

SF5

Spektroskopia absorpcyjna i emisyjna cząsteczek organicznych

Każda cząsteczka ma charakterystyczny dla siebie układ poziomów energetycznych – elektronowych, oscylacyjnych i rotacyjnych, przy czym tych ostatnich nie obserwuje się w cieczach. W wyniku absorpcji promieniowania ultrafioletowego lub widzialnego cząsteczka przechodzi do jednego ze stanów wzbudzonych, a następnie na różne sposoby wytraca nadmiar energii. Procesy pochłaniania i deekscytacji przedstawia się często schematycznie na tzw. diagramie Jabłońskiego:

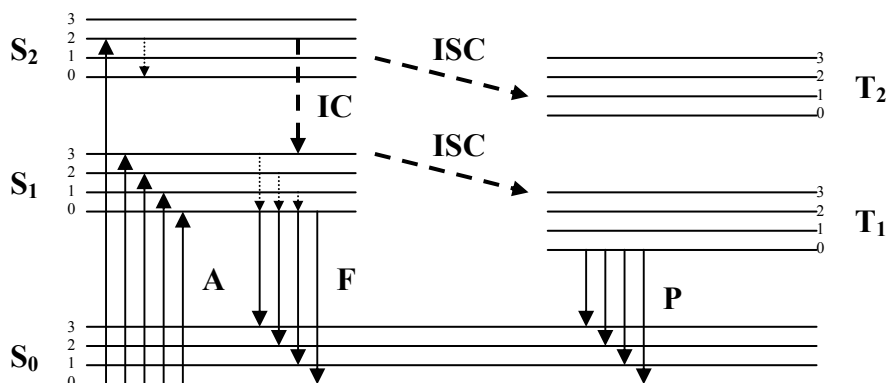


Diagram Jabłońskiego. Oznaczenia: A – absorpcja, F – fluorescencja, P – fosforescencja, IC – konwersja wewnętrzna, ISC – przejścia międzysystemowe (interkombinacyjne), S_0 , S_1 , S_2 , stany elektronowe singletowe podstawowy i dwa wzbudzone, T_1 , T_2 , stany wzbudzone trypletowe, liczby 0,1,2,3 numerują poziomy oscylacyjne, strzałki z liniami ciągłymi oznaczają przejścia promieniste, strzałki z liniami przerywanymi – przejścia bezpromieniste. Dla przejrzystości rysunku poziomy rotacyjne pominięto.

W cieczach w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej obserwuje się praktycznie tylko fluorescencję. Widmo jej składa się z szeregu pasm oscylacyjno-elektronowych, a jego kształt zdeterminowany jest regułą Francka-Conдона, która mówi, że w czasie aktu absorpcji kwantu promieniowania elektromagnetycznego (10^{-15} s), jądra atomowe w molekuie nie zmieniają w sposób istotny swego położenia i modu oscylacji. Zatem w stanie wzbudzonym natychmiast po akcie absorpcji konfiguracja i wzajemne ruchy jąder atomowych są identyczne jak w stanie podstawowym tuż przed absorpcją. Czas życia w elektronowym stanie wzbudzonym jest rzędu 10^{-4} - 10^{-9} s. W tym czasie molekula oddaje w sposób bezpromienisty w zderzeniach nadmiar energii rotacyjnej i oscylacyjnej. Energia wzbudzenia elektronowego jest zbyt duża, aby molekula mogła się jej łatwo pozbyć bezpromieniście w niewysokich temperaturach. Dominuje więc mechanizm promienisty. Emisja następuje więc z zerowego poziomu oscylacyjnego stanu wzbudzonego, a zatem widmo emisyjne jest przesunięte w stronę większych długości fali w stosunku do widma absorpcji (przesunięcie Stokesa). Jeżeli układ poziomów oscylacyjnych w stanach podstawowym i wzbudzonym S_1 jest podobny, to widmo emisji fluorescencji jest zwierciadlanym odbiciem długofalowego pasma w widmie absorpcji.

Wydażność różnych procesów deekscytacji w stanie ciekłym zależy od układu poziomów energetycznych badanej cząsteczki oraz rozpuszczalnika, a także od temperatury. Podniesienie temperatury powoduje wzrost wydajności procesów bezpromienistych.

Natężenie fluorescencji F jest proporcjonalne do natężenia światła zaabsorbowanego przez próbkę oraz do wydajności kwantowej badanej cząsteczki. Przy typowej obserwacji fluorescencji pod kątem 90° w stosunku do wiązki wzbudzającej i przy braku absorpcji solwentu natężenie to wyraża się wzorem:

$$F(\lambda_{\text{exc}}, \lambda_{\text{obs}}) = I_0 \Phi(\lambda_{\text{exc}}) (1 - 10^{-\epsilon(\lambda_{\text{exc}})lc}) f(\lambda_{\text{obs}}) \quad (1)$$

gdzie: λ_{exc} , długość fali wzbudzającej, λ_{obs} , długość fali obserwacji, I_0 – natężenie światła padającego, c – stężenie badanej cząsteczki, l – długość drogi optycznej, $\varepsilon(\lambda_{exc})$ – współczynnik ekstynkcji molowej, Φ , wydajność kwantowa emisji fluorescencji, f , znormalizowany do jedynki kształt widma emisji fluorescencji.

W przypadku, gdy wykładnik $\varepsilon(\lambda_{exc})lc$ jest mały, wzór ten upraszcza się do postaci:

$$F(\lambda_{exc}, \lambda_{obs}) = I_0 \Phi(\lambda_{exc}) \ln 10 \varepsilon(\lambda_{exc}) l c f(\lambda_{obs}) \quad (2)$$

i obserwowane natężenie fluorescencji jest proporcjonalne do stężenia badanej substancji.

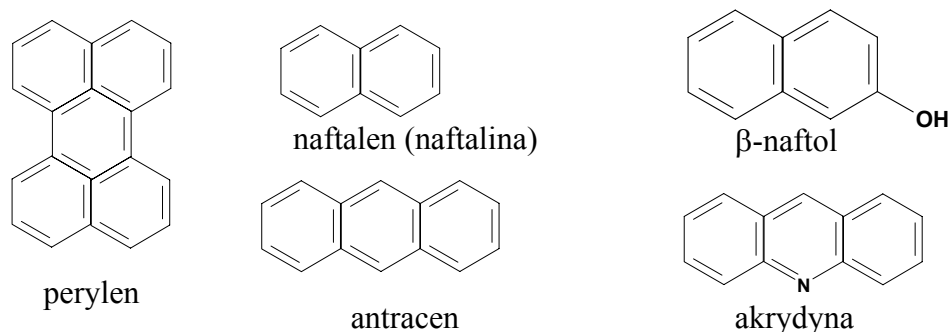
Widmem emisji fluorescencji nazywamy funkcję $F(\lambda_{obs})$ przy ustalonej λ_{exc} , natomiast widmem wzbudzenia funkcję $F(\lambda_{exc})$ przy ustalonej λ_{obs} . Jak widać z powyższych wzorów, gdy wykładnik $\varepsilon(\lambda_{exc})lc$ jest mały, widmo wzbudzenia powinno pokrywać się z widmem absorpcji badanej cząsteczki.

Wydajność kwantowa emisji fluorescencji to stosunek ilości kwantów wyemitowanych na drodze fluorescencji do ilości kwantów zaabsorbowanych. Możemy ją wyznaczyć całkując widmo emisji (w funkcji częstości, a nie długości fali) uzyskane w warunkach, gdy wykładnik $\varepsilon(\lambda_{exc})lc$ jest mały, a zatem spełnione jest równanie (2). Porównując powyższą całkę, S , z analogiczną całką dla substancji wzorcowej, S_{wz} i mierząc absorpcje substancji badanej i wzorcowej dla długości fali wzbudzającej, odpowiednio $A(\lambda_{exc})$ i $A_{wz}(\lambda_{exc})$, możemy wyznaczyć wydajność kwantową badanej cząsteczki ze wzoru:

$$\Phi(\lambda_{exc}) = [S A_{wz}(\lambda_{exc}) / A(\lambda_{exc}) S_{wz}] \Phi_{wz}(\lambda_{exc})$$

Przejściu cząsteczki ze stanu podstawowego do wzbudzonego S_1 może towarzyszyć zmiana szeregu jej właściwości fizycznych takich jak np. moment dipolowy, geometria cząsteczki, zdolność przyłączania czy odłączania protonu (właściwości kwasowo-zasadowe). Skutkiem tego w stanie S_1 może zachodzić szereg procesów wtórnych, które rzutują na właściwości emisyjne związku, warunkiem jednak obserwowania tych procesów jest ich szybka kinetyka, co najmniej porównywalna z czasem życia stanu S_1 (10^{-7} - 10^{-9} s).

Badane w ćwiczeniu obiekty to proste cząsteczki organiczne. Ich wzory strukturalne przedstawione są na poniższym schemacie:



W ćwiczeniu badane są następujące zjawiska i wyznaczane następujące wielkości fizyczne:

1. Absorpcja elektronowa: rejestracja elektronowych widm absorpcyjnych ze strukturą oscylacyjną, obserwacja kształtu pasm i konsekwencji reguły Franka-Condon, wyznaczenie molarnego współczynnika ekstynkcji i mocy oscylatora.
2. Zależność absorpcji od stężenia: sprawdzenie zakresu stosowalności prawa Laberta-Beera.
3. Emisja fluorescencji: rejestracja widma emisji fluorescencji ze strukturą oscylacyjną dla kilku długości fali wzbudzającej λ_{exc} , porównanie kształtu widma w funkcji λ_{exc} , porównanie widma emisji z widmem absorpcji,

- obserwacja przesunięcia Stokesa, obserwacja kształtu pasm i konsekwencji reguły Francka-Condon.
4. Oddziaływania cząsteczek z rozpuszczalnikiem: położenie pasm 0-0 w widmach absorpcji i emisji fluorescencji (rozszerzenie: widma fluorescencyjne rejestrowane w dwóch rozpuszczalnikach o różnej stałej dielektrycznej).
 5. Wyznaczenie wydajności kwantowej fluorescencji metodą porównania ze wzorcem, siarczanem chininy.
 6. Rejestracja widma emisji fluorescencji ze strukturą oscylacyjną dla kilku stężeń substancji emitującej; obserwacja efektu filtra wewnętrznego i reabsorpcji i wpływu tych zjawisk na kształt widm fluorescencji.
 7. Widma wzbudzenia: rejestracja widma, porównanie z widmami absorpcji i emisji fluorescencji.
 8. Równowagi jonowe w stanie podstawowym: wyznaczenie pK w stanie podstawowym metodą miareczkowania spektrofotometrycznego.
 9. Równowagi jonowe w stanie podstawowym i wzbudzonym: wyznaczenie pK w stanie wzbudzonym z porównania położenia pasm absorpcji i fluorescencji w roztworach o różnym pH w oparciu o literaturową wartość pK w stanie podstawowym.

Ćwiczenie skonstruowane jest w taki sposób, że poza absolutnie niezbędnym minimum (rejestracja i porównanie widm absorpcji, emisji fluorescencji i wzbudzenia, wyznaczenie wydajności kwantowej, obserwacja efektu filtra wewnętrznego i reabsorpcji dla jednej cząsteczki np. perylenu czy antracenu), posiada szereg możliwości rozszerzenia zakresu obserwowanych zjawisk (np. wyznaczenie obszaru stosowalności prawa Lamberta-Beera, obserwacja wpływu rozpuszczalnika na położenie pasm 0-0 w widmach absorpcji i emisji, badanie równowag jonowych w stanie podstawowym i wzbudzonym, zbadanie dwóch, a nie tylko jednej cząsteczki). A zatem plan podany powyżej jest planem maksimum. Z wymienionych w nim zagadnień punkty 1 i 3-7 są obowiązkowe, natomiast jeden z pozostałych problemów (punkty 2, 8, lub 9 oraz rozszerzony punkt 4) stanowi ewentualny wariant ćwiczenia dla osób chętnych.

Opis

W opisie ćwiczenia należy uwzględnić *Wstęp*, w którym mogą być omówione ogólne zagadnienia spektroskopowe, mające związek z wykonywanym zadaniem, oraz *Metody*, w których można przedstawić stosowaną aparaturę, badane związki i warunki pomiarów. Następnie, w części *Wyniki i Dyskusja* należy opisać i przeanalizować zarejestrowane widma mając na uwadze zagadnienia 1-9 opisane powyżej.

Wymagania przy kolokwium wstępnym

Materiał obowiązujący w czasie kolokwium wstępnego jest zawarty w książkach, których lista znajduje się na końcu tego opisu. Głównie polecam następujące pozycje: Kęckiego *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Barrowa, *Wstęp do spektroskopii molekularnej*, Hakena i Wolfa *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, Kowalczyka *Fizyka cząsteczek* oraz Barltropa i Coyle, *Fotochemia*, natomiast do części emisyjnej także Kawskiego *Fotoluminescencja w roztworach* i Parkera *Photoluminescence of solutions*. Należy z tych książek przeczytać tylko tyle aby być przygotowanym do omówienia poniższych zagadnień (na kolokwium trzeba będzie omówić dwa):

1. Podstawowe definicje związane z promieniowaniem elektromagnetycznym i pomiarami spektroskopowymi:
-długość fali, częstość drgania, liczba falowa

- intensywność promieniowania, gęstość promieniowania
- transmisja, absorpcja, absorbanca (gęstość optyczna)
- molowy współczynnik absorpcji, integralny współczynnik absorpcji
- stan podstawowy, stan wzbudzony, moment przejścia, siła oscylatora radiacyjny i rzeczywisty czas życia, emisja wymuszona i spontaniczna

2. Formy energii molekuł:
 - rodzaje energii i wielkości energii
 - kwantowanie energii
 - rozkład obsadzeń w stanie równowagi termicznej
 - degeneracja poziomów energetycznych
3. Pomiar absorpcji i emisji promieniowania elektromagnetycznego
 - schematyczne przedstawienie zasady pomiarów absorpcji i emisji
 - co rozumiemy pod pojęciem widmo absorpcyjne? (emisyjne?)
 - ilościowy opis absorpcji i emisji (parametry pasma spektralnego)
 - czynniki determinujące kształt i szerokość konturu pasma (absorpcyjnego, emisyjnego)
4. Absorpcyjne widmo rotacyjne cząsteczki dwuatomowej:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne pasma rotacyjne?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - wygląd widma absorpcyjnego, związek ze strukturą i obsadzeniem poziomów energetycznych
 - przykłady rzeczywistych cząsteczek dwuatomowych, dla których można rejestrować widma rotacyjne
 - omów wykorzystanie widm rotacyjnych w badaniu struktury molekuł
5. Absorpcyjne widmo oscylacyjno-rotacyjne cząsteczki dwuatomowej:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne pasma oscylacyjne?
 - co oznacza pojęcie widmo oscylacyjno-rotacyjne?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - wygląd widma absorpcyjnego, związek ze strukturą i obsadzeniem poziomów energetycznych
 - czym się różni równoległe pasmo absorpcyjne od prostopadłego pasma absorpcyjnego?
 - omów wykorzystanie widm oscylacyjno-rotacyjnych w badaniu struktury molekuł.
6. Absorpcyjne i emisyjne widmo elektronowe ze strukturą oscylacyjną:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne i emisyjne pasma elektronowe?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - przykładowy wygląd widma absorpcyjnego i widma emisyjnego ilustrujący prawidłowości wynikające ze struktury poziomów elektronowo-oscyłacyjnych i przejść między poziomami
7. Rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego przez molekuły:
 - jaka jest różnica między absorpcją i rozpraszaniem?
 - przedstaw schematycznie ramanowskie przejścia między poziomami energetycznymi molekuły dwuatomowej

- narysuj i wyjaśnij odpowiadające im widmo Ramana
 - od czego zależy intensywność rozpraszania ramanowskiego?
8. Prawo Lamberta-Beera:
 - wyprowadzenie
 - co oznacza molowy współczynnik absorpcji, jaki ma wymiar i od czego zależy?
 - sposoby sprawdzania czy spełnione jest prawo Lamberta-Beera
 - możliwe przyczyny odstępstw od prawa Lamberta-Beera
 9. Stany elektronowe cząsteczek:
 - pojęcie orbitali molekularnych, co oznaczają symbole σ , σ^* , π , π^* , n
 - diagram stanów elektronowych (S_0 , S_1 , S_2 , ..., T_1 , T_2 , ...) diagram Jabłońskiego
 - możliwe przejścia absorpcyjne i względne położenie odpowiadających im pasm na skali częstości promieniowania elektromagnetycznego
 - procesy dezaktywacji stanów wzbudzonych, przejścia promieniste i bezpromieniste, charakterystyczne stałe czasowe omawianych procesów.
 10. Zależność widm absorpcyjnych od pH:
 - równowagi kwas-zasada i pojęcie pH
 - molekularne przyczyny zależności absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki od pH
 - pojęcie kwasowej stałej dysocjacji, pojęcie pK
 - omów spektrofotometryczne wyznaczanie stałej dysocjacji związków chemicznych
 11. Pojęcie mezomerii i tautomerii
 - omów zjawisko mezomerii na przykładzie benzenu
 - omów zjawisko tautomerii w przypadku, gdy ruchliwym atomem jest atom wodoru (prototropia)
 - narysuj możliwe stany tautomeryczne acetyloacetonu

Literatura

- Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*
 W. Kawski, *Fotoluminescencja w roztworach*
 C.A. Parker, *Photoluminescence of solutions*
 J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*
 S. Underfriend, *Fluorescence assay in Biology and Medicine*
 H. Haken, H. C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*
 G. Barrow, *Wstęp do spektroskopii molekularnej*
 P. Kowlaczyk, *Fizyka cząsteczek*
 Praca zbiorowa pod redakcją W. Zielińskiego i A. Rajcy *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*
 J. A. Barltrop i J. D. Coyle, *Fotochemia, podstawy*
 H. A. Staab, *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*
 J. Minczewski i Z. Marczenko, *Chemia analityczna*
 W. Kołos, *Chemia kwantowa*
 J. Simons, *Fotochemia i spektroskopia*
 L. A. Kazicyna i N. B. Kupletska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*
 K. Butkiewicz (tłumacz), *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*
 L. Sobczyk, A. Kiszka i K. Gatner, *Eksperymentalna chemia fizyczna*
 H. D. Forsterling i H. Kuhn, *Eksperymentalna chemia fizyczna*