyczne to rozchodzące się w przestrzeni drgające pola elektryczne i magnetyczne. Częstość drgań określa różne zakresy widma elektromagnetycznego: fale radiowe, mikrofale, podczerwień, zakres widzialny, nadfiolet, promienie X oraz promienie  $\gamma$ . Energia promieniowania elektromagnetycznego o częstości  $\nu$  jest kwantowana — kwanty  $h\nu$  nazywane są fotonami.

**Reguły wyboru**  
Reguły wyboru określają, czy określone przejście spektralne jest dozwolone, czy wzbronione. Ogólna reguła wyboru opisuje właściwości, które musi mieć cząsteczka, aby mogły w niej zachodzić przejścia określonego typu. Szczegółowa reguła wyboru określa, jakie zmiany liczby kwantowej pozwalają na wystąpienie przejścia.

**Spektroskopia promieniowania rozproszonego**  
Spektroskopia emisyjna jest to analiza energii fotonów emitowanych przez cząsteczkę, która przechodzi z wyższego do niższego stanu energetycznego. Spektroskopia absorpcyjna jest to analiza energii fotonów pochłanianych z promieniowania padającego przez cząsteczkę, która przechodzi z niższego do wyższego stanu energetycznego. Spektroskopia promieniowania rozproszonego jest to analiza energii straconej lub získanej przez foton promieniowania padającego w wyniku jego oddziaływania z cząsteczką.

**Tematy pokrewne** Chemiczne i strukturalne skutki Promiennosci (I2)  
kwantowania (C7)

**Spektroskopia**

Teoria kwantowa wykazuje, że atomy i cząsteczki istnieją jedynie w dyskretnych stanach, z których każdy charakteryzuje się dyskretną, czyli kwantowaną wartością energii. Te stany nazywane są **poziomami energetycznymi** atomu lub cząsteczki. Spektroskopia jest to analiza promieniowania elektromagnetycznego emitowanego, absorbowanego lub rozproszonego przez atomy lub cząsteczki w czasie ich przejść z jednego stanu energetycznego do drugiego. Częstość,  $\nu$ , promieniowania elektromagnetycznego związanego z przejściem między poziomami o energii  $E_1$  i  $E_2$  opisana jest równaniem

$$h\nu = |E_1 - E_2| = |\Delta E|$$



W zależności od różnicy energii między poziomami (czyli energii kwantów) spektroskopia związana jest z różnymi zakresami widma promieniowania elektromagnetycznego.

Analiza widm atomowych (tematy G5 i G7) dostarcza informacji o elektronowej strukturze atomu. Cząsteczki mają jeszcze energię wynikającą z ich rotacji oraz drgań wiązań między atomami, dlatego widma cząsteczkowe są bardziej skomplikowane. Zawierają przejścia rotacyjne i oscylacyjne oprócz przejść elektronowych. Analiza widm cząsteczkowych dostarcza bogactwa informacji o cząsteczkowych poziomach energetycznych, długościach i mocy wiązań oraz o kątach między wiązaniami. Określone częstości spektralne związane są z pewnymi atomami i cząsteczkami, co oznacza, że spektroskopia jest szeroko używana do identyfikacji cząstek oraz monitorowania substratów i produktów, na przykład podczas badań kinetycznych (temat F1).

### Widmo promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowanie elektromagnetyczne są to rozchodzące się w przestrzeni drgające pola magnetyczne i elektryczne. Pola te drgają w zgodnej fazie z częstością  $\nu$ , jak fala sinusoidalna o długości  $\lambda$ . Wielkości te związane są relacją  $c = \nu\lambda$ , w której  $c$  oznacza prędkość światła w próżni ( $c = 2,9979246 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Wszystkie fale elektromagnetyczne poruszają się z tą prędkością. Częstość promieniowania elektromagnetycznego związana jest z jego liczbą falową,  $\bar{\nu}$

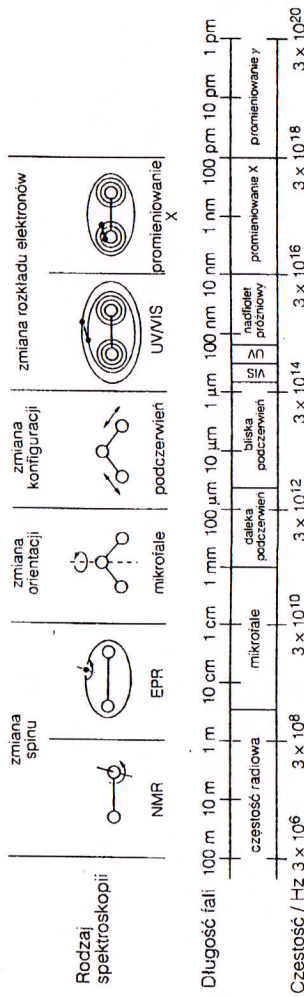
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Jednostką liczby falowej jest odwrotność centymetra,  $\text{cm}^{-1}$ . Poszczególne fotony promieniowania elektromagnetycznego charakteryzują się energią  $E$

$$E = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$$

Energia fotonu jest proporcjonalna do częstości i odwrotnie proporcjonalna do długości fali. Zakres długości fali promieniowania elektromagnetycznego obejmuje wiele rzędów wielkości, od ok.  $10^3 \text{ m}$  przy niskoenergetycznym krańcu widma (promieniowanie o małej częstości) do ok.  $10^{-12} \text{ m}$  przy krańcu wysokoenergetycznym (promieniowanie o dużej częstości) (rys. 1). Na przykład promieniowanie widzialne dla ludzkiego oka ma bardzo wąski zakres długości fali między ok.  $700$  i  $400 \text{ nm}$ .

Oddziaływanie zmiennych pól elektrycznego i magnetycznego z atomami i cząsteczkami obdarzonymi pewnymi właściwościami elektrycznymi i magnetycznymi jest podstawą różnych rodzajów spektroskopii. Ze względu na prostą zależność między energią i częstością promieniowania (lub długością jego fali) przejścia spektralne między różnymi rodzajami atomowych i cząsteczkowych poziomów energetycznych związane są z różnymi zakresami widma promieniowania elektromagnetycznego. Na przykład poziomy rotacyjnej energii cząsteczek są położone bliżej siebie niż poziomy energii oscylacyjnej, które z kolei są położone bliżej siebie niż poziomy energii elektronowej. Dlatego widma



Fys. 1. Widmo promieniowania elektromagnetycznego i rodzaje spektroskopii związane z różnymi zakresami spektralnymi

### Reguły wyboru

elektromagnetycznego z zakresu, odpowiednio, mikrofalowego, podczerwonego oraz widzialnego i nadfioletowego (rys. 1)

Reguły wyboru dla określonego typu energii atomowej lub cząsteczkowej decydują, czy przejście między określonymi dwoma poziomami energetycznymi jest dozwolone, czy wzbronione.

Ogólna reguła wyboru określa ogólne cechy cząsteczki, które powodują, że pewne typy przejść energetycznych mają niezerowe prawdopodobieństwo. Wartość tego prawdopodobieństwa przejścia określa jego intensywność (temat I2).

Szczegółowa reguła wyboru precyzuje, które pary stanów kwantowych połączone są przejściami dozwolonymi, jeśli tylko przejścia te są możliwe z punktu widzenia ogólnych reguł wyboru.

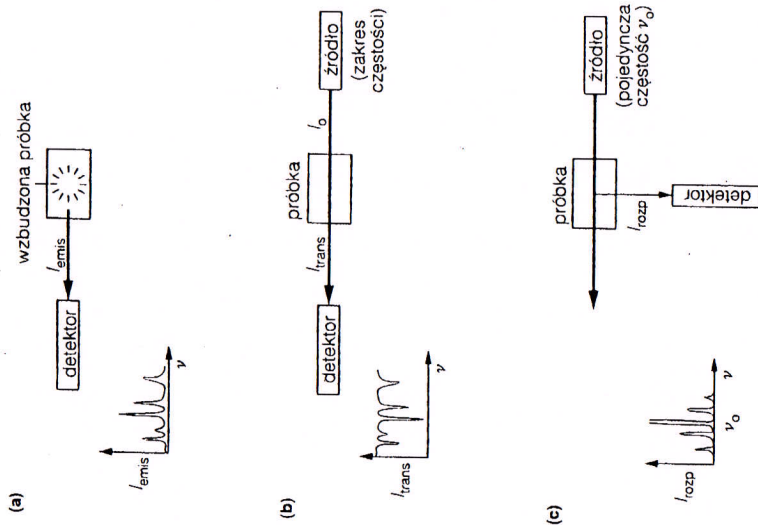
### Spektroskopia emisyjna, absorpcyjna i promieniowania rozproszonego

Różne rodzaje spektroskopii są przedstawione na rysunku 2. W spektroskopii emisyjnej bada się cząsteczki (lub atomy) w stanie wzbudzonym, które przechodzą do stanów o niższej energii i emitują nadmiar energii w postaci fotonu. Rozkład częstości emitowanych fotonów tworzy widmo emisyjne.

W spektroskopii absorpcyjnej foton o określonej częstości zostaje pochłonięty przez cząsteczkę, co powoduje jej przejście do stanu o wyższej energii. Widmo absorpcyjne otrzymuje się w wyniku rejestracji stosunku natężenia promieniowania przechodzącego do promieniowania padającego jako funkcji częstości promieniowania padającego.

W spektroskopii promieniowania rozproszonego, zwanej spektroskopią Ramana, monochromatyczna (o pojedynczej częstości) wiązka promieniowania zostaje skierowana na próbkę, a następnie analizuje się częstość promieniowania rozproszonego pod kątem prostym do wiązki padającej. Pewna część rozproszonego fotonów ma inną częstość niż fotony wiązki padającej, ponieważ w zderzeniach cząsteczka traci lub zyskuje energię. Fotony, które w wyniku oddziaływania utraciły część energii, mają mniejszą częstość niż promieniowanie padające (rozpraszanie Stokesowskie). Natomiast fotony, które zyskują energię w wyniku





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 wzbudzona próbka sama jest źródłem), element rozszczepiający (aby rozdzielić wiązki 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  $I$  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 wzbudzonych. 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.



## Aparatura

Na rysunku 2 w temacie I1 przedstawiono schematy podstawowych układów pomiarowych stosowanych w spektroskopii emisyjnej, absorpcyjnej i ramanowskiej. Trzema podstawowymi częściami składowymi spektrometru są: **źródło promieniowania** (niepotrzebne w spektroskopii emisyjnej), **element rozszczepiający promieniowanie** oraz **detektor**.

### Źródło promieniowania

**Źródło promieniowania** w spektroskopii absorpcyjnej musi emitować promieniowanie o pewnym zakresie częstości, jego rodzaj zależy zatem od badanego zakresu widma promieniowania elektromagnetycznego. W przypadku zakresu nadfioletowego, jako źródła o szerokich pasmach stosuje się deuterowe lub ksenonowe lampy wyladownicze w obudowie kwarcowej. W przypadku zakresu widzialnego używa się lampy wolframo-jodowej. Promieniowania z dalekiej podczerwieni dostarczają wyladowania w parach rtęci, umieszczonych w rurze kwarcowej, a promieniowania z bliskiej podczerwieni — grzane włókno ceramiczne. Promieniowanie mikrofalowe jest generowane przez urządzenie zwane **kli- stromem**. Promieniowanie o częstości radiowej (niezbędne w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego) jest generowane przez zmiennej prąd elektryczny o odpowiedniej częstości, płynący w cewce.

W spektroskopii Ramana wymagane jest monochromatyczne źródło promieniowania o dużym natężeniu, którym obecnie jest laser (emitujący promieniowanie widzialne lub nadfioletowe).

### Element rozszczepiający

**Element rozszczepiający** stosowany jest do rozdzielania promieniowania emitowanego, przepuszczonego lub rozproszonego przez próbkę na promieniowanie składowe o określonych częstościach. W niektórych zastosowaniach **spektroskopii absorpcyjnej** element rozszczepiający stosuje się do rozdzielania szerokiego pasma promieniowania źródła na składowe o jednej częstości, zanim dotrze ono do próbki. Najprostszym elementem rozszczepiającym jest **pryzmat kwarcowy** lub szklany. Szereko stosowane są także **siatki dyfrakcyjne**. Są to płytki szklane lub ceramiczne, na których wryto wiele równoległych linii, w odstępach porównywalnych z długością fali rozszczepianego promieniowania. Promieniowanie padające na powierzchnię siatki zostaje odbite pod różnymi kątami, zależnymi od jego częstości, co jest wynikiem interferencji.

### Detektor

**Detektor** jest urządzeniem, które pod wpływem padającego promieniowania wytwarza napięcie elektryczne lub prąd elektryczny. W zakresie widzialnym i nadfiolecie używa się powszechnie **fotopowielaczy**. Padający foton powoduje wyrzucenie elektronu z fotoczułej powierzchni. Ten elektron zostaje przyspieszony przez odpowiednie napięcie i uderza w inną powierzchnię, po czym strumień wtórnych elektronów ze zderzeń zostaje przyspieszony w kierunku następnej powierzchni itd. Każdy foton powoduje (w wyniku amplifikacji) utworzenie kaskady elektronów, które zostają zamienione w prąd elektryczny. Detektory w podczerwieni składają się często z mieszaniny stopów metali lub mieszaniny stałych tlenków, których opór zmienia się wraz z temperaturą. Dla całego

widzialnego i podczerwonego zakresu widma opracowano urządzenia półprzewodnikowe czułe na określone promieniowanie. Zamieniają one bezpośrednio padające fotony na sygnał elektryczny.

### Przygotowanie próbki

W spektroskopii absorpcyjnej stopień absorpcji zależy, między innymi, od **długości drogi** padającego promieniowania wewnątrz próbki. Długość drogi wymagana w przypadku próbek gazowych jest często większa niż dla próbek ciekłych, ponieważ stężenie próbek gazowych jest zwykle mniejsze. Do otrzymywania widm rotacyjnych (w spektroskopii mikrofalowej) niezbędne są próbki gazowe, w których cząsteczki mogą swobodnie rotować. Do otrzymywania widm oscylacyjnych (w spektroskopii w podczerwieni) stosuje się rozczaranie stałych lub ciekłych próbek z **nujolem** (olejem węglowodorowym) na pastę, którą następnie wprowadza się między płytki (okienka) wykonane z chlorku sodu lub bromku potasu. Kryształy tych soli przepuszczają promieniowanie o częstości większej od, odpowiednio,  $700 \text{ cm}^{-1}$  i  $400 \text{ cm}^{-1}$ . W każdym rodzaju spektroskopii absorpcyjnej długość drogi optycznej (grubość warstwy absorbującej) można zwiększyć przez zastosowanie wielokrotnego odbicia wiązki padającej od zwierciadeł umieszczonych na obu końcach pojemnika z próbką.

Na intensywność linii spektralnej wpływają trzy główne czynniki:

### Intensywność linii spektralnej

- 1) **Prawdopodobieństwo przejścia**. Jest ono określone przez naturę początkowego i końcowego stanu kwantowego cząsteczki. Dokładne obliczenie bezwzględnych wartości prawdopodobieństwa przejść jest często skomplikowane, można jednak określić ogólne reguły **wyboru** (temat I1), które podają, czy prawdopodobieństwo przejścia jest zerowe (**przejścia wzbronione**), czy niezerowe (**przejścia dozwolone**). Wartość prawdopodobieństwa przejść można wyznaczyć doświadczalnie z widm absorpcyjnych przez zastosowanie **prawa Lamberta-Beera**.
- 2) **Stężenie cząsteczek w stanie początkowym**. Im większe stężenie cząsteczek na wyjściowym poziomie energetycznym, tym większa intensywność przejścia i większa intensywność odpowiadającej mu linii spektralnej.
- 3) **Grubość warstwy absorbującej próbki**. W przypadku przejść absorpcyjnych im grubszą warstwę próbki pokonuje wiązka promieniowania, tym więcej energii zostanie z niej pochłonięte.

### Prawo Lamberta-Beera

**Prawo Lamberta-Beera** stwierdza, że natężenie promieniowania absorbowanego przez próbkę jest proporcjonalne do natężenia promieniowania padającego,  $I_0$ , stężenia cząstek absorbujących,  $[X]$ , oraz długości drogi optycznej promieniowania w próbce (grubości warstwy absorbującej),  $l$ . Matematycznie obserwację można przedstawić za pomocą zmniejszenia natężenia promieniowania,  $-dI$ , które następuje przy zwiększeniu przebytej drogi o  $dx$

$$-dI = \sigma I [X] dx$$



W tym wyrażeniu  $\sigma$  oznacza stałą proporcjonalności, która zależy od rodzaju absorbujących cząstek i częstości padającego promieniowania. Przekształcenie tego wyrażenia i całkowanie po całej drodze (od 0 do  $l$ ), na której zachodzi absorpcja, prowadzi do równania

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\sigma [X] \int_0^l dx$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma [X] l$$

Z tego równania wynika, że prawo Lamberta-Beera opisujące natężenie promieniowania przechodzącego przez próbkę ma postać

$$I = I_0 \exp(-\sigma [X] l)$$

Stała  $\sigma$  nazywana jest **współczynnikiem absorpcji**.

Prawo Lamberta-Beera zapisuje się często za pomocą logarytmów dziesiętnych; po podstawieniu  $\sigma = \epsilon \ln 10$  otrzymuje się

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon [X] l$$

Stała  $\epsilon$  to inna postać współczynnika absorpcji. Stałe  $\sigma$  i  $\epsilon$  związane są bezpośrednio z **prawdopodobieństwem przejścia spektralnego**. Wymiar  $\sigma$  i  $\epsilon$  jest (steżenie  $\times$  długość)<sup>-1</sup>, lecz konkretne jednostki zależą od jednostek, w których wyrażone jest steżenie (np. molowość) i grubość warstwy (długość drogi optycznej). Należy uważać, czy wartości współczynników absorpcji dotyczą naturalnego czy dziesiętnego logarytmu stosunku natężenia. Upřednio podano oznaczenia zgodne z przyjętą konwencją. Z przytoczonych równań wynika, że natężenie promieniowania przepuszczonego maleje eksponencjalnie z grubością próbki, przez którą to promieniowanie przenika.

Stosunek natężenia promieniowania przepuszczonego i promieniowania padającego,  $I/I_0$ , nazywany jest **transmitancją**,  $T$ , a więc

$$\log T = -\epsilon [X] l$$

Absorbancję opisuje wyrażenie

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

Obie te wielkości są powiązane:  $T = 10^{-A}$ .

### Szerokość linii spektralnej

Linie spektralne nie są nieskończenie wąskie, ponieważ pogwałciłoby to jedną z postaci **zasady nieoznaczoności Heisenberga** (temat G4), która stwierdza, że energia stanu o czasie życia  $\tau$  jest rozmyta o wartość  $\delta E$

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

Ponieważ czas życia żadnego ze stanów wzbudzonych nie jest nieskończony, linia spektralna odpowiadająca odstępowi energetycznemu między dwoma stanami obejmuje skończony zakres wartości energii. Rozmycie energii stanów o określonym czasie życia nazywa się **poszerzeniem linii związanym z czasem życia**. Za skończony czas życia stanów

wzbudzonych odpowiedzialne są dwa procesy: spontaniczna emisja i zderzenia dezaktywujące.

1) Szybkość spontanicznej emisji promieniowania, następującej gdy cząsteczka ze stanu wzbudzonego przechodzi do stanu o niższej energii (podstawowa właściwość cząsteczki), określa minimalną **naturalną szerokość linii**,  $\delta E_{\text{nat}} \approx \hbar/\tau_{\text{nat}}$ , przy czym  $\tau_{\text{nat}}$  oznacza naturalny czas życia do momentu spontanicznej emisji.

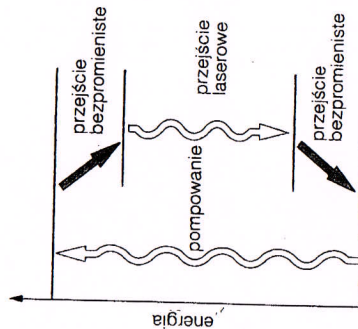
2) Częstość zderzeń wzajemnych między cząsteczkami i ze ściankami naczynia określa **poszerzenie zderzeniowe** linii,  $\delta E_{\text{zd}} \approx \hbar/\tau_{\text{zd}}$ , gdzie  $\tau_{\text{zd}}$  jest średnim czasem między zderzeniami dezaktywującymi. W przypadku cieczy i gazów pod umiarkowanym ciśnieniem poszerzenie zderzeniowe linii przeważa nad poszerzeniem naturalnym.

Trzecim procesem wywołującym poszerzenie linii, szczególnie istotnym w przypadku próbek gazowych, jest **efekt Dopplera**. Polega on na podwyższeniu (obniżeniu) częstości promieniowania, gdy źródło porusza się w kierunku obserwatora (lub się od niego oddala). Ponieważ cząsteczki w próbce poruszają się w różnych kierunkach względem detektora, z prędkościami określonymi **rozkładem Maxwella** (temat A2), każda linia spektralna jest wynikiem wszystkich przesunięć dopplerowskich. **Poszerzenie dopplerowskie** zwiększa się ze wzrostem temperatury, ponieważ większy jest zakres prędkości cząsteczek.

### Lasery

Nazwa **laser** jest akronimem angielskiego określenia *light amplification by the stimulated emission of radiation* (wzmocnianie światła przez wymuszoną emisję promieniowania). Do wystąpienia akcji laserowej konieczne jest: 1) uzyskanie **inwersji obsadzeń**, w której populacja stanu wzbudzonego jest większa niż populacja stanu niższego, oraz 2) wymuszenie przejścia promienistego między tymi stanami. Emisja fotonu ze stanu wzbudzonego zostaje wymuszona przez promieniowanie o tej samej częstotliwości. Im więcej fotonów o tej częstotliwości jest obecnych, tym większa jest liczba fotonów w wymuszonej emisji. Ten proces dodatniego sprzężenia zwrotnego nazywa się **wzmocnieniem**.

Większa populacja wyższego stanu energetycznego wymagana jest po to, żeby zapewnić zachodzenie wypadkowej emisji, a nie absorpcji.



Rys. 1. Przejścia w czteropoziomowym układzie laserowym



# 16 SPEKTROSKOPIA: WIDMA ELEKTRONOWE

## Hasła

Spektroskopia UV/VIS

Zasada Francka-Condona

Kształt przejść elektronowych

Fluorescencja i fosforescencja

Spektroskopia fotoelektronów

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).

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

Wzbudzenie elektronu z wiążącego orbitalu  $\pi$  wiązania C=C na antywiązący orbital  $\pi^*$  nazywane jest przejściem  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Wzbudzenie jednego z elektronów wolnej pary elektronowej atomu O w wiązaniu C=O na antywiązący orbital  $\pi^*$  nazywane jest przejściem  $n \rightarrow \pi^*$ . Gdy wzrasta sprężenie wiązań C=C i C=O, pasma odpowiadające przejściom  $\pi \rightarrow \pi^*$  i  $n \rightarrow \pi^*$  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 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 wzbudzonej konwersji międzysystemowej (interkombinacyjnej) z początkowo wzbudzonego stanu singletowego.

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.

## 16 - Spektroskopia: widma elektronowe

### 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 zmiana 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, fauny 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 wiązań. Zrywanie wiązań w DNA po absorpcji słonecznego promieniowania nadfioletowego jest jednym z powodów tworzenia się nowotworów skóry pod wpływem kąpiei słonecznych.

Atomowe widma elektronowe zostały opisane w temacie G7.

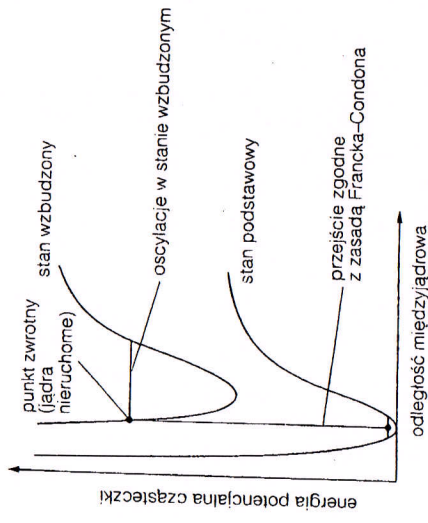
### Zasada Francka-Condona

Różne kształty cząsteczek związane są często z ich różnymi stanami elektronowymi, ponieważ rozkład elektronów w cząsteczce wpływa r. elektrostyczne siły kulombowskie, utrzymujące jądra w ich określonych względnych 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 położzeń.

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 I, 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.

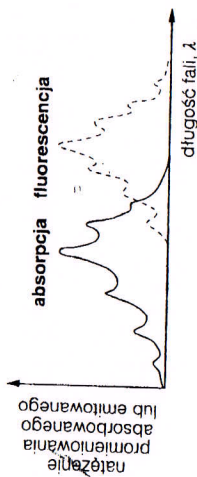
Przejście pionowe charakteryzuje się największym prawdopodobieństwem, lecz przejścia na pobliskie poziomy oscylacyjne zachodzą równie, choć z mniejszą intensywnością. Z tego względu absorpcji elektronowej odpowiada nie pojedyncza ostra linia, lecz szereg linii odzwierciedlających wzbudzenie różnych oscylacji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





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

w fазie 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  $\pi-\pi^*$**  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. związków karotenowych 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, tworzącą przeniesienie elektronu z atomu O do atomu Mn.

## Fluorescencja i fosforescencja

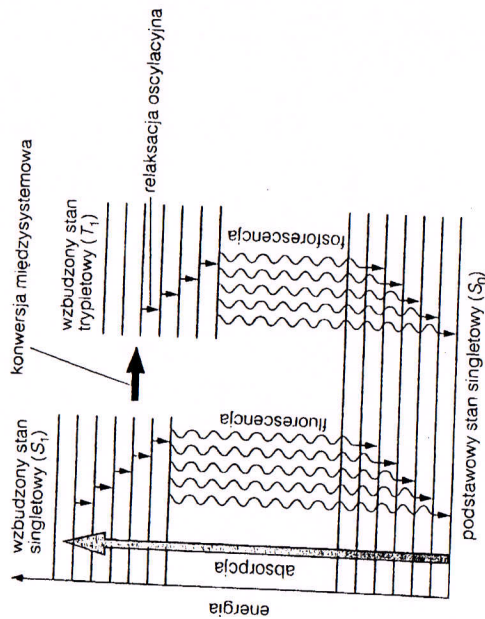
Wszystkie elektronowe stany wzbudzone mają skończony czas życia. W większości przypadków, szczególnie w dużych cząsteczkach w fazie ciekłej i stałej, energia wzbudzenia zostaje rozproszona w otoczeniu w wyniku nieuporządkowanego ruchu termicznego. Cząsteczka może jednak utracić energię w **zaniku promienistym**, 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 wzbudzającego;
- 2) **fosforescencja** — emisja promieniowania w dłuższym czasie (sekund lub nawet godzin) w następstwie absorpcji promieniowania wzbudzającego. Opóźnienie fosforescencji jest skutkiem gromadzenia energii w przejściowym, czasowym magazynie.

**Diagram Jabłońskiego** (rys. 3) ilustruje związek między fluorescencją i fosforescencją a typowym rozmieszczeniem 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 długości (dłuższych





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

fał) w porównaniu z widmem absorpcji (rys. 2), ponieważ promieniowania 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 oscylacyjnymi poziomami 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.

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

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

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

Energia 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 fotolektronów wybijanych promieniowaniem nadfioletowym dostarcza informacji o energii orbitali zawierających **elektrony walencyjne**, natomiast spektroskopia fotolektronów wybijanych promieniowaniem rentgenowskim dostarcza informacji o poziomach energetycznych **elektronów rdzenia**. Jeśli dostępny jest aparat o wystarczającej zdolności rozdzielczej, można zauważyć w widmie fotolektronów strukturę subtelną, związaną z poziomami oscylacyjnymi kationu molekularnego utworzonego w wyniku jonizacji.