

1. Šviesos srauto charakteristikos

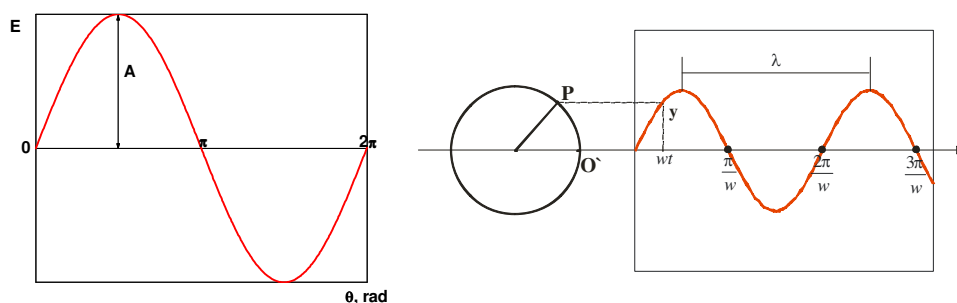
1.1. Šviesa – elektromagnetinė banga. Šviesos poliarizacija.

Jau antikinės Graikijos mąstytojai suformulavo pagrindinius šviesos sklidimo ir atspindžio dėsnius. Tačiau tik Dž. Maksvelui padarius išvadą, kad šviesa – tai ne skersinės bangos, sklindančios tamprioje aplinkoje, o elektromagnetinės bangos, dvidešimtojo amžiaus pradžioje apjungus šią teoriją su M.Planko idėja, kad šviesa sugerama ir išspinduliuojama kvantais – tam tikromis energijos porcijomis, kurios proporcingos šviesos dažniui, bei A. Einšteinui priskyrus šiems šviesos kvantams impulsą ir masę, galų gale pasisekė suprasti daugelį anksčiau nesuprantamų šviesos reiškinių. Šie fundamentalūs atradimai padėjo apjungti korpuskulinę ir banginę šviesos prigimtį į vientisą teoriją, pagrįstą kvantine mechanika ir kvantine elektrodinamika. Tad šiandien šviesa aprašoma kvantinės dalelės – fotono, pasižyminčio banginėmis savybėmis, samprata. Daugelis šviesos savybių, pasireiškiančių jai veikiant materialius kūnus, tokių kaip sugertis, atspindys, lūžis, sklaida, interferencija ar difrakcija, aprašomi bangų parametrais.

Patį elektromagnetinį spinduliavimą galima atvaizduoti kaip paprastą harmoninę bangą sklindančią nuo spinduliavimo šaltinio. Paprasčiausiu atveju harmoninės bangos amplitudės kitimas gali būti aprašomas sinuso arba kosinuso funkcija:

$$y = A \sin \Theta \quad (1.1.1)$$

Svyruoklės svyravimas ar net taško judėjimas apskritimu kampiniu greičiu, arba kampiniu dažniu ω gali būti aprašomas harmoninių svyravimų dėsniu (1.1 pav.).



1.1 pav. Harmoniniai svyravimai

Panagrinėkime taško judėjimo apskritimu vyksmą. Per laiko intervalą t taškas P, judantis kampiniu greičiu ω , pasislenka kampu Θ :

$$\Theta = \omega t \quad (1.1.2)$$

Vertikalus taško poslinkis nuo ašies, kertančios apskritimo centrą sukimosi plokštumoje, šiuo atveju sudaro:

$$y = A \sin \Theta = A \sin \omega t \quad (1.1.3)$$

Per pilną periodą (T) taškas grįžta į pradinę padėtį. Tolesnis judėjimas atkartos tą patį taško judesį, tad užtenka nagrinėti vieną periodą $T = 2\pi/\omega$. Atvirkščias periodui dydis vadinamas bangos dažniu ν . Taško judėjimo apskritimu atveju ν nusako, kiek apsisukimų per sekundę atlieka tam tikru greičiu besisukantis taškas. Tad lygtis aprašanti taško judėjimą gali būti užrašoma:

$$y = A \sin(2\pi \nu t); \quad (1.1.4)$$

Elektromagnetinė spinduliuotė, kaip galima nuspėti iš paties pavadinimo, turi elektrinį ir magnetinį sandus, kuriuos lengviausia nusakyti remiantis plokštumoje poliarizuotos (dar vadinamos tiesiškai poliarizuota) spinduliuotės įvaizdžiu. 1.2 pav. schemiškai pateikta tokia spinduliuotė, sklindanti z ašies kryptimi.

Pasinaudoję analogija, laiko tarpą tarp dviejų vienodų elektrinio vektoriaus padėčių apibūdinkime periodu T , o atstumą, kurį nueina šviesa per vieną periodą apibrėžkime bangos ilgiu λ , atvirkščias periodui dydis atitiks bangos dažnį ν . Pasinaudoję taško judėjimo apskritimu aprašymu harmonine funkcija nesunkiai galime nustatyti gana paprastus ryšius tarp šių dydžių:

$$\nu = 1/T;$$

$$\omega = 2\pi/T = 2\pi \nu;$$

$$\lambda = cT = c/\nu;$$

$$\nu = c/\lambda$$

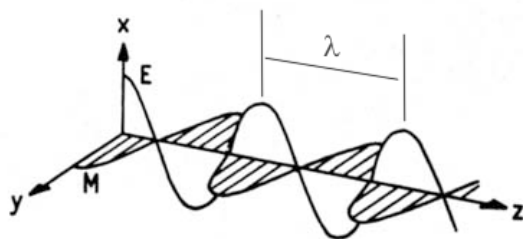
Toks atvaizdavimas buvo būdingas bangai, kurią mes nagrinėjome laiko skalėje. Tačiau mus domina ir bangos sklidimas erdvėje, t.y., bėganti banga. Pasinaudoję koordinatės ir laiko sąryšiu:

$$z = c \cdot t, \quad (1.1.5)$$

kur c yra greitis, laiką t išsireiškiamo taško padėties koordinatės bei greičio santykiu ir šią išraišką įsistatę į bangos lygtį, gauname:

$$y = A \sin(2\pi \nu z / c); \quad (1.1.6)$$

Iš Maksvelo elektromagnetizmo teorijos išplaukia, kad šviesa gali būti aprašyta kaip skersinės elektromagnetinės bangos. Jos išreikštos dviem tarpusavyje statmenais vektoriais: $\mathbf{E}$ – osciliuojančiu elektrinio lauko stipriu ir $\mathbf{B}$ – osciliuojančiu magnetinio lauko stipriu. Abu jie statmeni bangos vektoriui $\mathbf{k}$, kuris sutampa su jų sklidimo kryptimi z . Kadangi vektoriai $\mathbf{E}$ ir $\mathbf{B}$ yra susieti Maksvelo lygtimis, pakanka nagrinėti tik vieną iš jų. Dažniausiai elektromagnetinėms bangoms aprašyti naudojamas elektrinio lauko stiprio vektorius $\mathbf{E}$. Elektrinio ir magnetinio laukų stipris bėgančioje elektromagnetinėje bangoje maksimalias ir minimalias vertes įgauna vienu metu. Šviesos sąveika su medžiaga, jos cheminis ir biologinis poveikis iš esmės priklauso nuo elektrinio lauko, todėl šviesos bangoje svarbesnis yra jo stiprio vektorius $\mathbf{E}$ ir jo virpesių kryptis. Elektrinio lauko vektoriaus $\mathbf{E}$ galimų orientacijos krypčių, statmenų sklidimo kryptiai, skaičius yra begalinis, bet tam tikromis sąlygomis



1.2 pav. Elektromagnetinė banga sudaryta iš dviejų statmenai ir harmoniškai svyruojančių elektrinio ir magnetinio laukų.

galima gauti, kad šviesos vektorius ($\mathbf{E}$) svyruotų viena kryptimi. Tokios bangos vadinamos *poliarizuotomis* bangomis. Sklindančių elektromagnetinių bangų poliarizacijos plokštuma susitarta vadinti plokštumą, kuri nusakoma bangos sklidimo kryptimi ir elektrinio sando $\mathbf{E}$ kryptimi. 1.2 paveiksle tai xz plokštuma. Saulės ir kaitrinės lemputės spinduliuojama šviesa nėra poliarizuota. Taip yra dėl to, kad šių spindulių šviesa yra daugelio atomų savaiminių šuolių metu išspinduliuotų fotonų suminis elektromagnetinis laukas. Savaiminių šuolių metu kiekvienas atomas spinduliuoja nepriklausomai, todėl išspinduliuotų fotonų poliarizacijos ($\mathbf{E}$ vektoriaus svyravimo) kryptys yra bet kokios, todėl natūralioji nelazerinių šaltinių šviesa yra nepoliarizuota.

Jei vektoriai $\mathbf{E}$ ir $\mathbf{H}$ lygiagretūs ašims x ir y (žr. 1.2 pav.), tuomet :

$$E_x = E_{x0} \sin(2\pi \nu t - kz) \quad (1.1.9)$$

$$H_y = H_{y0} \sin(2\pi \nu t - kz) \quad (1.1.10)$$

Čia E_x ir H_y – momentinės elektrinio ir magnetinio laukų stiprių vertės,

E_{x0} ir H_{y0} yra atitinkamų laukų stiprių amplitudės, o sinuso argumentas $\varphi = \omega t + \varphi_0$ vadinamas bangos faze.

Taigi laukai osciliuoja kampiniu dažniu $2\pi \cdot \nu$ sinusoidės dėsnio, o dydis $kz = \varphi_0$ kiekvienai komponentei nurodo pradinę bangos fazę φ_0 , t.y., įgalina įvertinti magnetinio ar elektrinio

lauko amplitudės vertę pradiniu laiko momentu. Jeigu banginis skaičius kiekvienai komponentei yra tas pats, tai abu svyravimai yra tos pačios fazės.

Fizikoje matematiškai aprašinėjant įvairius periodinius vyksmus dažnai naudojami kompleksiniai skaičiai. Trigonometrinė funkcija yra pakeičiama menama eksponente pagal Eulerio formulę, $\cos(x) + i \cdot \sin(x) = e^{ix}$, nes matematiniai veiksmai su eksponentėmis yra paprastesni negu su sinusais ar kosinusais. Baigus veiksmus galima vėl grįžti prie sinuso ar kosinuso funkcijų, kurios vaizdžiau aprašo banginius reiškinius grafiškai ir tokiaame atvaizdavime yra lengviau suvokiami banginiai procesai.

Jeigu du iš pažiūros skirtingos prigimtys, bet aprašomi tuo pačiu dėsniu fizikiniai dydžiai veikia kartu, tai taip pat patogu juos apjungti ir vietoj dviejų kintamųjų turėti vieną kompleksinį, kurio tiek reali, tiek menama dalis turi fizikinę prasmę. Naudojant kompleksinius kintamuosius elektromagnetinė banga dažniausiai užrašoma taip:

$$E = E_0 e^{i(\omega t + kz)} \quad (1.1.11)$$

kur E – elektrinio lauko stipris, E_0 – elektrinio lauko amplitudė, ω – kampinis dažnis, t – laikas, k – banginis skaičius, z – koordinatė bangos sklidimo kryptimi.

Aukščiau išdėstytas šviesos, kaip elektromagnetinės bangos matematinis aprašymas skirtas idealiam atvejui, kaip šviesa sklinda vakuume ir nesąveikauja su aplinka. Tačiau realiame gyvenime mes nagrinėjame šviesos sklidimą tam tikroje aplinkoje, tad reikia įskaityti aplinkos poveikį elektromagnetinės bangos sklidimui. Visų ilgių elektromagnetinės bangos vakuume sklinda vienodu šviesos greičiu ($c = 2,997925 \cdot 10^8$ m/s). Spinduliuotės sklidimo greitis (v) kitose terpėse yra skirtingas ir priklauso nuo terpės lūžio rodiklio n , kuris lygus sklidimo greičių vakuume ir tiriamojoje terpėje santykiui:

$$n = \text{šviesos greitis vakuume} / \text{šviesos greitis terpėje} = c/v, \text{ tad } v = c / n.$$

Taigi lūžio rodiklis nusako terpės pasipriešinimą šviesos sklidimui. Kuo didesnis lūžio rodiklis, tuo lėčiau medžiagoje sklinda šviesa. Įvairios medžiagos turi skirtingus lūžio rodiklius (pvz.: $n(\text{H}_2\text{O}) = 1,5$, $n(\text{stiklo}) = 1,7$, $n(\text{oro})$ – artimas vienetui). Medžiagos lūžio rodiklis priklauso nuo molekulių ir atomų išsidėstymo erdvėje ir molekulių sandaros. Pvz., jeigu kristalo atomai skirtingomis kryptimis būtų išsidėstę skirtinga tvarka, tai lūžio rodikliai kristale sklindančiai šviesai įvairiomis kryptimis bus skirtingi.

Priimant domėn aplinkos įtaką šviesos sklidimui, pirmas eksponentės rodiklio dėmuo formulėje (1.1.11) aprašo periodinį amplitudės kitimą. Antrasis aprašo bangos sklidimą z kryptimi. Kampinis dažnis ω yra pastovus dydis, ir su lūžio rodikliu tiesiogiai nesusijęs. Tuo tarpu banginis skaičius k priklauso nuo to, kokia aplinka banga sklinda.

$$k = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (1.1.12)$$

kur λ – bangos ilgis vakuume, n – medžiagos lūžio rodiklis. Apjungę pirmą eksponentės dėmenį su amplitude ir pasinaudoję sąryšiu (1.1.12), formulę (1.1.11) galime užrašyti:

$$E = E_0^* e^{ikz} = E_0^* \exp(i \frac{2\pi n}{\lambda} z) \quad (1.1.13)$$

kur $E_0^* = E_0 e^{i\omega t}$. Jeigu šviesa sklinda sugeriančia aplinka, tai jos intensyvumas ir tuo pačiu elektrinio lauko amplitudė mažėja eksponentiškai (apie tai plačiau šnekėsime tolesniuose skyriuose). Šviesos intensyvumas yra proporcingas elektromagnetinio lauko elektrinės dedamosios amplitudės kvadratui, todėl sklindančios tam tikroje medžiagoje šviesos elektrinę dedamąją galime išreikšti:

$$E = \sqrt{I} = \sqrt{I_0 \exp(-\alpha z)} = E_0 \exp(-\frac{\alpha}{2} z) \quad (1.1.14)$$

čia $E_0 = \sqrt{I_0}$, kur I_0 – sklindančios tam tikroje medžiagoje šviesos intensyvumas. Papildę pirmąjį eksponentės dėmenį $E_0^* = E_0 e^{i\omega t}$, kuris nurodo periodinį amplitudės kitimą, sąveikos su aplinka nariu (1.1.14), sąryšį (1.1.13) galime užrašyti:

$$E = E_0^* e^{ikz} \cdot e^{-\alpha z/2} = E_0^* e^{i(k + i\alpha/2)z} \quad (1.1.15)$$

Pasinaudoję (1.1.12) formule ir atlikę paprastus matematinius veiksmus gauname, kad:

$$E = E_0^* \exp(i \frac{2\pi}{\lambda} (n + i\kappa)z) = E_0^* \exp(i \frac{2\pi}{\lambda} Nz), \quad (1.1.16)$$

čia $N = n + i\kappa$ – kompleksinis lūžio rodiklis, $\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$ – menama kompleksinio lūžio rodiklio dalis. Matome, kad reali lūžio rodiklio N dalis yra mums "įprastas" lūžio rodiklis n , kuris nusako šviesos sklidimo greitį tam tikroje aplinkoje. Tuo tarpu menama lūžio rodiklio N dalis κ apibūdina elektrinio lauko nuostolius elektromagnetinei bangai sklindant sugeriančia aplinka. Kartais banginis skaičius ir menama lūžio rodiklio dalis žymima ta pačia raide k , todėl nagrinėjant literatūroje šviesos sklidimą aprašančias lygtis reikėtų atkreipti dėmesį į tai, ką duotoje lygtyje išreiškia simbolis k .

Pačiu bendriausiu atveju elektrinio lauko stipris $\mathbf{E}$ gali būti užrašytas kaip dviejų viena kitai statmenų sandų superpozicija:

$$\mathbf{E} = E_x \mathbf{e}_x + E_y \mathbf{e}_y \quad (1.1.17)$$

Čia $\mathbf{e}_x$ ir $\mathbf{e}_y$ – vienas kitam statmeni vienetiniai vektoriai, kurie kartu statmeni ir z kryptimi nukreiptam banginiam vektoriui $\mathbf{k}$, o E_x ir E_y vertės gali būti užrašytos kaip:

$$E_x = E_{0x} \cos(\omega t + kz + \delta_x) \quad (1.1.18)$$

$$E_y = E_{0y} \cos(\omega t + kz + \delta_y) \quad (1.1.19)$$

čia E_{0x} ir E_{0y} yra x ir y komponentų amplitudės, o δ_x ir δ_y – pradiniai fazių postūmiai arba vertės. Šios išraiškos gali būti užrašytos ir kompleksiniu pavidalu:

$$E_x = E_{0x} e^{i(kz - \omega t)} \quad (1.1.20)$$

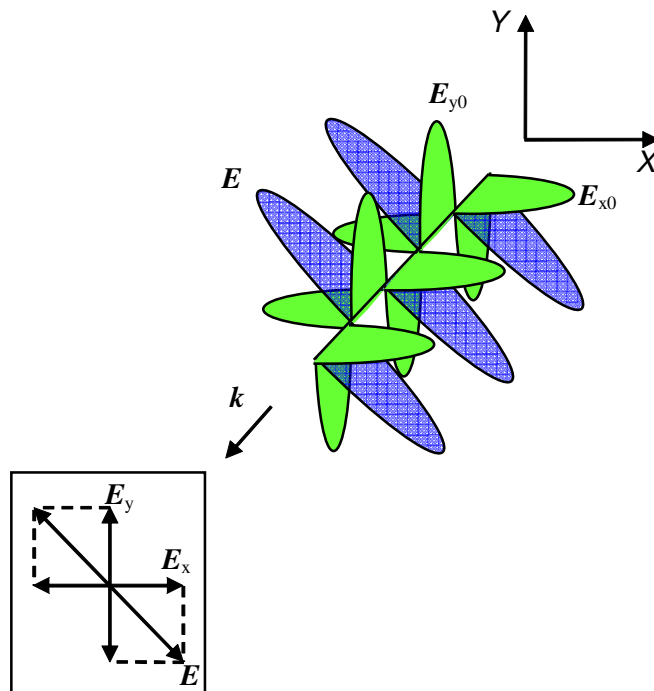
$$E_y = E_{0y} e^{i(kz - \omega t)} \quad (1.1.21)$$

čia:

$$E_{0x} = |E_{0x}| \cdot e^{i\delta_x} \quad (1.1.22)$$

$$E_{0y} = |E_{0y}| \cdot e^{i\delta_y} \quad (1.1.23)$$

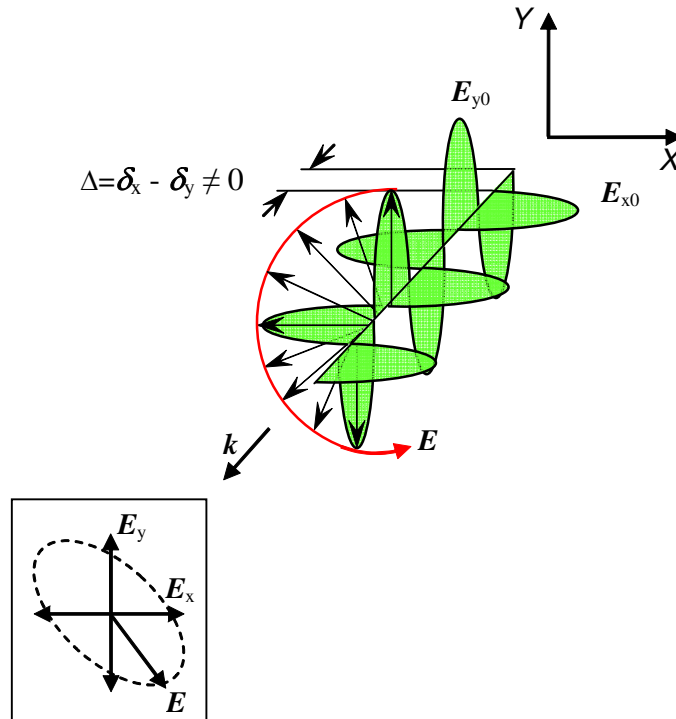
Kai $\delta_x = \delta_y$ (arba $\delta_x - \delta_y = 0$), tai vektoriaus E vertė fiksuotame erdvės taške skirtingais laiko momentais kisdama sinuso arba kosinuso dėsnio, stacionarioje plokštumoje, statmenoje bangos sklidimo kryptčiai, juda viena tiese. Tokiu atveju vektoriumi E aprašomos bangos yra vadinamos tiesiškai poliarizuotomis (1.3 pav.). Be to, šviesa bus tiesiškai poliarizuota ir tuo atveju, kai $\delta_x - \delta_y = m\pi$, kur $m = 1, 2, 3...$



1.3 pav. Tiesiškai poliarizuota elektromagnetinė banga

Aiškumo dėlei paminėtina, kad trajektorija, kurią šioje plokštumoje brėžia elektromagnetinės bangos elektrinio stiprio vektoriaus galas įvairiais laiko momentais ir nusako šviesos poliarizaciją. Vadinasi, jeigu vektorius E juda vienoje tiesėje, tai tokia banga vadinama pilnai tiesiškai poliarizuota; jeigu jo galas brėžia elipsę – elipsiškai poliarizuota.

Dabar panagrinėkime atvejį, tardami, kad $\delta_x \neq \delta_y$ (arba $\delta_x - \delta_y \neq 0$), t.y., vektoriaus E komponentės E_{0x} ir E_{0y} yra pasislinkę dydžiu $\delta_x - \delta_y = \Delta$ viena kitos atžvilgiu išilgai sklidimo krypties (1.4 pav.).



1.4 pav. Elipsiškai poliarizuota elektromagnetinė banga

Tokiomis sąlygomis elektrinio lauko vektoriaus E momentinė vertė niekada nepasiekia nulinės vertės, o vektoriaus galas, sklisdamas erdve, brėžia elipsines spirales. Jeigu stebėtume, kaip kinta šis vektorius statmenoje sklidimo krypties plokštumoje bėgant laikui, tai pamatytume, kad jo galas plokštumoje judėtų trajektorija, kurią aprašo elipsės lygtis. Dėl šios priežasties ši šviesa ir vadinama elipsiškai poliarizuota. Tais atvejais, kai E_{0x} ir E_{0y} yra vienodos, t.y., $E_{0x} = E_{0y}$, o

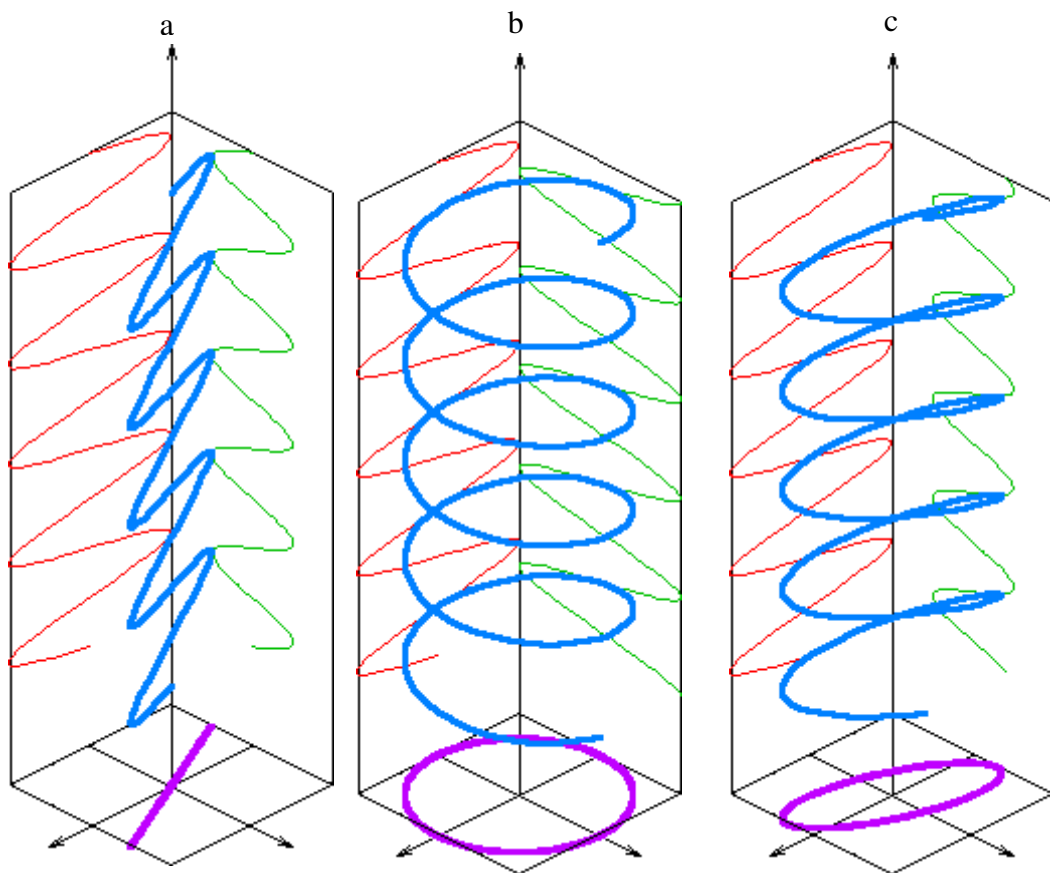
$$\delta_x - \delta_y = \pm \frac{\pi}{2} m, \quad 1.1.24$$

čia $m = 1, 2, 3, \dots$, turėsime apskritimiškai poliarizuotą šviesą, t.y., vektorius E erdvėje brėš cilindrinę spiralę, statmenoje sklidimo krypties plokštumoje vektoriaus galas judės apskritimu.

Tokios bangos egzistuoja tik vadovėliuose, realiai niekas nėra stebėjęs begalinių monochromatinių bangų, kurios aprašomos šiomis lygtimis. Tačiau, nors jos yra tik matematinė abstrakcija, šis modelis gerai aprašo šviesos sklidimą realioje aplinkoje.

Realybėje dažniausiai susiduriame su dalinai poliarizuota arba nepoliarizuota šviesa, kai elektrinio vektoriaus kryptis erdvėje ir laike juda chaotiškai, arba fazių pokytis ($\Delta = \delta_x - \delta_y$) tarp E_{0x} ir E_{0y} sandų nėra pastovus laike, E_{0x} ir E_{0y} amplitudės taip pat nėra pastovios. Tokiu atveju turime tik nemonochromatinę dalinai poliarizuotą arba visiškai nepoliarizuotą šviesą. Tokią šviesą generuoja beveik visi žinomi gamtoje šviesos šaltiniai.

Apibendrinant tai, kas išsakyta aukščiau, galime pasakyti, kad poliarizuotoji elektromagnetinė banga yra tokia banga, kurioje elektrinio (arba magnetinio) lauko stiprio konkretaus didumo vektoriaus E galas juda tam tikru dėsningumu (1.5 pav.).



1.5 pav. Poliarizacijos rūšys: a- tiesinė, b – apskritiminė, c – eliptinė.

Jei vektoriaus projekcijos į plokštumą, statmeną sklaidimo kryptį, galas juda tiesė, tai banga *tiesiškai poliarizuota* (1.5a pav.). *Apskritimiškai poliarizuotos* bėgančios bangos tam tikros fazės vektorius E (kartu ir H) erdvėje brėžia apskritas spirales, o statmenoje plokštumoje – apskritimą (1.5b pav.). Priklausomai nuo to, į kurią pusę sukasi vektorius E , skiriamos dvi apskritiminės poliarizacijos, t.y., dešininė, jei vektorius sukasi pagal laikrodžio rodyklę, ir kairinė – jei vektorius sukasi prieš laikrodžio rodyklę. Kai erdvėje brėžiamos

elipsinės spiralės, o statmenoje plokštumoje brėžiama elipsė – banga yra *elipsiškai poliarizuota* (1.5c pav.).

1.2. Šviesos charakteristikos. Elektromagnetinių bangų spektras

Elektromagnetinė spinduliuotė apibūdinama bangų parametrais ir dydžiais, kuriais aprašomas energinių dalelių – šviesos kvantų judėjimas. Tokie reiškiniai kaip šviesos lūžis, interferencija, difrakcija, atspindys, sklaida aprašomi kaip banginiai reiškiniai, kiti – pavyzdžiui, emisija ir sugertis, aiškinami korpuskuline šviesos prigimtimi. Elektromagnetinė banga apibūdinama virpesių dažniu, bangos ilgiu, bangos skaičiumi, amplitude, greičiu, spinduliuotės galia, spinduliuotės stipriu ir poliarizacija.

Bangos ilgis (λ) – atstumas tarp dviejų artimiausių tos pačios fazės bangos taškų (1.2 pav.). Jis reiškiamas metro dalimis: centimetrais, mikronais, nanometrais [m, cm, $\mu\text{m} - 10^{-6}$, nm $- 10^{-9}$], kartais angstremais [Å].

Virpesių dažnis (ν) – elektrinio lauko virpesių skaičius per sekundę. Jo matavimo vienetas – hercas, dimensija – [s⁻¹] arba [Hz]. Vietoje bangos ilgio šviesos bangos apibūdinimui dažnai naudojamas elektromagnetinių virpesių dažnis, kurio ryšis su bangos ilgiu išreiškiamas:

$$\nu = c / \lambda \quad (1.2.1)$$

čia c – šviesos greitis.

Bangos skaičius – spektroskopijoje dažnai vartojamas dydis ν^* – nusakantis bangos pilnų ilgių skaičių viename centimetre. Jo dimensija [cm⁻¹]. Bangos skaičius tiesiai proporcingas virpesių dažniui ir atvirkščiai proporcingas bangos ilgiui

$$\nu^* = 1 / \lambda = \nu / c. \quad (1.2.2)$$

Bangos amplitudė – elektrinio lauko vektoriaus didžiausia vertė.

Greitis v – spinduliuotės greitis terpėje. Jis didžiausias vakuume ($v = c = 2,997925 \cdot 10^8$ m/s). Kitose terpėse v išreiškiamas per terpės lūžio rodiklį n -

$$v = c/n. \quad (1.2.3)$$

Šviesos srautas Φ – tai energijos kiekis dE kertantis ploto S paviršiu per laiko vienetą:

$$\Phi = dE / dt \quad (1.2.4)$$

Šviesos apšvita ir ryškis, šviesos intensyvumas – *stipris* išreiškiamas kaip šviesos srauto tankis. Tai šviesos srautas, kertantis vienetinį plotą, statmeną šviesos sklaidimo kryptiai:

$$I = \Phi / S \quad (1.2.5)$$

Apšvita lygi į vienetinį paviršiaus elementą krintančiam spinduliuotės srautui. Ryškiu vadinamas paviršiaus šviesos srauto tankis tam tikra kryptimi, lygus šviesos srauto ir šviečiančio paviršiaus projekcijos į plokštumą, statmeną tai kryptčiai, ploto santykiui. Šviesos stiprį dar galima apibūdinti kaip taškinio spinduliuotės šaltinio skleidžiamą šviesos srautą, tenkantį erdvinio kampo vienetui. Jei spinduliuotės frontas plokščias, tai jį galima apibūdinti šviesos srautu, tenkančiu ploto vienetui. Šviesos stiprio matavimo vienetas SI sistemoje – kandela (cd). Jeigu naudojami energiniai šviesos apibūdinimai – šviesos intensyvumas – stipris išreiškiamas džauliais per sekundę į ploto vienetą [$\text{J s}^{-1}\text{cm}^{-2}$]. Paprastai spinduliuotės intensyvumas I aprašomas laisvai pasirinktais vienetais priklausomai nuo to, kokią reikšmę norime aprašyti, ir kokiais parametrais aprašome šviesos srautą. Apšviesto paviršiaus parametrų matavimui naudojami vieni vienetai, taškinio šviesos šaltinio skleidžiamos šviesos parametrų apibūdinti – kiti matavimo vienetai, šviesos srautui kertančiam tam tikrą plotą apibūdinti – treči matavimo vienetai.

Šviesos skaisis. Skaisčiu L vadinamas paviršiaus elemento ΔS sąlygto šviesos stiprio pasirinktąja kryptimi ΔI , ir to elemento projekcijos į statmeną pasirinktajai kryptčiai plokštumą ploto santykis:

$$L = \Delta I / \Delta S \cos \alpha \quad (1.2.6)$$

čia α - kampas tarp statmens šviečiančiam paviršiui ir pasirinktos kryptties.

Šviesos dozė. Kitaip tariant, šviesos kiekis, ekspozicijos dozė, yra lygi šviesos intensyvumo ir švitinimo trukmės sandaugai.

$$E_D = I \cdot t \quad (1.2.7)$$

Šviesa kaip dalelių srautas. Spinduliuotė susideda iš srauto diskrečių dalelių (šviesos kvantų arba fotonų), kurie juda šviesos greičiu. Elektromagnetinės bangos energija spinduliuojama ir sugerama atitinkamomis porcijomis – kvantais, kurių energija E [J]. (fotono energija) aprašoma Planko lygtimi:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (1.2.8)$$

čia h – Planko pastovioji ($6,626 \cdot 10^{-34}$) [J·s], c – šviesos greitis. Fotocheminiuose eksperimentuose, kuriuose medžiagos kiekis išreiškiamas moliais, o koncentracija - moliais litre, patogiu naudoti ne energijos kiekį, atitinkantį vieno fotono energiją, o N_A fotonų energiją, čia N_A – Avogadro pastovioji ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Šis energijos kiekis pavadintas einšteinu [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Tokiu būdu vienas einšteinas – tai vieno molio fotonų energija, kuri išreiškiama:

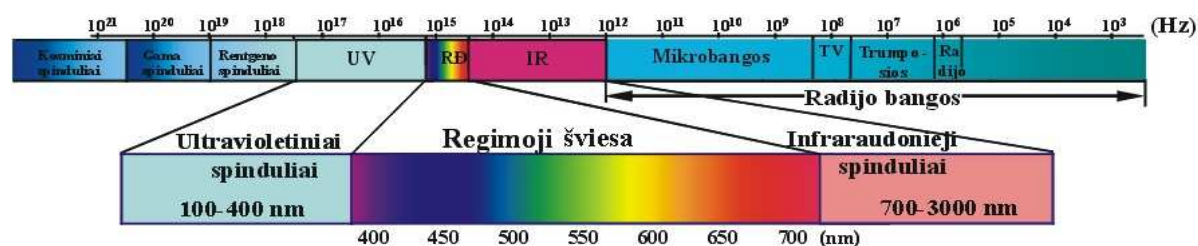
$$E = N_A \cdot h \nu = N_A \cdot h c / \lambda \quad (1.2.9)$$

Elektromagnetinės spinduliuotės visų dažnių (bangos ilgių) visuma vadinama *elektromagnetinių bangų spektru*, kuris apima sritį nuo radijo bangų ($\lambda=10^4 - 10^3$ m) iki γ spindulių ($\lambda \leq 4 \cdot 10^{-10}$ m.). Vienodo dažnio fotonų srautas vadinamas monochromatiniu arba vienspalviu, skirtingo dažnio – polichromatiniu arba daugiaspalviu.

Elektromagnetinių bangų spektras yra labai platus ir apima daug fizikinių reiškinių vykstančių sąveikaujant elektromagnetinei bangai su aplinka. Dėl elektromagnetinės spinduliuotės ir atomų bei molekulių sąveikos atsiranda tam tikro stiprio skirtingų dažnių signalai. Todėl daroma išvada, kad ši sąveika glaudžiai susijusi su medžiagos savybėmis, kuria lemia kvantinės sąlygos (atomų ir molekulių sandara).

- Radijo bangų srityje (100 m – 1 cm) vyksta molekulių, atomų ir elektronų sukinių orientacijos vyksmai. Tai branduolių magnetinio rezonanso ir elektronų paramagnetinio rezonanso sritis, kurioje energijos pokyčiai vyksta 0,001-10 J/mol lygyje. Šime elektromagnetinių bangų ruože vykdoma magnetinio branduolių ir elektronų sukinio rezonansų spektroskopija.
- Mikrobangų srityje (1 cm – 100 μ m) vyksta energiniai virsmai sąlygoti molekulių sukimosi. Molekulių sukimosi sąlygotiems šuoliams tarp rotacinių lygmenų reikalinga energija 10-100 J/mol. Šiame elektromagnetinių bangų ruože vykdoma mikrobangų (dar kitaip vadinama rotacinė) spektroskopija.
- Infraraudonojoje srityje (100 μ m – 1 μ m) energija kinta molekulės sudarančių atomų tarpusavio virpesių dėka. Šuoliams tarp virpesinių energijos lygmenų reikalinga $10^3 - 10^4$ J/mol energija. Tai infraraudonosios (kitaip dar vadinamos molekulių virpesinės) spektroskopijos sritis.
- Regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės srityje (1 μ m – 100 nm) vyksta molekulių ir atomų valentinių elektronų šuoliai, kurių energija $10^4 - 10^6$ J/mol. Tai regimosios ir ultravioletinės spektro srities spektroskopijos sritis.
- Rentgeno sritis (100 nm – 100 pm) sąlygota vidinių tomo elektronų šuolių, kurių energija – $10^6 - 10^7$ J/mol. Šioje elektromagnetinių bangų srityje vykdoma Rentgeno spektroskopija.
- Gama spindulių sritis ir kosminiai spinduliai pasižymi labai trumpais elektromagnetinių bangų ilgiais – mažiau nei 100 pm, jų energija labai didelė $10^9 - 10^{11}$ J/mol. Šios energijos pakanka inicijuoti procesus vykstančius branduolio viduje: energiniai šuoliai susiję su branduolį sudarančių elementariųjų dalelių persitvarkymais, kuriuos tiria γ spektroskopija.

Visas elektromagnetinių bangų diapazonas pateiktas 1.6 pav.



1.6 pav. Elektromagnetinių bangų spektrinis diapazonas

1.3. Kai kurie kvantinio modelio aspektai

Elektromagnetinės bangos ir atomų bei molekulių sąveika keičia elektromagnetinės bangos spektrą, ir jo pokytis atspindi atomų ir molekulių energines, o daugeliu atveju – ir erdvinės savybes. Regimosios ir ultravioletinės šviesos ruožas elektromagnetinių bangų skalėje yra ypač informatyvus ir suteikia daug informacijos apie atomus ir molekules. Šviesos sąveikos su medžiaga pasėkoje gali vykti šviesos spindulių atspindys, sugertis ir sklaida. Neapžvelgsime visų šviesos sąveikos su medžiaga aspektų, kurių yra labai daug, o išskiriame tuos, kurie labiausiai susiję su biologiniu objektu ir jo spektroskopija bei fotochemija, ir kurių pasėkoje vyksta tolimesni sugertos energijos transformacijos procesai, kaip pvz., liuminescencija ir kt., suteikiantys informacijos apie daugelį biologiniame objekte vistančių procesų.

Šviesos inicijuotus vyksmus aptarsime vėliau, palaipsniui pereidami prie įvairių biofotonikoje nagrinėjamų procesų aptarimo, o pradžioje trumpai aptarsime šviesos sąveiką su atomais, nes tai paprastesnis modelis pereinant prie sudėtingesnių vyksmų biomolekulėse ir biomolekulinės spektroskopijos pagrindų. Elektroninis atomo apvalkalas sudarytas iš elektronų, kuriems būdingos diskrečios energijos vertės, kitaip dar vadinamos energiniais lygmenimis. Iš tiesų energijos lygmenimis arba elektroninėmis orbitalėmis vadinama didžiausio elektrinio krūvio tankio sritis, arba tikimiausia elektrono radimo vieta jam judant apie branduolį. Griežtą atomo elektronų energijos lygmenų apibrėžimą galima rasti bet kuriame kvantinės mechanikos vadovėlyje.

Iš vieno energijos lygmens elektronai gali peršokti į kitą, tiek sugerdami, tiek išspinduliuodami šviesos kvantą ar kitu būdu įgaudami ar praradami energiją. Kiekvienas elektronas ir atomas, kartu ir energijos lygmuo, apibūdinamas keturiais kvantiniais skaičiais: pagrindiniu (n), šalutiniu (l), magnetiniu (m_l) ir elektrono sukiniu (s). Būdami pagrindinėje

energinėje būsenoje elektronai užima pačius žemiausius energijos lygmenis ir išsidėsto juose pagal kvantinės mechanikos dėsnius.

Sugėręs šviesos kvantą elektronas iš žemesnio energijos lygmens peršoka į aukštesnį, t.y., tampa sužadintas. Sugerto kvanto energija turi tiksliai atitikti atitinkamų atomo energinių lygmenų skirtumą. Elektrono šuolis iš sužadintos būsenos į pagrindinę susijęs su šviesos kvanto išspinduliavimu – spektroskopijoje tai pasireiškia tam tikro dažnio (bangos ilgio) linijos spektre atsiradimu.

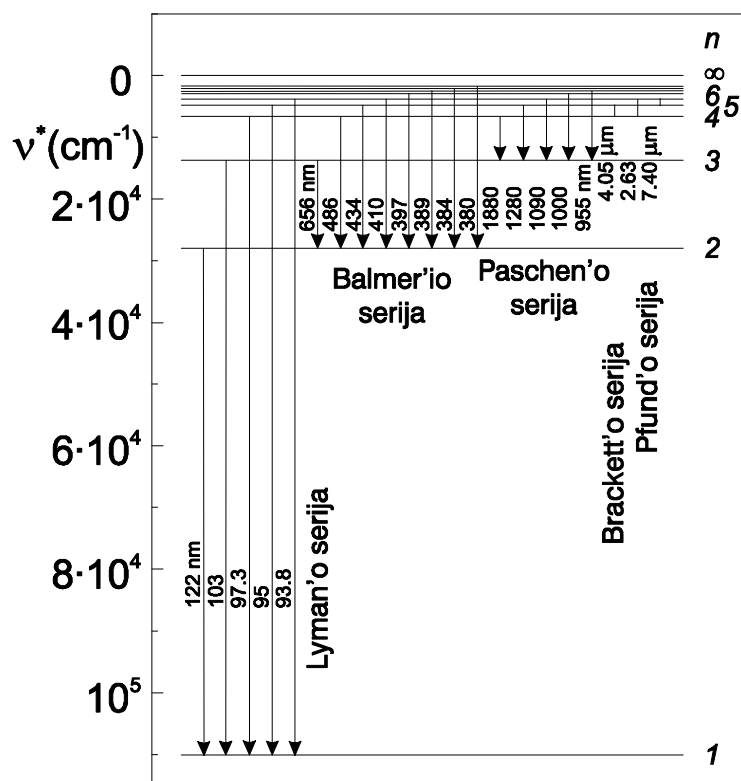
Istoriškai šviesos sugerties bei sąveikos su medžiaga nagrinėjimą galima būtų susieti su fizikos raidos šuoliu, kurį sukėlė kvantinės mechanikos modelio taikymas fizikinių procesų aprašyme.

1885 m Balmeris (Balmer) sugebėjo pritaikyti empirinę formulę dalies vandenilio atomo emisijos spektro (1.7 pav.) atskiriems bangų ilgiams λ apskaičiuoti;

$$\lambda = \frac{n'^2 G}{n'^2 - 4} \quad (1.3.1)$$

čia G yra konstanta, o $n' = 3, 4, 5, \dots$. Paveikslėlyje naudojami bangos skaičius ν^* ir bangos ilgis λ susieti sąryšiu:

$$\nu^* = 1 / \lambda \quad (1.3.2)$$



1.7 pav. Vandenilio atomo energetiniai lygmenys ir stebėti elektroniniai šuoliai.

Naudojant sąryšį:

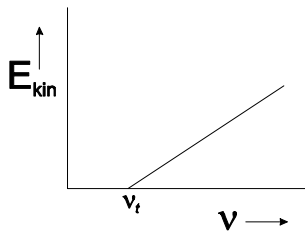
$$\nu = c / \lambda \quad (1.3.3)$$

kur ν yra dažnis, o c - šviesos greitis, (1.3.1) lygybė virsta:

$$\nu = R_H \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.3.4)$$

kur R_H yra Rydbergo (Rydberg) konstanta vandeniliui. Ši lygybė, ir netgi pats faktas, kad spektras yra diskretinis, o ne ištisinis, visiškai nesuderinami su klasikine mechanika.

Kitas reiškiny, nepaaiškinamas klasikine teorija, buvo fotoelektrinis reiškiny, kurį 1887 m atrado Hercas (Hertz).



1.8 pav. Fotoelektronų kinetinės energijos priklausomybė nuo krintančios spinduliuotės dažnio.

Kai ultravioletinė šviesa krinta į šarminio metalo paviršių, elektronai išmušami iš paviršiaus tik tada, kai spinduliuotės dažnis viršija tam tikrą metalui kritinę vertę ν_{sl} . Didinat dažnį, kinetinė išmuštų elektronų (fotoelektronų) energija didėja tiesiškai kartu su dažniu (1.8 pav.).

Fotoelektriniu reiškiniu yra grindžiama fotoelektronų ir Ože (Auger) spektroskopija.

Vandenilio atomo spektro ir fotoelektrinio reiškinio paaiškinimas (kaip ir kitų anomalių eksperimentinių faktų, tokių, kaip pvz., kietų kūnų molinės šiluminės talpos C_v kitimo, temperatūrai artėjant prie 0 K, ar absoliučiai juodo kūno spinduliavimo dažninio pasiskirstymo) prasidėjo nuo Planko (Planck) darbų. 1900 m jis pasiūlė, kad mikroskopiniai osciliatoriai, iš kurių sudarytas absoliučiai juodas kūnas, turi virpesių dažnį, susietą su išspinduliuojamos šviesos energija E sąryšiu

$$E = n \cdot h \cdot \nu \quad (1.3.5)$$

čia n – sveikas skaičius, o h – Planko pastovioji, kurios patikslinta vertė šiuo metu yra

$$h = (6,626\,075\,5 \pm 0,000\,004\,0) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (1.3.6)$$

Sakoma, kad energija E yra padalinta į atskirus paketus, arba kvantus, kurių kiekvieno energija yra $h\nu$. Tik dėl ypač mažos h vertės šis energijos kvantavimas makroskopinėse sistemose lieka nepastebimas, bet, žinoma, jis apima visas sistemas.

1906 m Einšteinas (Einstein) pritaikė šią teoriją fotoelektriniam reiškiniui, ir parodė, kad

$$h \cdot \nu = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2 + I \quad (1.3.7)$$

čia $h\nu$ – energija, susijusi su krintančios spinduliuotės kvantu, kurį Levis (Lewis) 1924 m pavadino fonu, $\frac{1}{2} m_e \cdot v^2$ yra išmušto ir judančio greičiu v fotoelektrono kinetinė energija, o I yra metalo paviršiaus jonizacijos energija (dažnai, tačiau ne visiškai teisingai, dar vadinama jonizacijos potencialu).

1913 m. Nilsas Boras (Bohr) sujungė klasikinę ir kvantinę mechanikas, paaiškindamas ne tik Balmerio, bet ir Lymano (Lyman), Pašeno (Paschen), Braketo (Brackett), Fundo (Pfund) stebimas juostas, t.y., vandenilio atomo emisijos spektro juostas (1.7 pav.). Boras empiriškai nustatė, kad atome elektronas gali judėti apie branduolį tik specifinėmis apskritiminėmis orbitomis, turėdamas judesio kiekio momentą L , lygų

$$L = \frac{n \cdot h}{2\pi} \quad (1.3.8)$$

kur $n = 1, 2, 3, \dots$ ir nurodo konkrečią orbitą. Energija išspinduliuojama ar sugerinama, kai elektronas pereina iš orbitos su didesniu n į vieną iš orbitų, turinčių mažesnę n , ar atvirkščiai. Klasikinės mechanikos požiūriu įvertinama elektrono energija E_n lygi

$$E_n = \frac{\mu \cdot e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (1.3.9)$$

kur $\mu = m_e \cdot m_p / (m_e + m_p)$ yra redukuota elektrono ir protono sistemos masė, e yra elektrono krūvis, ir ϵ_0 – vakuumo dielektrinė skvarba. 1.7 pav. šie energijos lygmenys apibūdinami banginiu skaičiumi $\nu^* = E_n / h \cdot c$. Energijos nuliniu lygmeniu parinktas lygmuo, atitinkantis $n = \infty$, kuriame atomas yra jonizuotas. Energijos lygmenys, esantys žemiau nulinio lygmens (atomo jonizacijos energijos) yra diskretiniai, o esantys aukščiau, – tolydiniai, nes išmuštas elektronas gali įgyti bet kokias kinetinės energijos vertes.

Kai elektronas pereina iš žemesnio, n'' lygmens į aukštesnį, n' orbitinį lygmenį, šiam šuoliui reikalinga energija, remiantis (1.3.9) lygybe, lygi

$$\Delta E = \frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (1.3.10)$$

arba, kadangi $\Delta E = h \nu$, perėjimą atitinkantis bangos dažnis

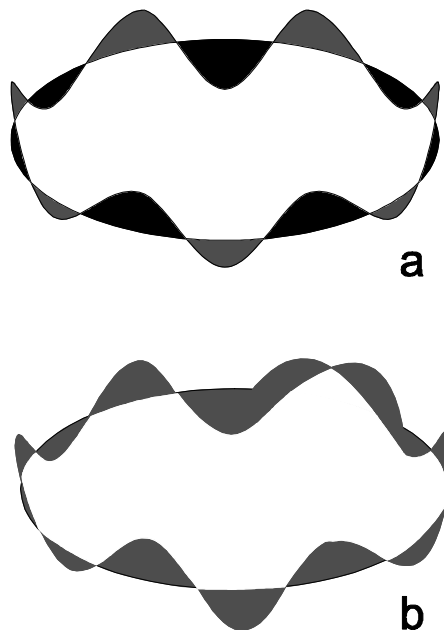
$$\nu = \frac{\mu e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (1.3.11)$$

Palyginus su empiriniu sąryšiu (1.3.4), matyti, kad $R_H = \mu \cdot e^4 / 8h^3 \epsilon_0^2$ ir Balmerio serijai $n'' = 2$. Panašiai $n'' = 1, 3, 4$, ir 5 Lymano, Pašeno, Braketo ir Fundo serijoms, tačiau svarbu suvokti, kad serijų skaičius yra baigtinis. Daugelis serijų su didelėmis n'' vertėmis buvo stebėtos radioastronomijos techninėmis priemonėmis tarpžvaigždinėje erdvėje, kur yra dideli atominio vandenilio kiekiai. Pvz., stebėtą perėjimą ($n' = 167$) – ($n'' = 166$) atitiko $\nu = 1,425$ GHz ($\lambda = 21,04$ cm).

Rydbergo pastovioji (1.3.11) lygybėje turi dažnio dimensiją, tačiau dažniau išreiškiama banginio skaičiaus dimensija

$$R_H^* = \frac{\mu \cdot e^4}{8h^3 \epsilon_0^2 c} = (1,096\,775\,830\,6 \pm 0,000\,000\,0013) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (1.3.12)$$

Planko kvantinė teorija pasirodė labai sėkminga aiškinant vandenilio atomo spektrą, absoliučiai juodo kūno spinduliuotės dažninį pasiskirstymą, fotoelektrinį reiškinį bei šiluminę



1.9 pav. (a) Stovinti banga elektronui orbitoje, kurios $n=6$; (b) kai n nėra sveikasis, susidaro sklindanti banga.

kietųjų kūnų talpą žemose temperatūrose, tačiau taip pat iškėlė ir naujas teorines problemas. Viena tokių problemų siejasi su fotoelektriniu reiškiniu, kai ultravioletinė šviesa, krentanti į šarminio metalo paviršių, elgiasi taip, tarsi ji susidėtų iš dalelių, tuo tarpu šviesos interferencijos ir difrakcijos reiškiniai kur kas geriau paaiškinami bangine jos prigimtimi. Šią bangos-dalelės problemą 1924 m išsprendė de Broilis (de Broglie), apibendrindamas dvilypės prigimties teoriją ne tik šviesai, bet ir bet kokiai dalelei ar spinduliuotei. Jo pasiūlytoje išraiškoje

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.3.13)$$

judesio kiekis (impulsas) p dalelės įvaizdyje susiejamas su bangos ilgiu λ bangos įvaizdyje. Šis sąryšis leido

atsirasti, pvz., svarbiai teorinei prielaidai, kad elektronų, judančių vienodu greičiu, taigi ir turinčių vienodus impulsus, pluoštas turėtų pasižymėti banginėmis savybėmis. 1925 m tai patvirtino Devisonas (Davisson) ir Germeris (Germer), pademonstravę monochromatinio elektronų pluošto atspindį ir difrakciją nuo kristalinio nikelio paviršiaus. Šis eksperimentas suformavo LEED (žemos energijos elektronų difrakcija) metodikos, naudojamos tirti kristalinių medžiagų struktūrą arti paviršiaus, pagrindus. Tolimesni eksperimentai parodė, kad elektronų pluoštui skverbiantis per ploną metalo folijos sluoksnį taip pat vyksta difrakcija. Taikant šią elektronų difrakcijos metodiką dujiniams, o ne kietiems bandiniams, ji tampa svarbiu molekulių geometrijos nustatymo būdu, papildančiu spektroskopinius metodus.

Taigi, suderinus elektrono bangines ir dalelės savybes, tampa aišku, kodėl elektronas vandenilio atome gali būti tik tam tikrose orbitose, turėdamas judesio kiekio momentą, aprašomą (1.3.13) lygybe. Bangos įvaizdžio atžvilgiu, apskritiminės orbitos, kurios spindulys r , ilgyje $2\pi r$ turi tilpti sveikas bangos ilgių skaičius

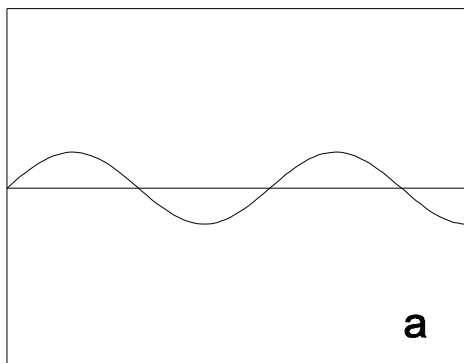
$$n \cdot \lambda = 2\pi r \quad (1.3.14)$$

čia $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$, tam, kad susidarytų stabili stovinti banga. Tokia banga pavaizduota 1.9 pav. a, kai $n = 6$, o 1.9 pav. b parodyta, kaip susidaro sklindanti banga, kai n nėra sveikas skaičius: banga interferuoja su savimi ir yra sunaikinama.

Tačiau elektrono orbitoje, kaip stovinčios bangos, įvaizdis, iš tiesų iškelia klausimą, kurgi randasi elektronas, kaip dalelė. Atsakymą į šį klausimą galima aptarti atvejui, kai elektronas pastoviu greičiu juda x kryptimi. Šio elektrono de Broilio atvaizdas būtų tam tikro ilgio banga, sklindanti x kryptimi, kaip pavaizduota 1.10 pav. a, ir aišku, kad negalima tiksliai apibrėžti, kuriame erdvės taške yra elektronas.

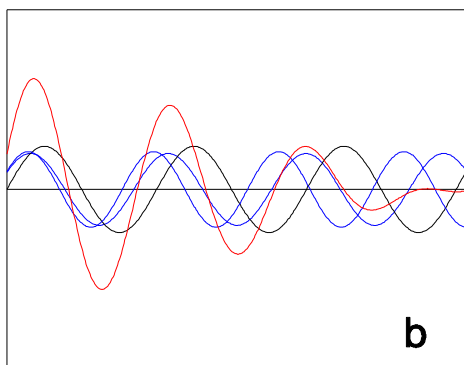
Kitu kraštutiniu atveju galima tarti elektroną esant dalele, kuri gali būti pastebėta kaip fosforescuojančio ekrano scintiliacija. 1.10 pav. b parodyta, kaip, esant dideliame kiekiui skirtingo bangos ilgio bei amplitudės bangų, sklindančių x kryptimi, jos gali sustiprinti viena kitą ties vienomis x vertėmis, x_s , bei silpninti kur kitur. Tokia bangų superpozicija ties x_s vadinama banginiu paketu, ir galima teigti, kad elektronas elgiasi taip, tarsi jis būtų dalelė padėtyje x_s .

Situacijoje, atvaizduotoje 1.10 pav. a, elektrono momentas p_x yra žinomas, tačiau jo padėtis x visiškai nežinoma, tuo tarpu situacijoje, atvaizduotoje 1.10b pav., padėtis x yra žinoma, bet bangos ilgis, taigi ir p_x , nežinomi. 1927 m Heizenbergas (Heisenberg) pasiūlė, kad apibendrintu atveju p_x ir x neapibrėžtumai Δp_x ir Δx tarpusavyje susieti sąryšiu



$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h / 2\pi \quad (1.3.15)$$

kuris žinomas kaip Heizenbergo neapibrėžtumo principas. Kaip matyti iš šio sąryšio, ribiniu bangos atveju $\Delta p_x = 0$, o $\Delta x = \infty$, bei ribiniu dalelės atveju $\Delta x = 0$, o $\Delta p_x = \infty$. Kitas svarbus neapibrėžtumo principo pavidalas yra



$$\Delta t \cdot \Delta E \geq h / 2\pi \quad (1.3.16)$$

susiejantis laiko bei energijos neapibrėžtumus. Šis sąryšis parodo tai, kad jei mes tiksliai žinotume kažkokios būsenos energiją, $\Delta E = 0$ ir $\Delta t = \infty$. Tokia būsena nekinta laiko tėkmėje ir žinoma kaip stacionari būsena.

Šie įrodinėjimai, skirti elektrono-bangos ir elektrono-dalelės įvaizdžių suderinimui, panašiai taikomi ir bet kokioms kitoms mažoms dalelėms, pvz., pozitronams, neutronams ar protonams. Jie taip pat palyginami su panašiais įrodinėjimais, taikomais šviesos prigimčiai nusakyti, lydėjusiais 1807 m. Jungo

1.10 pav. (a) Banga vaizduojanti tam tikru greičiu lekiantį elektroną; (b) skirtingo ilgio bangų superpozicija.

(Young) atliktą eksperimentą, kurio metu jis stebėjo interferencinius žiedus, kai tuo pačiu šviesos šaltiniu buvo apšviestos dvi artimos skylutės. Bangos įvaizdis reikalingas paaiškinti tokius reiškinius kaip interferencija ir difrakcija, o dalelės (fotono) įvaizdis yra patenkinamas sprendžiant geometrinės optikos problemas.

Atomų absoliučioji kvantinių būsenų energija nėra lengvai apibrėžiama, todėl paprastai energetinio lygmens energija skaičiuojama nuo atomo jonizacijos energijos vertės. Atomų lygmenų energijos labai skiriasi. Pavyzdžiui elektronui esančiam prie pat branduolio (pagrindinis kvantinis skaičius $n=1$), sužadinti reikia 620 eV energijos, tai atitinka rentgeno srities elektromagnetinės spinduliuotės dažnį. Toliau nuo branduolio esantiems išoriniams elektronams sužadinti pakanka 1,5 – 6,2 eV energijos. Tokios energijos elektromagnetinės spinduliuotės kvantas atitiks regimojo ir ultravioletinio ruožo spektrinę sritį (1.6 pav.).

Didėjant atomo energinio lygmens pagrindiniam kvantiniam skaičiui sužadinančio kvanto energija ir spinduliuotės dažnis mažėja. Galimų atomo energinių lygmenų skaičius, kartu ir linijų skaičius spektre, priklauso nuo atomo energijos lygmenų sandaros bei dinamikos, kitaip tariant, energinių linijų skaičius atomo spektre priklauso nuo elektronų skaičiaus atome ir jų išsidėstymo.

Atomų, turinčių nedaug elektronų, spektruose linijų yra nedaug. Pavyzdžiui, šarminių metalų atomų spektre 200-800 nm ruože yra tik tai keletas dešimčių linijų, o sunkiųjų atomų spektruose linijų labai daug. Nedidelės energijos kvantų (šviesos kvantų) sužadinami išoriniai elektronai vadinami optiniais. Šių elektronų šuoliai iš vienos energinės būsenos į kitą pasireiškia elektromagnetine spinduliuote regimosios šviesos ruože ir sudaro atomų optinius spektrus. Ne visi optiniai šuoliai turi vienodas tikimybes. Elektrono šuolio energijos ir sugerto šviesos kvanto energijų sutapimas yra pagrindinė, tačiau ne vienintelė atomo energinės būsenos kitimo sąlyga. Šuoliai, kurių tikimybė didelė, vadinami *leistiniais*, kurių tikimybė maža, – *draustiniais*. Energijos pokyčių tikimybė aprašoma atrankos taisyklėmis, kurios remiasi kvantinės mechanikos dėsniais. Pagal šias taisykles negalimi tokie šuoliai: daugiau kaip vieno elektrono šuolis vieno akto metu, taip pat šuoliai, sukiniui ir šalutiniam kvantiniam skaičiui keičiantis daugiau negu vienetu. Pavyzdžiui, galimi šuoliai iš s-orbitalės į p-orbitalę arba iš p-orbitalės į d-orbitalę ir t.t.; negalimi šuoliai iš s-orbitalės į d-orbitalę arba iš p-orbitalės į f-orbitalę. Spektro linijos, atitinkančios šuolius iš sužadinto lygmens į pagrindinį, vadinamos rezonansinėmis.

1.4. Paprasčiausias sugerties ir emisijos modelis

Apžvelkime elektromagnetinės spinduliuotės sąlygojamus procesus sistemoje, sudarytoje iš dviejų stacionarių molekulių (ar atomo) energinių lygmenų, kurie gali būti tiek elektroniniai, tiek virpesiniai ar rotaciniai. Šie lygmenys nusako tam tikras molekulių energines būsenas E_m ir E_n . Kai sistemą veikia elektromagnetinė spinduliuotė, kurios dažnį ν atitinkanti energijos vertė $E = h \cdot \nu$ yra lygi energijos skirtumui ΔE tarp būsenų E_m ir E_n , t.y.,

$$\Delta E = E_n - E_m = h \cdot \nu = h \cdot \nu \cdot \lambda / \lambda = h \cdot c \cdot \nu^* \quad (1.4.1)$$

(čia ν^* - banginis skaičius, kurį toliau naudosime spinduliuotės charakteristikoms nusakyti), sistemoje gali pasireikšti trys procesai (1.11 pav. a):

1. Indukuota sugertis, kai molekulė (ar atomas) M sugeria spinduliuotės kvantą ir sužadinama iš būsenos m į n :



Tai gerai žinomas sugerties reiškiny, pvz., sąlygojantis mėlyną vandeninio vario sulfato tirpalo spalvą, nes šis tirpalas sugeria komplementarią raudoną šviesą.

2. Spontaninė (savaiminė) emisija (spinduliavimas), kai M^* (esanti būsenoje n) spontaniškai išspinduliuoja šviesos kvantą ir pereina į būseną m :



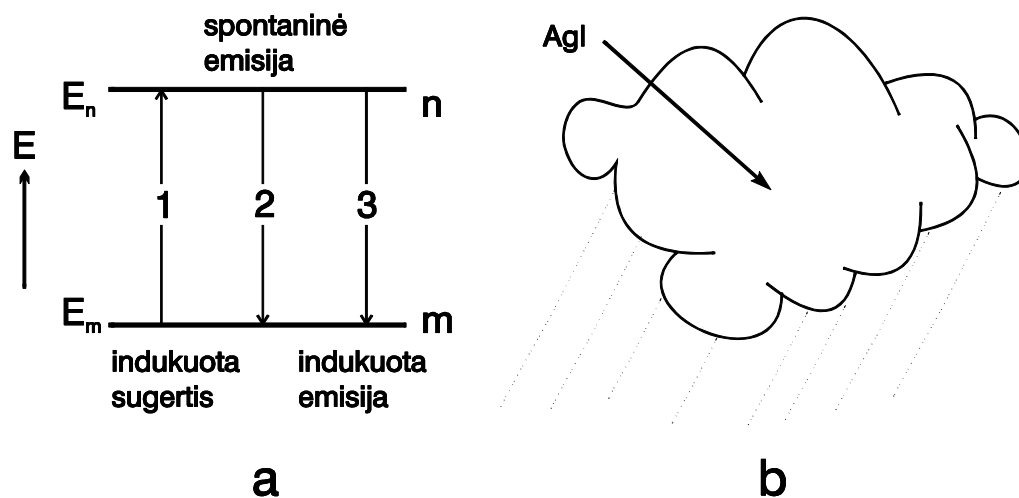
Beveik visas spinduliavimas, su kuriuo mes dažniausiai susiduriame, pvz., natrio garų ar volframo siūlelio lempų, yra spontaninio tipo.

3. Indukuota, arba stimuliuota, emisija (priverstinis spinduliavimas). Tai besiskiriantis nuo antrojo tipo emisijos procesas, nes šiuo atveju tam, kad M^* pereitų iš būsenos n į būseną m , reikalingas spinduliuotės kvanto, kurio banginis skaičius ν^* , stimuliuojantis poveikis. Šis procesas atvaizduojamas kaip:



ir gali pasirodyti gana neįprastas kiekvienam, įpratusiam tik prie spontaninio spinduliavimo procesų. Galima įžvelgti analogiją tarp priverstinio spinduliavimo, kuris pasireiškia tik veikiant M tam tikro reikiamo bangos ilgio spinduliuote, bei debesų barstymo sidabro jodido kristalais, kad priversti juos prapliupti liūtimi (1.11 pav. b), – savaime tai niekaip neatsitiktų. Šviesos kvantas priverstinio spinduliavimo atveju atlieka sidabro jodido, reikalingo procesui sukelti, vaidmenį. Taigi dabar galima suprasti priežastį,

kodėl sugerties procesas, griežtai tariant, vadinamas indukuota sugertimi, – tam, kad jis vyktų, žinoma, reikalinga spinduliuotė, kurios banginis skaičius ν^* .



1.11 pav. (a) Sugerties ir emisijos procesai tarp lygmenų m ir n ; (b) lietaus debesies barstymas sidabro jodido kristalais liūčiai sukelti.

Dalelių (atomų, molekulių), esančių būsenoje m , populiacijos, kurios dydis N_m , kitimo spartą, nulemtą indukuotos sugerties, galima aprašyti lygtimi:

$$\frac{dN_m}{dt} = N_m \cdot B_{mn} \cdot \rho(\nu^*) \quad (1.4.5)$$

čia B_{mn} vadinamas Einšteino koeficientu, ir apibūdina dalelės energinių būsenų pokyčio (sugerties procesui) tikimybę, o $\rho(\nu^*)$ – spinduliuotės spektrinis tankis, kuris lygus:

$$\rho(\nu^*) = \frac{8\pi \cdot h \cdot c \cdot \nu^{*3}}{\exp\{h\nu^* / kT\} - 1} \quad (1.4.6)$$

Panašiai, populiacijos narių N_n pokytis dėl priverstinio spinduliavimo išreiškiamas lygtimi:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n \cdot B_{nm} \cdot \rho(\nu^*) \quad (1.4.7)$$

kur B_{nm} yra šio proceso Einšteino koeficientas, ir lygus B_{mn} . Spontaninei emisijai:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n \cdot A_{nm} \quad (1.4.8)$$

čia A_{nm} yra kitas Einšteino koeficientas, o $\rho(\nu^*)$ nebuvimas nurodo, kad šis procesas yra savaiminis.

Šios diferencialinės lygties sprendinys yra funkcija $N_n(t) = N_n(0) \cdot e^{-A_{nm}t}$, kur $N_n(0)$ – molekulių sužadintoje būsenoje populiacijos dydis laiko momentu $t = 0$. Tokiu būdu mes

galime apsiskaičiuoti molekulės sužadintoje būsenoje gyvavimo trukmę τ būsenoje E_n , kuri išreiškiama

$$\tau = \frac{1}{A_{nm}} \quad (1.4.8a)$$

Veikiant spinduliuote, kurios banginis skaičius ν^* , visi trys minėti procesai vyksta vienu metu, todėl, kai populiacijos pasiekia savo pusiausvyrines vertes, t.y., nusistovėjus dinaminei būsenų užpildų pusiausvyrai, galioja sąryšis

$$\frac{dN_n}{dt} = (N_m - N_n) \cdot B_{nm} \cdot \rho(\nu^*) - N_n \cdot A_{nm} = 0 \quad (1.4.9)$$

Esant termodinaminei pusiausvyrai dydžius N_n ir N_m sieja Bolcmano pasiskirstymo dėsnis:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\} \quad (1.4.10)$$

– jei būsenų m ir n išsigimimo laipsniai g_m ir g_n sutampa. Čia N_m būtų galima apibrėžti kaip pagrindinėje m būsenoje, o N_n – sužadintoje n būsenoje esančių atomų ar molekulių skaičius, ΔE – lygmens n sužadinimo energija, k – Bolcmano konstanta, T – sužadinimą atitinkanti temperatūra.

Įsistatę (1.4.6) lygybę į (1.4.9), gauname sąryšį tarp Einšteino koeficientų:

$$A_{nm} = 8\pi h c \nu^{*3} \cdot B_{nm} \quad (1.4.11)$$

Šis sąryšis iliustruoja svarbų momentą: spontaninė emisija sparčiai auga indukuotos emisijos atžvilgiu, kai ν^* didėja. Tai svarbu, pvz., projektuojant lazerius, nes juose naudojama vien tik priverstinės emisijos spinduliuotė.

Einšteino koeficientai susiję su sąveikaujančių būsenų banginėmis funkcijomis ψ_m ir ψ_n per elektroninio šuolio momentą $\mathbf{R}^{nm}$, vektorinį dydį, nusakomą kaip:

$$\mathbf{R}^{nm} = \int \psi_n^* \boldsymbol{\mu} \psi_m d\tau \quad (1.4.12)$$

sąveikos su spinduliuotės elektrine komponente atveju. Dydis $\boldsymbol{\mu}$ yra elektrinio dipolinio momento operatorius, lygus

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (1.4.13)$$

čia q_i ir $\mathbf{r}_i$ yra i -tosios dalelės (elektrono ar branduolio) krūvis bei padėties vektorius.

Šuolio momentą galima suvokti kaip osciliuojantį dėl šuolio elektrinį dipolinį momentą. 1.12 pav. atvaizduotos etileno molekulės π ir π^* orbitalės, ir jei elektroninio šuolio metu elektronas pereina iš π į π^* , tam visuomet atitinka nelygus nuliui šuolio momentas.

Svarbu pastebėti, jog šuolio momentas gali būti nelygus nuliui, net jei pastovusis elektrinis dipolinis momentas abiejose būsenose m ir n lygus nuliui.

R^{nm} amplitudės kvadratas nusako šuolio tarp atitinkamų būsenų tikimybę, ir susijęs su B_{nm} sąryšiu:

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0) \cdot 3h^2} \cdot |R^{nm}|^2 \quad (1.4.14)$$

Einšteino koeficientą B_{nm} galima surasti eksperimentiškai sugerties spektroskopijos metodu. Sugertos šviesos intensyvumas I priklauso nuo sugeriančių atomų ar molekulių skaičiaus, šviesos kvanto sugerties tikimybės ir sugertų kvantų skaičiaus:

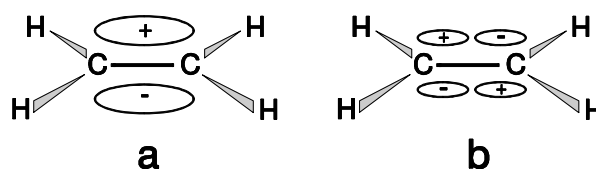
$$I = jh\nu_{mn}B_{nm}N_m,$$

čia j – skaičius kvantų, kurių dažnis ν_{mn} atitinka energinį tarpą tarp lygmenų m ir n ; B_{nm} – Einšteino koeficientas nurodantis šuolio iš n į m tikimybę. Eksperimentiškai galima išmatuoti krentančios į bandinį ir praėjusios pro bandinį šviesos intensyvumą, ir surasti Einšteino koeficientą B_{nm}

1.5. Monochromatinės šviesos sugertis. Lamberto-Bugerio-Bero dėsnis

Vienas iš pirmųjų bioobjekto ir šviesos sąveikos aktų yra šviesos sugertis. Sugerties pasėkoje biomolekulė įgauna perteklinės energijos, kuri gali būti panaudojama tolesnių fotofizikinių, fotocheminių ir fotobiologinių vyksmų inicijavimui ir vykdymui. Šios perteklinės energijos migracijos ir relaksacijos kelių tyrimai optiniais ar kitais metodais suteikia informacijos apie biomolekulių ir biosistemų struktūrą bei juose vykstančius procesus.

Šviesos sugertį aprašančius dėsnius aptarsime pasinaudodami bandinio sugerties matavimo eksperimentu. Tegu kiuvetė su tiriamuoju tirpalu apšviečiama intensyvumo I_0 monochromatine šviesa (1.13 pav.). Jeigu tirpalas sugeria šviesą, tai pro tirpalą praėjusios šviesos intensyvumas I bus mažesnis. Krentančios ir praėjusios šviesos intensyvumų santykis vadinamas tirpalo pralaidumu T :



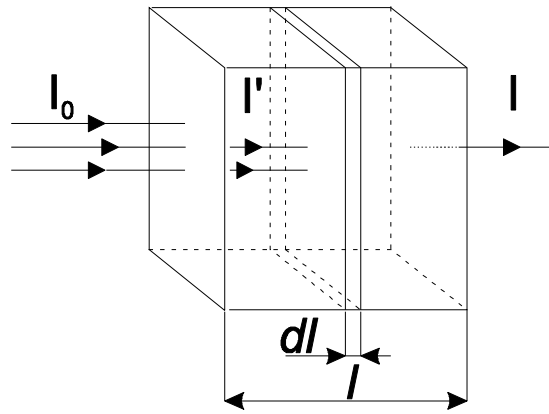
1.12 pav. Etileno molekulės molekulinės orbitalės : (a) π - orbitalė, (b) π^* - orbitalė.

$$T = I / I_0 \quad (1.5.1)$$

Tirpalo sugerčiai apibūdinti galima naudoti ir kitą parametą, – sugerties koeficientą A . Neatsižvelgiant į sklaidą,

$$A = 1 - T = (I_0 - I) / I_0 = I_s / I_0 \quad (1.5.2)$$

kur I_s – bandinio sugertos šviesos intensyvumas.



1.13 pav. Schema Būgerio-Lamberto-Bėro dėsnio išvedimui

Natūralu, kad tiek tirpalo koncentracija, tiek šviesos nueitas kelias keičia pro tirpalą praėjusios šviesos intensyvumą. Pabandykime rasti priklausomybę tarp šių dydžių. Tam tikslui bandinyje išskiriame ploną sluoksnėlį dl (1.13 pav.).

Tegu bandinio molekulių, sugeriančių šviesą, koncentracija lygi n [cm⁻³]. Taikinio teorijos rėmuose kiekviena molekulė apibūdinama efektyviu šviesos pagavos skerspjūviu (pagavos skerspjūviu) S [cm²].

Bendra pagavos skerspjūvių suma išskirtame sluoksnyje, skaičiuojama 1 cm² plotui ir storiui dl , lygi $S \cdot n \cdot dl$. Taigi, sklindančios šviesos intensyvumo I_0 pokytis sluoksnyje dl lygus:

$$dI = - I_0 \cdot S \cdot n \cdot dl \quad (1.5.3)$$

Minusas žymi tai, kad intensyvumas sumažėjo. Tuomet, sugertos ir kritusios šviesos intensyvumų santykis:

$$dI / I_0 = - S \cdot n \cdot dl \quad (1.5.4)$$

Po integravimo visu bandinio pločiu gauname:

$$\ln (I / I_0) = - S \cdot n \cdot l \text{ arba } I / I_0 = T = e^{-S \cdot n \cdot l}. \quad (1.5.5)$$

Vienalytėse sistemose šviesos sugertį aprašo Būgerio (Bouguer) dėsnis:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot l}; \quad (1.5.6)$$

čia I_0 yra kritusios, o I – praėjusios šviesos intensyvumas, l – optinio kelio ilgis (bandinio ar kiuvetės storis). Dydis k yra vadinamas sugerties koeficientu. Aprašant šviesos sugerties molekulinėse sistemose vyksmą, yra įvedama molekulių, patalpintų šviesos sraute, sugerties akto statistinės tikimybės sąvoka, t.y., molekulių sugerties skerspjūvis σ . Sugerties akto tikimybė, perskaiciuota vienai molekulei, yra vadinama sugerties skerspjūviu:

$$\sigma = k / n ; \quad (1.5.7)$$

Šviesos sugertį silpnai sugeriančiuose pigmentų tirpaluose aprašo Bugerio ir Bero (Beer) dėsnis (dar vadinamas Bugerio-Lamberto-Bero dėsniu):

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma n l}; \quad (1.5.8)$$

Skaiciavimuose patogiau naudoti dešimtainius logaritmus, todėl (1.5.8) dėsnį galima parašyti kitaip:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l} \quad (1.5.9)$$

Šioje formulėje ϵ vadinamas ekstinkcijos koeficientu arba tiesiog ekstinkcija. Medžiagos tirpalo koncentracija c išreiškiama $[\text{mol/l}] = [\text{M}]$, optinio kelio ilgis l – $[\text{cm}]$, todėl ekstinkcijos koeficiento dimensija yra $[\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$. Išlogaritnavus (1.5.9) formulę:

$$\lg(I_0 / I) = \epsilon c l \quad (1.5.10)$$

Kadangi dydis $T = I/I_0$ vadinamas bandinio pralaidumu, o $D = \epsilon c l$ – bandinio optiniu tankiu (Bero dėsnis), (1.5.10) formulę galima perrašyti taip:

$$\begin{aligned} \lg(I / T) &= \epsilon c l = D \text{ arba} \\ T &= 10^{-D} \end{aligned} \quad (1.5.11)$$

Ekstinkcijos koeficiento sąryšis su pagavos skerspjūviu nusakomas formule:

$$\epsilon = (N_A \cdot \lg e / 1000) \cdot \sigma = 2,62 \cdot 10^{20} \cdot \sigma. \quad (1.5.12)$$

1.6. Spektras. Spektrinių linijų plotis ir intensyvumas

Optinis emisijos ar sugerties spektras apibūdinamas spektro linijų bangos ilgiu ir intensyvumu. Šokant elektronui iš lygmens n į lygmenį m , išspinduliuojamų kvantų skaičius z apskaičiuojamas taip:

$$z = A_{nm} N_n,$$

čia A_{nm} – Einšteino koeficientas, kuris lygus šuolių iš būsenos n į būseną m skaičiui per sekundę ($A_{nm} = 10^7 - 10^9 \text{ s}^{-1}$); N_n – sužadintųjų būsenos n atomų skaičius.

Esant termodinaminei pusiausvyrai, sužadintieji atomai energijos lygmenyse pasiskirsto pagal Bolcmano dėsnį (1.4.10). Atsižvelgiant į kvanto energijos išraišką (1.2.8), emisijos linijos intensyvumas I bus lygus suminei visų kvantų energijai:

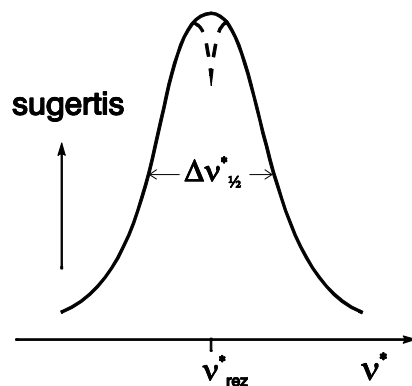
$$I = h \nu_{nm} z = h \nu_{nm} A_{nm} N_n. \quad (1.6.1)$$

Sugerties linijų intensyvumas bendriausiu atveju priklauso nuo sugeriančių atomų ar molekulių skaičiaus, kvanto sugerties tikimybės ir sugeriamų kvantų skaičiaus:

$$I = j h \nu_{mn} B_{mn} N_m, \quad (1.6.2)$$

čia j – kvantų, kurių dažnis ν_{mn} , skaičius; B_{mn} – Einšteino koeficientas, apibūdinantis šuolio iš lygmens m į n tikimybę.

Realiose sistemose sugertis ir emisija yra nemonochromatinė, todėl spektrinės linijos atspindinčios šviesos ir medžiagos sąveiką yra tam tikro pločio (1.14 pav.). Eksperimentiškai



1.14 pav. Tipiška (gausinė) sugerties juosta; brūkšninė linija žymi Lamb'o įdubą.

stebimam šuoliui aprašyti plačiausiai naudojamas terminas “juosta” kilo iš tų ankstyvųjų regimųjų spektrų stebėjimų su spektroskopais, kai juostos, stebėtos, pvz., ties įvairiais bangos ilgiais natrio liepsnos spektre, būdavo prietaiso įėjimo plyšio atvaizdai. Ir nors šiuo metu stebėjimų rezultatai dažniausiai būna pateikiami signalo intensyvumo priklausomybės nuo bangos ilgio, dažnio ar banginio skaičiaus matavimo grafiniu pavidalu, iki šiol tokių spektrų smailės tebevadinamos juostomis.

1.14 pav. parodyta dujinio būvio bandinio charakteringą sugerties liniją atitinkanti tipiška juostos forma su pažymėtu jos pusplotiu $\Delta\nu_{1/2}^*$, lygiu juostos kontūro plotiui toje vietoje, kur sugerties koeficientas k_ν lygus pusei maksimalios vertės $k_{\nu_{maks}}$. Tokio pat pavidalo būtų ir emisijos linijos kontūras, jeigu 1.14 paveiksle ordinačių ašyje vietoj k_ν atidėtume santykinį spinduliuotės stiprį I/I_0 , esantį intervale tarp ν ir $\nu + \Delta\nu$. Ši linija nebūtų neapibrėžtai siaura, net jei tartume, kad matavimui naudojamas prietaisas neturi įtakos linijos išplitimui. Registruojamą linijos plotį nulemia keletas veiksnių, vienas iš jų – pati linijos atsiradimo prigimtis. Pagrindinės priežastys, dėl kurių išsiplečia spektro linijos, yra natūralusis linijų išplitimas ($\Delta_N\nu_{1/2}^*$) bei išplitimas dėl Doplerio ($\Delta_D\nu_{1/2}^*$) ar Lorencio ($\Delta_L\nu_{1/2}^*$) efektų.

Natūralusis linijų išplitimas priklauso nuo atomo buvimo trukmės tam tikrame sužadintame lygmenyje, vadinamosios gyvavimo trukmės τ :

$$\Delta_N\nu_{1/2}^* = 1 / 2\pi\tau \quad (1.6.3)$$

Kadangi rezonansinių linijų apatinis lygmuo yra pagrindinis ($\tau = \infty$), tai $\Delta_N\nu_{1/2}^*$ vertę lemia atomo buvimo viršutiniame lygmenyje trukmė, kuri dažniausiai esti ne didesnė kaip 10^{-8} s.

Jei būsenos n užpilda dėl sugerties tampa didesne, nei numato Bolcmano pasiskirstymas, dalelės M^* , esančios šioje būsenoje, relaksuos į žemesnę būseną, kol Bolcmano pasiskirstymas vėl bus atstatytas. Šis relaksacijos procesas aprašomas pirmojo laipsnio lygtimi, taigi

$$-\frac{dN_n}{dt} = k \cdot N_n \quad , \quad (1.6.4)$$

čia k yra relaksacijos spartos konstanta, ir

$$1/k = \tau \quad (1.6.5)$$

Simboliu τ žymimas laiko tarpas, per kurį N_n sumažėja e kartų (e – natūrinio logaritmo pagrindas), vadinamas būsenos n gyvavimo trukme. Jei spontaninė emisija yra vienintelis procesas, sąlygojantis M^* relaksaciją, tai palyginus su (1.4.8a) išraiška matyti, kad

$$k = A_{nm} \quad (1.6.6)$$

Heizenbergo neapibrėžtumo principas, užrašytas pavidalu

$$\tau \cdot \Delta E \geq h / 2\pi \quad (1.6.7)$$

susieja τ su būsenos n “išplaukimu”, t.y., išplitimu energijos požiūriu. Ši lygtis iliustruoja svarbų momentą – kad būsenai n atitinka griežtai apibrėžta energijos vertė tik tuomet, kai τ yra begalinė. Tačiau kadangi taip nėra, visi energetiniai lygmenys yra kažkiek “išplaukę”, o dėl to ir atsiranda juostų išplitimas.

Remiantis (1.4.11) ir (1.4.14) išraiškomis, gauname, kad

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4 \cdot \nu^3}{(4\pi\epsilon_0) \cdot 3hc^2} \cdot |R^{nm}|^2 \quad (1.6.8)$$

taigi, iš (1.6.7) išraiškos,

$$\Delta \nu \geq \frac{32\pi^3 \cdot \nu^3}{(4\pi\epsilon_0) \cdot 3hc^2} \cdot |R^{nm}|^2 \quad (1.6.9)$$

Dažnio išplitimo $\Delta \nu$ priklausomybė nuo ν^3 sąlygoja žymiai didesnes išplitimo vertes sužadintoms elektroninėms būsenoms, tipiškai lygias 30 MHz, nei sužadintoms rotacinėms būsenoms, tipiškai nuo 10^{-4} iki 10^{-5} Hz, nes sužadintas elektronines būsenas atitinka žymiai didesnės ν vertės.

Sąryšis (1.6.9) nusako tai, kas vadinama natūraliuoju (nuosavuoju) juostos išplitimu. Kadangi kiekvienas atomas ar molekulė šiuo požiūriu elgiasi vienodai, tai yra homogeniško juostos išplitimo, sąlygojančio charakteringą Lorencio kreivės formą, pavyzdys.

Natūralus juostos išplitimas

$$\Delta \nu_{1/2}^* = 1 / 2\pi \tau \quad (1.6.10)$$

dažniausiai labai mažas, lyginant su kitomis išplitimą sukeliančiomis priežastimis. Tačiau jis turi ne tik didžiulę teorinę vertę, bet, taikant tam tikras spektroskopijos metodikas, pvz., Lamb'o įdubos (Lamb dip) spektroskopijoje, gali būti ir vienintelis reikšmingas juostos plotį apsprendžiantis faktorius.

Doplerio išplitimą sukelia netvarkingas šiluminis atomų judėjimas:

$$\Delta \nu_{1/2}^* = 7,16 \cdot 10^7 \nu_{\text{rez}} (T/A_m)^{1/2}; \quad (1.6.11)$$

čia ν_{rez} – spektrinės linijos maksimalios vertės dažnis; T – absoliučioji temperatūra; A_m – atominė masė. Matome, kad Doplerio išplitimas priklauso nuo atomo masės ir temperatūros. Netgi esant žemai temperatūrai Doplerio išplitimas yra daug didesnis už natūralųjį, pavyzdžiui kambario temperatūroje ($T = 300 \text{ K}$), kai $\lambda = 585,2 \text{ nm}$, šis išplitimas $\Delta_D \nu_{1/2}^* = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$, t.y., dviem eilėmis didesnis už natūralųjį.

Lorenco išplitimą $\Delta_L \nu_{1/2}^*$ sukelia sugeriančių šviesą atomų ir aplinkos molekulių sąveika. Dėl tos pačios priežasties gali pasislinkti dydžiu $\Delta \nu$ sugerties linijos smailė. Kambario temperatūroje, esant normaliam slėgiui, kai $\lambda = 500 \text{ nm}$, $\Delta_L \nu_{1/2}^* = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$.

Jei sugeriančią ar emituojančią medžiagą veikia išorinis magnetinis ar elektrinis laukas, spektro linija gali papildomai suskilti ir išplisti dėl Zemano, Pašeno bei Štarko efektų. Tačiau įprastomis sąlygomis atomų sugerties ar emisijos spektrams šie efektai didelės įtakos neturės, išskyrus neatrankią sugertį, pagrįstą Zemano efektu.

Apibendrinant galima pasakyti, kad atomų sugerties (emisijos) spektrai sudaryti iš ryškių (tamsių) linijų, atitinkančių tam tikro ilgio bangas, būdingas kiekvienam cheminiam elementui. Šios linijos nėra be galo siauros ir jų išplitimas yra natūralus arba sąlygotas Doplerio, Lorenco efektų bei gali būti inicijuotas išorinio magnetinio bei elektrinio lauko.

Molekuliniai spektrai iš esmės skiriasi nuo atominių, nes jie yra gana sudėtingi ir sudaryti ne iš ryškių linijų, bet iš labai plačių juostų, kurias sudaro labai arti viena kitos išsidėsčiusios spektro linijos. Susidarant molekulėms iš atskirų atomų, jų elektronai užima naujas padėtis, atisiranda naujų energijos lygmenų. Be to, atomai molekulėje gali virpėti ir sukintis apie ryšius, todėl gali susidaryti nauji molekulės elektronų lygmenys – vibraciniai ir rotaciniai. Kiekvienas elektronas molekulėje, kaip ir atome, užima žemiausią energijos lygmenį. Tokia molekulė yra pagrindinėje būsenoje. Gavęs energijos, elektronas, kaip ir atomuose, gali peršokti į aukštesnės energijos lygmenį, t.y., tampa sužadintas. Kadangi molekulėje kiekvienas pagrindinis ir sužadintas elektroninis lygmuo skyla į daugelį polygmenų molekulės vibracinių ir rotacinių judesių dėka, tai molekuliniai spektrai yra juostiniai. Sužadintoje molekulėje pakinta trijų rūšių energija – elektrono judėjimo, branduolių virpesių (vibracinė) ir molekulių sukimosi (rotacinė). Bendra molekulės energija lygi jos atskirų energijos kvantuotų verčių sumai:

$$E = E_{el} + E_v + E_r \quad (1.6.12)$$

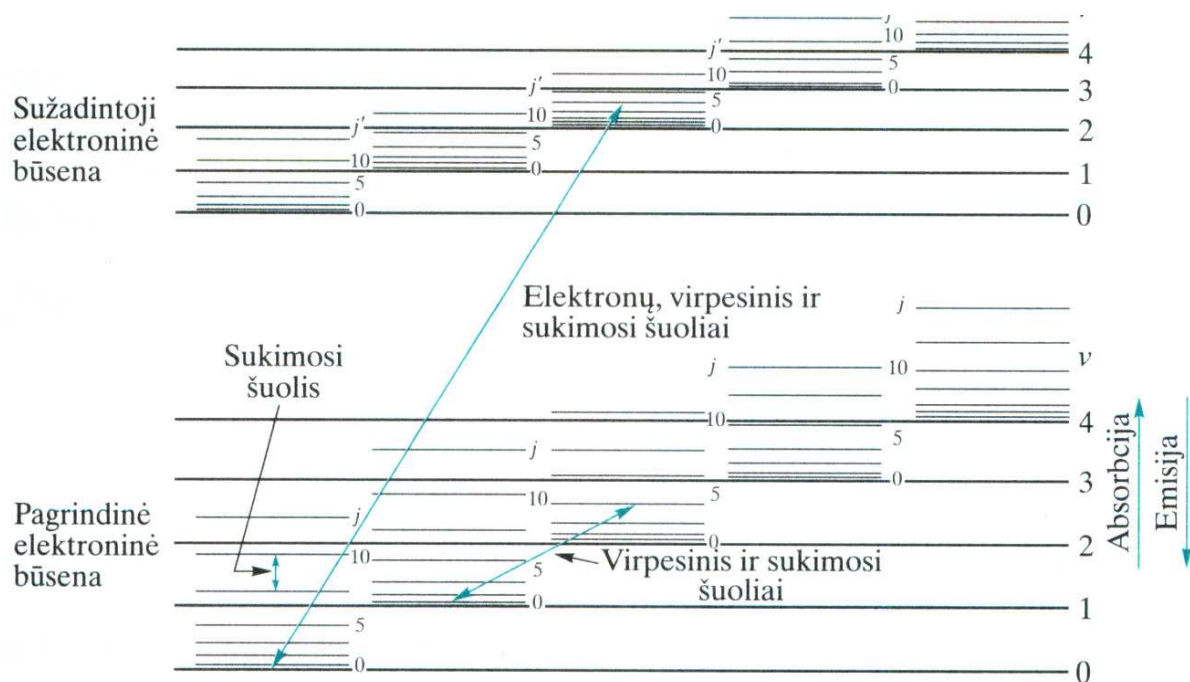
čia E_{el} – molekulos elektroninių šuolių energija, E_v – branduolių virpesių (virpesinė) energija, E_r – molekulių sukimosi (rotacinė) energija. Šių energijų verčių santykius galima išreikšti taip:

$$E_{el} : E_v : E_r = 1 : (m/M)^{1/2} : (m/M) \quad (1.6.13)$$

čia m – elektrono masė; M – molekulos atomų branduolių masė. Kadangi santykis m/M apytiksliai lygus $10^{-3} - 10^{-5}$, tai $E_{el} : E_v : E_r = 10000 : 100 : 1$

Molekulėse kaip ir atomuose elektronai užima atitinkamus energinius lygmenis vadinamus molekulinėmis orbitalėmis. Kiekviena elektroninė būsena yra suskilusi į atitinkamą skaičių vibracinių lygmenų, o kiekvienas vibracinis lygmuo suskilęs į tam tikrą skaičių rotacinių lygmenų (1.16 pav.). Kiekvienas lygmuo, be pagrindinio, šalutinio, magnetinio ir sukinio kvantinių skaičių, apibūdinamas ir vibraciniais (v ir v') bei rotaciniais (j ir j') kvantiniais skaičiais.

Akivaizdu, kad spektrą sudarys daug įmanomų elektronų šuolių variantų; keletas jų pavaizduoti (1.16 pav.) rodyklėmis.



1.15 pav. Molekulės šuolių struktūra

Šuolio vyksmas priklauso nuo daugelio veiksnių, tad dalies iš jų tikimybė gali būti labai maža. Todėl sugerties spektre bus registruojama ne ištisinė sugerties juosta, o sudėtingas juostų rinkinys, būdingas tai molekulei. Molekulės elektroninis sugerties spektras, kuris susidaro vykstant elektronų šuoliams tarp pagrindinės ir sužadintos būsenos polygmenių, registruojamas regimos ir ultravioletinės šviesos ruože. Elektronis sugerties spektras taip pat

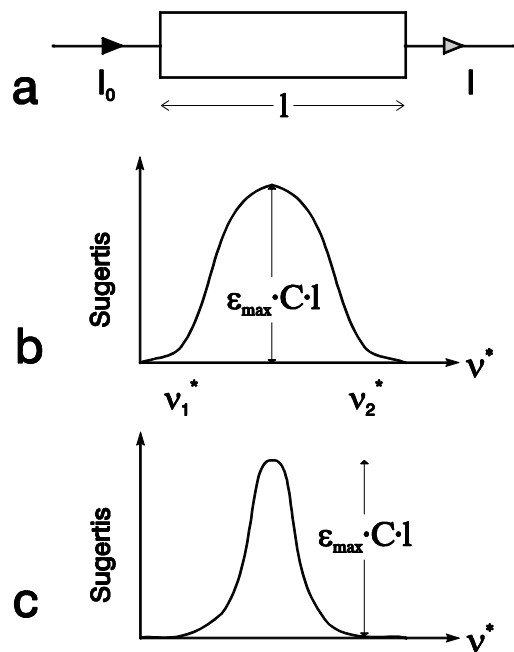
suteikia informaciją apie vibracinius ir rotacinius molekulos energinius lygmenis. Gryni vibraciniai ir rotaciniai molekulos spektrai bus išsidėstę kitame elektromagnetinio spinduliavimo ruože. Jų energija 100 ir 10000 kartų mažesnė už elektroninių šuolių energiją, tad ir jų sužaditimui reikės daug mažesnės energijos spinduliuotės kvantų. Vibraciniai ir rotaciniai molekulių spektrai bus išsidėstę elektromagnetinių bangų spektro mikrobangų ir infraraudonosios srities ruožuose (1.6 pav.).

1.16 pav. a pavaizduotas eksperimentas, kur intensyvumo I_0 spinduliuotė krinta į kiuvetę su sugeriančiu skysčiu. Tegu kiuvetės ilgis l , dažalo koncentracija tirpale c . Tegu pro kiuvetę praėjusios spinduliuotės intensyvumas I , tuomet, skenuojant spinduliuotės intensyvumą pasirinktoje sugerties srityje, tarkim, tarp banginių skaičių ν_1^* ir ν_2^* , bei matuojant I_0/I santykį, gaunamas sugerties spektras, paprastai matuojamas kaip sugerties intensyvumas, apibrėžtas kaip $\lg(I_0/I)$. Pagal Lamberto-Bero dėsnį sugertis A yra proporcinga c ir l (žr. (1.5.10)):

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\nu^*) \cdot c \cdot l \quad (1.6.14)$$

kur ε yra ν^* funkcija, vadinama moliniu sugerties ar ekstinkcijos koeficientu. Kadangi sugertis – bematis dydis (matuojamas optinio tankio vnt.), ε dimensija yra (koncentracija·ilgis)⁻¹, o jo matavimo vienetas labai dažnai mol⁻¹·dm³·cm⁻¹. 1.16 pav. b pavaizduotas sugerties spektras. Dydis ε_{max} atitinka maksimalią A vertę, ir kartais naudojamas kaip pilno sugerties intensyvumo matas, tačiau, kaip matyti iš 1.16 pav. c, spektras pasižymintis tokia pačia ε_{max} verte, tačiau žymiai mažesniu suminiu intensyvumu, atskleidžia tokio vertinimo galimas klaidas. Todėl iš tiesų reikia apskaičiuoti plotą po spektrine kreive, t.y., surasti integralo vertę. Tuomet, jei tenkinama sąlyga $N_n \ll N_m$, kai būsenos n relaksacija dėl priverstinio spinduliavimo yra nežymi,

$$\int_{\nu_1^*}^{\nu_2^*} \varepsilon(\nu^*) d\nu^* = \frac{N_A \cdot h \cdot \nu_{mn}^* \cdot B_{mn}}{\ln 10} \quad (1.6.15)$$



1.16 pav. (a) sugerties matavimo eksperimentas; (b) plati ir (c) siaura sugerties juostos, kurių moliniai ekstinkcijos koeficientai ε smailėje yra vienodo didumo.

čia ν_{mn}^* yra vidutinis sugerties banginis skaičius, o N_A - Avogadro skaičius.

Jei sugertį sąlygoja elektroninis šuolis, tai osciliatoriaus stiprumas f_{mn} , dažnai naudojamas kiekybiškai įvertinant intensyvumą, su plotu po kreive susijęs taip:

$$f_{mn} = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2 \cdot \ln 10}{N_A \cdot e^2} \cdot \int_{\nu_1^*}^{\nu_2^*} \epsilon(\nu^*) d\nu^* = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \int_{\nu_1^*}^{\nu_2^*} \epsilon(\nu^*) d\nu^* \quad (1.6.16)$$

Dydis f_{mn} yra bematis, ir lygus sugerties šuolio (perėjimo) stiprio ir harmoniškai osciliuojančio trimatėį erdvėį elektrono elektrinio dipolinio šuolio tarp dviejų būsenų stiprio santykiui, bei įgyja maksimalią vertę, lygią 1.

Šuolio tikimybė $|R^{mn}|^2$ yra susijusi su atrankos taisyklėmis spektroskopijoje: ji lygi nuliui draustiniam šuoliui ir didesnė už nulį leistinam šuoliui. “Draustinis” ar “leistinas”, nustatoma iš elektroninio dipolio atrankos taisyklių, t.y., šuoliams, vykstantiems sąveikos su spinduliuotės elektriniu vektoriumi dėka.

Elektrinio dipolinio momento operatoriaus μ komponentės, nukreiptos išilgai Dekarto koordinačių ašių, lygios:

$$\mu_x = \sum_i q_i \cdot x_i; \quad \mu_y = \sum_i q_i \cdot y_i; \quad \mu_z = \sum_i q_i \cdot z_i \quad (1.6.17)$$

čia q_i ir x_i yra atitinkamai i-tosios dalelės krūvis ir x koordinatė. Panašiai ir šuolio momentas gali būti išskaidytas į tris komponentes:

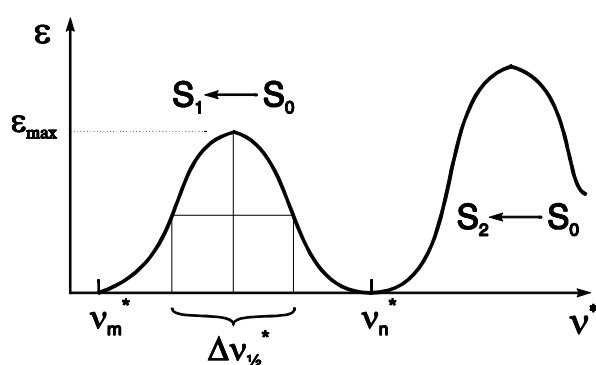
$$R_x^{mn} = \int \psi_m^* \mu_x \psi_n dx; \quad R_y^{mn} = \int \psi_m^* \mu_y \psi_n dy; \quad R_z^{mn} = \int \psi_m^* \mu_z \psi_n dz \quad (1.6.18)$$

tuomet šuolio tikimybė apskaičiuojama taip:

$$|R^{mn}|^2 = (R_x^{mn})^2 + (R_y^{mn})^2 + (R_z^{mn})^2 \quad (1.6.19)$$

Pralaidumo ar sugerties spektras – tai medžiagos pralaidumo ar sugerties priklausomybė nuo bangos ilgio. Biologiškai aktyvių medžiagų sugerties arba pralaidumo spektrai, panašiai kaip ir sudėtingų molekulių spektrai pasižymi plačiomis juostomis su viena ar keliomis smailėmis. Šie spektrai iš esmės skiriasi nuo atomų ir nesudėtingų molekulių dujinėje aplinkoje linijinių spektrų. Molekulės turi joms būdingą energijos lygmenų sistemą. Ji sudaryta iš galimų molekulės judėjimo formų – sukimosi, atomų virpėjimo ir elektronų sužadinimo. Kas sąlygoja siauro linijinio atomų ir paprastų molekulių spektro transformaciją į plačias nestruktūrines juostas, charakteringas biomolekulių tirpalams (žr. 1.17 pav.)? Žinoma, kad ne tik elektroninių, bet ir vibracinių bei rotacinių molekulės šuolių energijos yra kvantuotos. Tai reiškia, kad sugerties spektre turėtų pasireikšti tik leistini šuoliai, bei turėtume stebėti linijinius spektrus. Tačiau taip nėra, kadangi molekulė tirpale ar biologinėje terpėje apsupta

terpės ar tirpalo molekulėmis, kurios, kaip taisyklė, pasižymi dipoliniu momentu ir sukuria lokalinį elektrinį lauką. Šio lauko poveikyje keičiasi molekulės elektroninių šuolių energija, o to pasekoje keičiasi ir sugertų kvantų energija. Molekulės elektroninio šuolio energijos pokyčiai aplinkos poveikyje priklauso nuo aplinkinių molekulių orientacijos, atstumo iki chromoforo šviesos kvanto pagavimo momentu. Šis aplinkos poveikis molekulei nėra kvantuotas, tad tam tikrose ribose gali priimti bet kokias reikšmes. Didelio skaičiaus molekulių elektroninių šuolių, kuriuos skirtingai paveikia tirpalo molekulės, superpozicija ir pasireiškia tolydine kreive sugerties spektre. Šios kreivės smailė atitinka labiausiai tikimą, suvidurkintą elektroninio šuolio energiją, kuri gali būti apskaičiuota naudojantis (1.4.1) išraiška, kur ν^* – smailės padėtį atitinkantis banginis skaičius. Kiekviena sugerties juosta charakterizuojama ne tik smailės padėtimi, bet ir sugerties juostos plotu (S_ε), amplitude ($\varepsilon_{\max}$) ir puspločiu ($\lambda_{1/2}$ arba $\Delta\nu_{1/2}$) (1.14 pav.) Sugerties juostos plotas tiesiai proporcingas elektroninio šuolio osciliatoriaus stiprumui f_{mn} (žr. (1.6.16)), kuris charakterizuoja tiriamo chromoforo elektroninio šuolio tikimybę.



1.17 pav. Sugerties juostos atitinkančios skirtingus elektroninius šuolius.

Molekulė sugerdama šviesos kvantą gali pereiti į skirtingas sužadintas būsenas priklausomai nuo sugerto šviesos kvanto energijos. Tuo pačiu sugerties spektre yra registruojamos kelios sugerties juostos (1.17 pav.), sąlygotos sugerties į skirtingus elektroninius lygmenis (S_1 , S_2 ir t.t.). Jeigu sudėti sugerties juostų plotus, sąlygotus sugerties iš tos pačios elektroninės

orbitalės, tai pagal Kuno-Tomaso taisyklę vienelektroniniam perėjimui osciliatorių stiprumų suma $f=1$, dvielektroniniam perėjimui $f=2$ ir t.t.. Daugeliui stipriai sugeriančių dažų molekulių ilgabangė sugerties juosta yra sąlygota intensyvaus elektroninio šuolio, kurio osciliatoriaus stiprumas artimas vienetui. Dėl šios priežasties tokių junginių ilgabangės sugerties juostos plotas apytikriai vienodas, nors cheminė jų struktūra gali žymiai skirtis.

Daugelio biologiškai aktyvių molekulių sugerties juostų forma yra artima normaliniam pasiskirstymui. Šio tipo kreivėms sąryšis tarp plotų po kreive, jų amplitudė ir puspločiu išreiškiamas:

$$\varepsilon(\nu)d\nu \approx \varepsilon_{\max} \cdot \Delta\nu_{1/2}^* \quad (1.6.20)$$

Daugelis biologiškai aktyvių pigmentų yra intensyviai sugeriantys dažai, ir jų ilgabangės sugerties juostos pusplotis $\Delta\nu_{1/2}^* \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$. Tardami, kad osciliatoriaus stiprumas šios juostos yra sąlygotas vienelektroninio šuolio ir lygus 1, naudodamiesi formulėmis (1.6.16) ir (1.6.20), galime apskaičiuoti tokios juostos ekstinkcijos koeficientą: $\epsilon_{max} = 5 \cdot 10^4 \text{ dm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, kurio gauta vertė panaši daugeliui ryškiomis spalvomis pasižyminčių pigmentų.

1.7 Molekulių energijos lygmenų diagrama

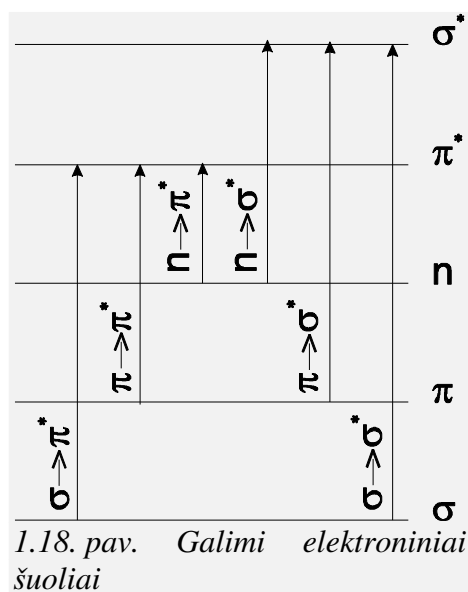
Kiekviena molekulė turi tik jai būdingą energijos lygmenų sistemą, seriją užpildytų ir tuščių elektroninių lygmenų, kurie atspindi jos energines būsenas susidarančias dėl sukimosi, branduolių virpėjimo ir elektronų sužadavimo. Ypač didelę reikšmę molekulių spektrui turi branduolių virpėjimas ir elektronų sužadavimas, nes molekulės yra tam tikroje aplinkoje, ore, dujose, skystyje, polimerinėje ar kitoje terpėje, o biologinio objekto atveju – itin heterogeniškoje aplinkoje. Tiriamos molekulės ir aplinkos molekulių tarpmolekulinės sąveikos energija yra daug didesnė už molekulių sukimosi energiją: molekulė negali visiškai apsisukti, todėl spektruose sukimosi energiją atitinkančios juostos dažniausiai nestebimos. Kita vertus, dėl tarpmolekulinės sąveikos labai išsiplečia plotis sugerties juostų, susijusių su virpesių energijos pokyčiu ir elektronų sužadimu. Kiekvienai elektromagnetinę spinduliuotę sugeriančiai medžiagai būdingas tam tikras sugerties juostų intensyvumo ir jų smailių padėties pasiskirstymas bangos ilgių atžvilgiu. Tokioje sugerties intensyvumą vaizduojančioje kreivėje, kuri vadinama sugerties spektru, būna viena ar kelios sugerties juostos su būdingomis smailių padėtimis. Sugerties spektrai dažniausiai būna išreiškiami optinio tankio A , elektromagnetinės spinduliuotės pralaidumo T arba molinio ekstinkcijos koeficiento ϵ_λ priklausomybe nuo sugeriamos elektromagnetinės spinduliuotės bangos ilgio λ arba bangos skaičiaus ν^* . Ultravioletinės ir regimos šviesos srityje dažnai vartojama $A = f(\lambda)$ priklausomybė.

Elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektras – tai tiriamos medžiagos individuali charakteristika: sugerties smailių padėtis, sugerties spektro pobūdis, ir bendras vaizdas apibūdina jos kokybinį individualumą. Pakeitus sugeriančių dalelių sudėtį, struktūrą arba tirpiklį (platesne reikšme – aplinką), atsiranda pokyčių ir sugerties spektre. Todėl spektrai atspindi molekulės energines ir struktūrines charakteristikas bei registruojami atliekant sugeriančių molekulių kokybinę analizę ir vertinant jų sąveiką su aplinka.

1.7.1. Molekulių elektronų šuoliai ir sugerties spektrai

Kiekvienos rūšies molekulėms būdingi griežtai apibrėžti vidinės energijos lygmenys. Šuolis iš vieno lygmens į kitą vyksta sugėrus ar išspinduliuavus tokį fotonų srautą, t.y., energijos porciją, kurios pakanka molekulei iš karto perkelti iš vieno energijos lygmens į kitą. Medžiagos gebėjimas sugerti tam tikro bangos ilgio šviesą priklauso nuo medžiagos molekulių cheminės sandaros, cheminių ryšių tarp atomų, įeinančių į molekulės sudėtį, pobūdžio. Molekulės elektronų sužadavimo energija yra labai įvairi. Jos dydį lemia tai, ar elektronas priklauso vidiniams, ar išoriniams atomo lygmenims, ar jis sudaro, ar nesudaro

ryšį tarp atomų, koks yra šių ryšių pobūdis ir jų tarpusavio padėtis. Lengviausiai yra sužadunami atomo išorinio apvalkalo elektronai – valentiniai elektronai. Kad jie peršoktų į sužadintąją būseną, užtenka ultravioletinės ar regimosios srities šviesos fotono energijos. Junginiuose gali būti *s*, *p* ir hibridinių elektronų, su tam tikra tikimybe pasiskirsčiusių aplink branduolius. Tai taip vadinamos *atominės orbitalės*¹. Susidarant molekulėms, atominės orbitalės persikloja, susilieja, ir sudaro molekulinę orbitalių sistemą. Molekulinė orbitalė, kurios energija mažesnė už ją



sudariusių atominių orbitalių energiją, vadinama rišančiąja. Ją ir užima ryšį sudarantys du elektronai su priešingų kryptių sukiniais (pagal Pauli principą). Molekulinė orbitalė, kurios energija didesnė už ją sudarančių atominių orbitalių energiją vadinama skiriančiąja. Ji dažniausiai neužpildyta elektronais. Molekulėje gali būti atomų, turinčių valentinių elektronų porą (arba kelias), kuri nesudaro kovalentinio ryšio. Ši elektronų pora vadinama laisvoja. Laisvoji elektronų pora užima vadinamąją nerišančiąją orbitalę (*n*-orbitalę). Jos energija lygi atominės orbitalės energijai ir yra tarpinė tarp rišančiosios ir skiriančiosios orbitalių energijų.

Pagal tai, kaip susineria atominės orbitalės, ir kokią padėtį erdvėje užima didžiausias elektronų debesies tankis branduolius jungiančios linijos atžvilgiu, skiriami σ („sigma“) ir π („pi“) ryšiai. Susidarant σ -ryšiui, du elektronai (σ elektronai), kurie gali būti ir *s*, ir *p*, ir hibridiniai sp^3 bei sp^2 elektronai, peršoka į dviejų gretimų branduolių lauką: elektronų debesys susineria. Taip susidaro vientisas ištemptas elektronų debesys, simetriškas tiesės, jungiančios atomų centrus, atžvilgiu. Didžiausiais bendro σ elektronų debesies tankis yra tarp šių atomų. Elektronų šuolis iš nerišančiųjų *n* orbitalių į rišančiąją σ orbitalę susijęs su energijos išskyrimu, todėl rišančiųjų orbitalių energijos padėtis yra žemiau už *n* orbitalių energijos lygį.

Susidarant tarp atomų antrajam ryšiui (π -ryšiui), dar du elektronai (π -elektronai) peršoka į dviejų branduolių lauką. Pagal savo kilmę jie priklauso *p* elektronams. Jų elektronų debesys simetriški tiesių, statmenų σ jungties linijai, atžvilgiu, o jų forma primena aštuonetus, išsidėsčiusius abiejose šių linijų pusėse. Susidariusio π elektronų debesies tankis

¹ *Plačiau aprašoma vadovėlyje: V.Janickis, B.Matulis, E.Pažarauskas ir kt. Bendroji ir neorganinė chemija. Mokslo ir enciklopedijų l-kla, 1995, 601p.

taip pat sutelktas abiejose σ jungties linijos pusėse. Šis tankis didžiausias apie 0,1 nm atstumu į abi puses nuo σ jungties linijos ir lygus nuliui „ant“ šios linijos. Elektronų šuolis iš nerišančios n orbitalės į rišančiąją π orbitalę taip pat susijęs su energijos išskyrimu, bet šiuo atveju išskiriama energija yra mažesnė negu σ ryšio atveju. Todėl rišančiųjų π orbitalių energinis lygmuo yra tarp n orbitalių ir rišančiųjų σ orbitalių energinių lygmenų. (1.17 pav.). Remiantis Pauli principu, vienoje orbitalėje esantys du elektronai turi būti priešingų sukinių. Dažniausiai molekulės pagrindinės būsenos yra užpildytos elektronais, todėl šuolis vyksta iš šių būsenų į laisvas orbitales, kurių energijos yra didesnės. Tai vadinamosios skiriančios σ^* ir π^* orbitalės. Energiškai skiriančiosios σ^* ir π^* orbitalės yra aukščiau už nerišančias n orbitales. Dažniausiai orbitalės pagal energijos dydį išsidėsto taip: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ (1.18 pav.). Matome, kad šuoliai $n \Rightarrow \pi^*$ susiję su mažą energiją turinčių fotonų sugertimi. Tokio fotono bangos ilgis atitinka regimojo spektro ruožą. Sugerties juostos sąlygotos $\pi \Rightarrow \pi^*$, $n \Rightarrow \sigma^*$ šuolių dažniausiai aptinkamos spektro ultravioletiniame ruože.

$\sigma \Rightarrow \sigma^*$ šuolių energija yra didžiausia ir pasireiškia spektre, kai bangos ilgis $\lambda < 200$ nm. Ji dažnai susijusi su fotocheminiu molekulės skilimu, t.y., molekulė gali disocijuoti (fotodisociacija), suskilti į atskiras dalis arba jonizuotis (fotojonizacija), kai nuo molekulės atplėšiamas vienas ar keli elektronai. Tad aišku, kad molekulių gebėjimas sugerti tam tikros energijos elektromagnetinę spinduliuotę priklauso nuo molekulės sudėtyje esančių atomų cheminio tarpusavio ryšio pobūdžio. Pavyzdžiui, vandenilio molekulės rišančiosios ir skiriančiosios orbitalių energijos lygmenų skirtumas sudaro apie 1000 kJ/mol. Sugėrus tokios energijos kvantą įvyksta $\sigma \Rightarrow \sigma^*$ šuolis tolimoje ultravioletinio spektro srityje, nes tokios energijos kvanto bangos ilgis yra apie 100 nm. Metano molekulėje yra keturi σ (C-H) ryšiai, kuriuos sudaro vandenilio atomo s elektronai ir anglies atomo hibridiniai sp^3 elektronai. Šiuo atveju $\sigma \Rightarrow \sigma^*$ šuolio energija atitinka elektromagnetinės spinduliuotės kvanto sugertį ties 120 nm. Etano molekulėje be σ (C-H) ryšių, kurių kilmė tokia pat, kaip ir metano molekulėje, yra vienas σ (C-C) ryšys. Šis ryšys sudarytas iš sp^3 hibridinių elektronų. Jo šuolio energija atitinka sugertį ties 135 nm. Jeigu molekulės atomai tarpusavyje surišti tik σ ryšiu (pav. sotieji angliavandeniliai), tai ultravioletiniame ir regimajame spektro ruože sugerties nebus, todėl polietilenas, turintis dešimtis ir šimtus tūkstančių σ (C-H) ir σ (C-C) ryšių, yra bespalvis.

$n \Rightarrow \pi^*$ elektroninio šuolio tikimybė labai maža arba jis draustinis, nes nerišančioji n orbitalė yra plokštumoje, statmenoje π^* orbitalei. Kadangi n ir π^* orbitalių sankloda nedidelė,

tai šuolio tikimybė labai maža. Tačiau šuolis vis tiek vyksta. Pavyzdžiui, metano molekulės sugerties spektro smailė atitinka 270 nm, etanolio molekulės sugerties spektre – 293 nm. Užregistruotų sugerties spektre juostų išskirtinis bruožas – labai mažas jų intensyvumas.

$\pi \Rightarrow \pi^*$ šuoliui sužadinti reikia didesnės energijos negu $n \Rightarrow \pi^*$ šuoliui, todėl sugerties juostos smailė, atitinkanti šį šuolį, yra trumpesnių bangos ilgių srityje. Pavyzdžiui metanolio $\pi \Rightarrow \pi^*$ šuolio intensyvi sugerties juosta yra ties 185 nm. π ir π^* orbitalių sankloda yra didelė (jos yra vienoje plokštumoje), tad tokio šuolio tikimybė yra didelė. Molekulėse π elektronai sudaro vientisą elektronų debesį, kuris priklauso visai konjuguotajai grandinei². (1.19 pav.). Sugerties juostos, kurios atsiranda dėl $\pi \Rightarrow \pi^*$ šuolių, yra labai intensyvios. $\pi \Rightarrow \pi^*$ šuoliai būdingi organinių junginių molekulėms su konjuguotaisiais C-C ryšiais. Dėl tokios sandaros galima gretimų atomų p ir π elektronų sąveika: elektronų debesys gali susinerti ir sudaryti neapribotas daugiacentres π molekulines orbitales.

Kaip jau buvo minėta, kiekvienoje orbitalėje gali būti tik po du elektronus. Paprasčiausio junginio molekulėje su dviem konjuguotaisiais dvigubais ryšiais – 1,3 – butadiene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, turinčiame keturis π elektronus, atsiranda papildomų (lyginant su etilenu) rišančiųjų ir skiriančiųjų π orbitalių. Šių 1,3 – butadieno orbitalių energijos lygmenys π_1 ir π_2 išsidėstę simetriškai atitinkamų etileno π orbitalių atžvilgiu. Todėl 1,3 – butadieno spektre susiformuoja papildomos sugerties juostos, ir kai kurių jų smailės būna ties ilgesniais bangos ilgiais nei etileno $\pi \Rightarrow \pi^*$ sugerties juosta.

Tuo pasireiškia molekulių su konjuguotaisiais dvigubais ryšiais, taip pat ir visos konjuguotosios sistemos savitumas. Ilgėjant konjuguotųjų dvigubų jungčių skaičiui molekulėje, atsiranda naujų rišančių ir skiriančių π orbitalių, drauge toliau mažėja skirtumas tarp viršutinės rišančiosios ir apatinės skiriančiosios π orbitalės, o $\pi \Rightarrow \pi^*$ šuolių sugerties juosta vis labiau slenka į ilgesnių bangų pusę.

² Konjuguotosios sistemos – tai visuma ryšių, kuriuose judrieji elektronai (laisvųjų elektronų porų arba π ryšių) yra atskirti viengubuoju ryšiu. Kitaip tariant, tai sistemos, kuriose pakaitomis yra išsidėstę viengubieji ir dvigubieji (arba / ir trigubieji) ryšiai. Prie jų priskirtinos ir tokios sistemos, kurių dvigubąjo ryšio sp^2 hibridizuotas anglies atomas yra viengubuoju ryšiu prisijungęs pakaitalą, turintį heteroatomų – N, O, S, F, Cl, ar I atomų.

1.7.2. Biologiškai aktyvių junginių sugerties spektrų ir cheminės struktūros ryšys.

Iš kai kurių biologiškai aktyvių molekulių sugerties spektrų matyti, kad kuo ilgesnė šiose molekulėse dvigubų jungčių grandinė (1.19 pav.), tuo labiau į raudonąją spektro sritį yra paslinktos jų labiausiai ilgabangės sugerties juostų smailės (1.20 pav.).

Pasinaudojant kvantinės mechanikos dėsniais galima paaiškinti ryšį tarp molekulės struktūros ir jos sugerties spektrų. Dvigubų jungčių sistemoje π -elektronai delokalizuoti, t.y., gali laisvai judėti dvigubų jungčių sistemoje, apjungiančioje atomus

molekulėje. Tegu dvigubų jungčių sistema sudaryta iš N grandžių, vienos grandies ilgis l . Tada bendras grandinės ilgis L , kurioje laisvai juda π - elektronas išreiškiamas:

$$L = N \cdot l \quad (1.7.1)$$

Elektroną, laisvai judantį dvigubų jungčių sistemoje, galima aprašyti stačiakampės potencinės duobės modeliu. π -elektronai gali laisvai judėti potencinės duobės viduje, kurios plotis L atitinka konjuguotosios jungčių sistemos ilgį, tačiau negali iš jos išlėkti (1.21 pav.).

Tegu elektronas juda potencinėje duobėje greičiu v . Naudojantis de Broilio sąryšiu, judantį elektroną galime aprašyti banga;

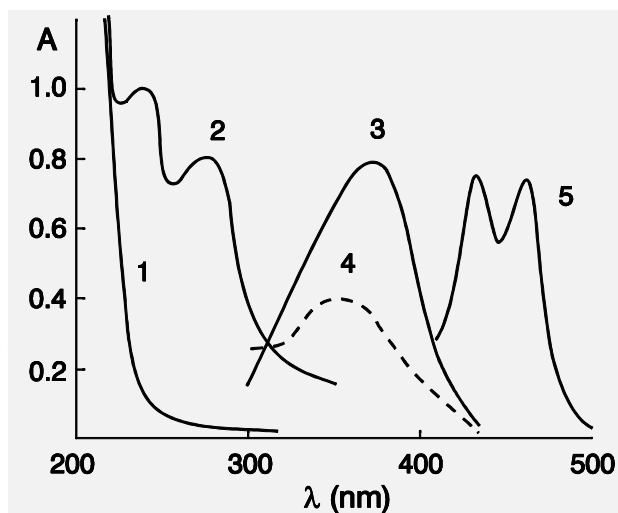
$$\lambda = h / m \cdot v, \quad (1.7.2)$$

kur λ – bangos ilgis, h – Planko konstanta, m – elektrono masė.

Kadangi elektronas (banga) negali palikti potencinės duobės, energinis minimumas tokioje sistemoje (t.y., stacionari būseną) atitinka situaciją, kai potencinėje duobėje susidaro stovinti banga, kurios mazgai sutampa su potencinės duobės kraštais. Pločio L potencinėje duobėje turi tilpti sveikas pusbangių skaičius

$$L = n \cdot \lambda / 2, \quad (1.7.3)$$

kur $n = 1, 2, 3, \dots$ ir t.t. Į šią priklausomybę įsistatę bangos ilgio išraišką iš de Broilio sąryšio (1.7.2) galime išsireikšti galimas elektrono greičio reikšmes:



1.19 pav. 1. Fosfolipidai išskirti iš smegenų audinio ($N=1$). 2. Oksiduoti fosfolipidai: dijeniniai konjugatai $\lambda_{\max} = 233$ nm. ($N=2$), trijeniniai konjugatai $\lambda_{\max} = 270-280$ nm. ($N=3$). 3. *Trans-retinalis* ($N=6$). 4. *Cis-retinalis* ($N=6$). 5. Karotinoidai ($N=11$).

$$v = h / m \cdot \lambda = n \cdot h / 2 \cdot m \cdot \lambda; \quad (1.7.4)$$

Tada elektrono kinetinė energija lygi:

$$E = m \cdot v^2 / 2 = n^2 \cdot h^2 / 8m \cdot L^2; \quad (1.7.5)$$

Tokiu būdu π -elektrono energija molekulės konjuguotų jungčių sistemoje yra kvantuota ir gali turėti reikšmes $h^2 / 8m \cdot L^2$, $4h^2 / 8m \cdot L^2$, $9h^2 / 8m \cdot L^2$. Pagal Pauli principą kiekviename molekulės lygmenyje gali būti ne daugiau du elektronai su priešingos krypties sukiniais. Todėl $2N$ elektronų N grandžių grandinėje užima N lygmenų su energijos reikšmėmis nuo $h^2 / 8m \cdot L^2$ iki $N^2 \cdot h^2 / 8m \cdot L^2$. Apskaičiuokime labiausiai ilgabangės sugerties juostos dažnį ν , kuris atitinka elektrono šuolį iš molekulės viršutinės užpildytos orbitalės į žemiausią neužpildytą molekulės orbitalę:

$$h \cdot \nu = (E_{N+1} - E_N), \quad (1.7.6)$$

arba:

$$\nu = \frac{1}{h} \cdot \left(\frac{(N+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{N^2 h^2}{8mL^2} \right) \quad (1.7.7)$$

Įstatę į (1.7.7) potencinės duobės matmenis $L = N \cdot l$ gauname,

$$\nu = \frac{2N+1}{N^2} \cdot \frac{h}{8ml^2} \quad (1.7.8)$$

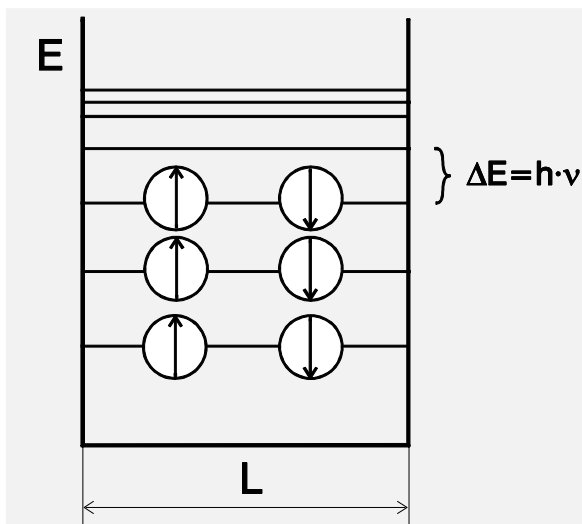
kai $N > 2$ daugiklį $(2N+1) / N^2$ galime prilyginti $\approx 2 / N$, tada,

$$\nu = \frac{1}{N} \cdot \frac{h}{4ml^2} \quad (1.7.9)$$

t.y., sugertos šviesos bangos ilgis yra proporcingas N ;

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{4mcl^2}{h} \cdot N \quad (1.7.10)$$

Išvedant šią formulę buvo pasinaudota keletu apribojimų ir artinių, todėl ją naudojantis negalima tiksliai apskaičiuoti labiausiai ilgabangės molekulės sugerties juostos smailės padėties. Tačiau ši formulė parodo kiekybinį sąryšį, kuris stebimas daugelio molekulių sugerties spektruose.



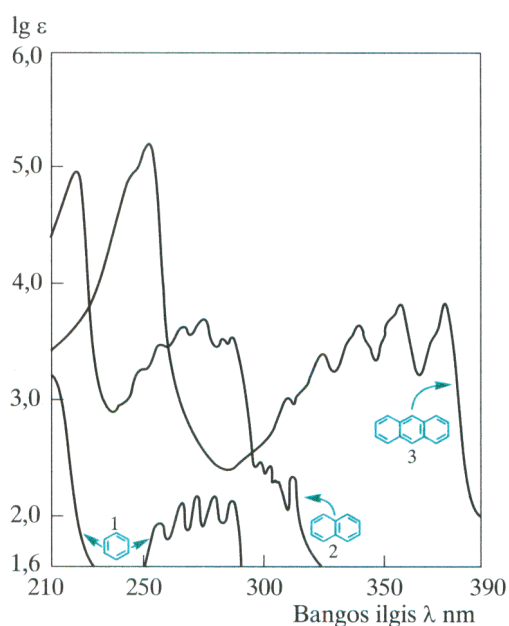
1.20 pav. π -elektronų energetiniai lygmenys potencinėje duobėje.

Dėl aromatinių junginių savito pobūdžio gali atsirasti papildomų elektronų šuolių ar sugerties juostų. Pavyzdžiui, benzeno spektre yra trys sugerties juostos. Dvi intensyvios labiausiai trumpabangės sugerties juostos yra tos pačios kilmės, kaip ir konjuguotuosiuose polienuose, t.y., jos atsiranda dėl $\pi \Rightarrow \pi^*$ šuolių. Trečioji mažo intensyvumo sugerties juosta atsiranda dėl π elektronų poslinkio benzolo žiede išilgai uždaros konjuguotos grandinės, dėl kurio nesusidaro teigiamų ir neigiamų polių (nepoliniai šuoliai). Šie šuoliai susiję su anglies atomų virpesiais benzeno žiede, dėl ko suyra jo heksagoninė simetrija. Bendras šių veiksmų poveikis lemia tai, kad šuoliams sunaudojama mažiau energijos, be to, jie turi įtakos ir sugerčiai ties ilgesniais bangos ilgiais. Šios savitos aromatinių junginių sugerties ypatybė – palyginti nedidelis intensyvumas. Be to, dažnai trečioji sugerties juosta yra užklojama intensyvesnių pirmųjų sugerties juostų, tad atrodo, tarsi kai kurių junginių spektre jos nebūtų. Tačiau kiekvienu atveju galioja bendras dėsningumas: didėjant kondensuotų žiedų sistemai su konjuguotaisiais dvigubaisiais ryšiais, gaunamas toks pats efektas, kaip ir ilgėjant konjuguotosioms grandinėms; molekulių sužadavimo energija mažėja ir sugertis vyksta

ilgesniųjų bangų srityje. Aromatiniams junginiams didelę reikšmę turi ne įprastinių žiedų, bet tokių, kurių π elektronų debesys gali tarpusavyje sąveikauti, kaupimasis (1.21 pav.).

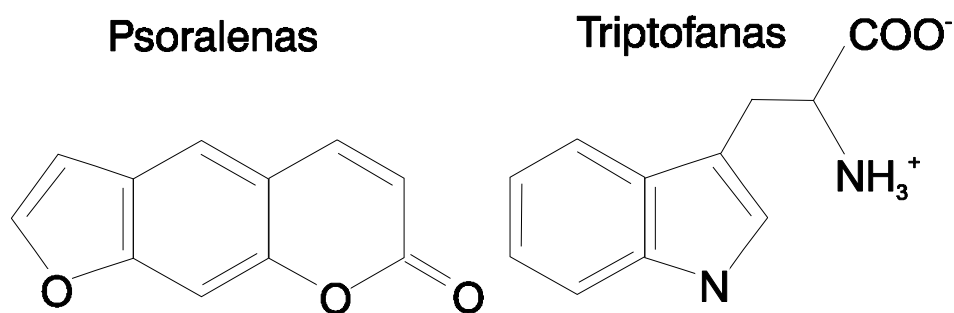
Pavyzdžiui p-polifenų eilėje, kurioje jungiasi visų žiedų π elektronų sistemos, kiekvienas naujas žiedas pastumia sugerties juostą į ilgesnių bangų pusę.

Tenka pažymėti, kad daugelis biologiškai aktyvių molekulių savo cheminėje sudėtyje be dvigubųjų jungčių sistemos turi ir heteroatomus (1.22 pav.). Šie atomai, kaip deguonis psoralene arba azotas indoliniame triptofano žiede, taip pat įtakoja molekulių sugerties spektrus. Molekulėms turinčioms heteroatomų, būdinga tai, kad tuose atomuose yra nepadalytų elektronų porų. Tokie



1.21 pav. Spektro priklausomybė nuo aromatinės konjuguotosios sistemos dydžio

elektronai nesužadintose molekulėse užima nerišančiąsias n orbitales. Tokių heteroatomų viršutinių neužpildytų nesuporuotų elektronų lygmenų energija (n - orbitalės) žymiai viršija ne tik σ -elektronų (kurie sudaro pagrindinį ryšį tarp atomų (σ -orbitalės)) energiją, bet



1.22 pav. Biologiškai aktyvių molekulių psoraleno ir triptofano struktūrinės formulės.

dažnai viršija ir molekulės dvigubųjų jungčių π orbitalių energiją (1.18 pav.). Sugerto šviesos kvanto energija gali sąlygoti ne tik $\pi \Rightarrow \pi^*$ ar $\sigma \Rightarrow \sigma^*$ elektroninį šuolį, bet taip pat inicijuoti $n \Rightarrow \pi^*$ ir $n \Rightarrow \sigma^*$ elektroninius šuolius. Dažniausiai $n \Rightarrow \sigma^*$ šuoliai vyksta tolimajame ultravioletinės šviesos spektro ruože ir didesnės reikšmės molekulių struktūros interpretacijai iš sugerties spektrų neturi. Tačiau, jeigu molekulės turi aromatinių žiedų ir pasižymi ilgomis konjuguotųjų jungčių sistemomis, heteroatomų sąlygota sugertis stumiasi į regimosios spektro srities ilgabangę pusę, $n \Rightarrow \pi^*$ ir $n \Rightarrow \sigma^*$ ir elektroninius šuolius atitinka mažesnė šviesos kvanto energija, taigi didesnis sugertos šviesos bangos ilgis (1.7.10).

Apibendrinant galima pasakyti, kad biologiškai aktyviose molekulėse šviesą gali sugerti trijų tipų elektronai;

- Tai σ -elektronai sudarantys viengubuosius kovalentinius ryšius. Šiems elektronams sužadinti reikia didelių energijų, todėl jų sugerties juostos yra tolimojoje ultravioletinėje srityje.
- n elektronai, - tai heteroatomų elektronai, pavyzdžiui deguonies, azoto, sieros ir t.t. Jie nesudaro cheminių ryšių. Šiems elektronams sužadinti reikalinga ultravioletinio ir regimojo spektro fotonų energija.
- π elektronai, sudarantys dvigubąsias ir trigubąsias jungtis. Jų sužadinimo energija nedidelė, todėl sugerties juostos susiformuoja ultravioletinio ir regimojo spektro srityje, o sugerties juostos stumiasi į ilgesnių bangų pusę ilgėjant dvigubų konjuguotųjų jungčių skaičiui.

Biologiškai aktyviose molekulėse galimi keturių tipų šuoliai $\sigma \Rightarrow \sigma^*$, $n \Rightarrow \sigma^*$, $n \Rightarrow \pi^*$ ir $\pi \Rightarrow \pi^*$. Didžiausią reikšmę turi $n \Rightarrow \pi^*$ ir $\pi \Rightarrow \pi^*$ šuoliai, nes jų energija atitinka regimosios šviesos ruožą, jie pasižymi pakankamai intensyviomis spektrinėmis linijomis ir suteikia daug informacijos apie biologiškai aktyvių molekulių struktūrą. Biologinio junginio molekulė gali būti apibūdinama struktūra, konfigūracija ir konformacija. Struktūra (grandinės)- tai

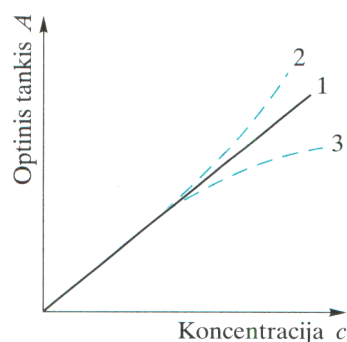
tarpatominių ryšių seka molekulėje. Konfigūracija yra erdvinė struktūra – atomų ir grupių išsidėstymas erdvėje. Šiuo terminu dažniausiai nusakoma pakaitų padėtis erdvinio molekulės elemento (dvigubojo ryšio, ciklo arba asimetrijos centro) atžvilgiu. Todėl konfigūracija susijusi su optiniais ir geometriniais izomerais. Konformacijomis, arba posūkio izomerais, vadinamos erdvinės formos, kurias molekulė įgyja atomams bei jų grupėms sukantis apie viengubą ryšį (paprastose molekulėse) arba trūkinėjant bei naujai susidarant silpniems tarpatominiams ryšiams (sudėtingose, pavyzdžiui, baltymų molekulėse). Kaip sugerties spektruose atsispindi molekulių struktūra, konfigūracija, konformacija, apie elektroninių šuolių ir sugerties spektrų ryšį bei elementariųjų chromoforinių grupių įtaką medžiagų spektrams plačiau galima pasiskaityti organinės chemijos vadovėliuose³.

1.7.3. Spektrofotometrinė analizė

Sugerties spektrų analizė suteikia informacijos ne tik apie molekulių struktūrą, tačiau dažnai naudojama molekulių kiekiui bandinyje ar biologiniame objekte nustatyti. Kiekybinės analizės metodai, pagrįsti nustatomosios medžiagos (vieno mišinio sando ar visų sandų) savybe sugerti optinio ruožo elektromagnetinę spinduliuotę, vadinami spektrofotometrinės analizės metodais, jeigu junginių analizė atliekama, panaudojant monochromatinės spinduliuotės atrankiąją sugertį regimajame, ultravioletiniame ir infraraudonajame spektre. Tai paaiškinama tuo, kad daugelis biologiškai aktyvių molekulių pasižymi specifine sugertimi šiame bangų ruože. Šiandien tam naudojama palyginti nesudėtinga ir nebrangi aparatūra, spektrofotometriniai metodai daug tikslesni už fotometrinius, be to galima spręsti daugiau uždavinių. Pavyzdžiui galima nustatyti daugelio elementų ir molekulių kiekį plačiame bangų ilgio ruože; atlikti daugiasandės audinio struktūros ar bet kokio biologinio objekto kiekybinę analizę (iš karto nustatyti keletą sandų bandinyje); nustatyti šviesą sugeriančių molekulių mišinio sudėtį ir jų patvarumo konstantas bei biologiškai aktyvių molekulių disociacijos konstantas; tirti cheminę ir fiziologinę pusiausvyrą biologiniuose objektuose. Labiausiai taikomi spektrofotometriniai metodai, kurie remiasi šviesos sugertimi artimojo ultravioletinio, regimojo ir artimojo infraraudonojo spektro ruože (200-1100nm.).

Kiekybinės analizės pagrindą sudaro Bugerio, Lamberto ir Bero dėsnis (1.5.9). Jei elektromagnetinė spinduliuotė sugerama pagal šį dėsnį, tai optinis tankis tiesiogiai proporcingas šviesą sugeriančių molekulių koncentracijai bandinyje. Šiuo atveju koordinatėse

³ R.Baltrušis, J.Degutis, G.Dienys ir kt. Organinė chemija, Vilnius.; Žodynas, 1995, 380 p. ir D.Mickevičius Cheminės analizės metodai, I dalis, Vilnius., Žiburio leidykla, p.408.



1.23 pav. Optinio tankio priklausomybė nuo koncentracijos. 1 – normali, 2,3 – nukrypimai

atidėjus optinio tankio priklausomybę nuo koncentracijos, turėtume gauti tiesią liniją, kertančią koordinačių pradžią (1.23 pav.).

Tiesės polinkio kampas priklauso nuo molinio sugerties koeficiento ϵ_{λ} vertės. Jei bandinys neatitinka pagrindinio spektrofotometrijos dėsnio, tai vietoj tiesių linijų būna kreivės (1.23 pav. kreivės 2, 3). Tokiais atvejais spektrofotometriniai metodai gali būti taikomi bandinių kiekybinei analizei, tačiau reikia pasirinkti tokį koncentracijų ar bandinio storio diapazoną, kuriame kaip

galima mažiau nukrypstama nuo tiesės. Nuo pagrindinio spektrofotometrijos dėsnio nukrypstama, kai šviesos srautas yra nepakankamai monochromatiškas (prietaiso paklaida), be to, tam turi įtakos ir medžiagos būseną tirpale. Nuo pagrindinio spektrofotometrijos dėsnio gali būti nukrypstama dėl įvairiausių cheminių priežasčių: solvatacijos (hidratacijos), hidrolizės, kompleksinių junginių susidarymo, tarpinių produktų bei koloidinių tirpalų susidarymo, tautomerinių pokyčių, polimerizacijos, kondensacijos ir kt. Plačiau apie nukrypimus nuo Bugero Lamberto ir Bero dėsnio aptarsime vėlesniuose skyriuose. Vadinasi, spektrofotometrinius matavimus reikia atlikti griežtai nustatytomis sąlygomis. Spektrofotometrinė analizė pakankamai sparti ir pasižymi dideliu atrankumu. Metodas sėkmingai taikomas biocheminiuose tyrimuose, taip pat biocheminių reakcijų kinetikai tirti. Be to spektrofotometrinė analizė dažnai naudojama cheminės fiziologinės pusiausvyros tirpaluose charakteristikoms nustatyti, nes matuojant elektromagnetinės spinduliuotės sugertį nepažeidžiama pusiausvyroji būseną.

Spektrofotometrijos pagrindas yra molekulių sugerties spektro matavimas. Sugerties spektras – tai kokio nors objekto optinio tankio priklausomybė nuo tiriančios šviesos bangos ilgio λ . Tirpalų optinis tankis priklauso nuo tiriamos medžiagos koncentracijos, bandinio storio (optinio kelio ilgio) ir ekstinkcijos koeficiento (1.5.11). Todėl sugerties spektrą įprasta normuoti, t.y., atskirų medžiagų sugerties spektru vadinama molinio koeficiento ϵ priklausomybė nuo sugeriamos šviesos bangos ilgio. Kadangi ϵ charakterizuoja medžiagą, tai šitaip sunormuotas sugerties spektras bus individualus kiekvienai medžiagai. Senuoju fotokalorimetrijos metodu molekulių koncentracijos buvo nustatomos labai įvairiais metodais: sugeriančio sluoksnio storio keitimo, gradavimo grafiko, lyginamuoju, priedo ir

diferenciniu (plačiau skaityti⁴). Šiandien spektrofotometrijoje išmatuojama bandinio sugertis žinomo pločio kiuvetėje ties bangos ilgiu, kuriam yra žinomas molekulės ekstinkcijos koeficientas, ir pasinaudojant Bugero, Lamberto ir Bero dėsnio apskaičiuojama tiriamų molekulių koncentracija.

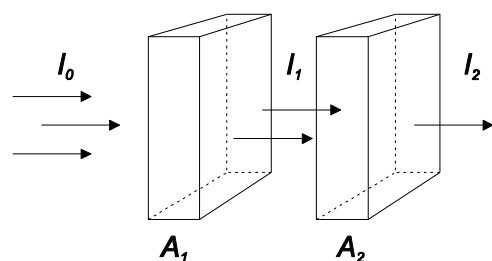
Medžiagų tyrimams naudojama kokybinė ir kiekybinė spektrofotometrinė analizė. Kokybinė analizė paremta tuo, kad kiekviena molekulė turi charakteringą sugerties spektrą (maksimumų skaičius spektre, jų bangos ilgiai, juostos plotis ir pan.). Kiekybinė analizė paremta tiesine molekulių sugerties priklausomybe nuo koncentracijos ir sugerties adityvumu.

1.7.4. Adityvumo principas sugerties spektroskopijoje

Adityvumo principas kaip tik ir skelbia, kad nereaguojančių medžiagų mišinio optinis tankis, esant tam tikram bangos ilgiui, lygus sumai jo komponentų optinių tankių:

$$A_{1+2} = A_1 + A_2; \quad (1.7.11)$$

Tai adityvumo principo matematinė išraiška, kuri nusako, kad atskirų medžiagų sugerties koeficientų suma yra lygi šių medžiagų mišinio sugerties koeficientui. Pabandykime išsiaiškinti, ar šis teiginys teisingas. Apskaičiuokime pralaidumą ir sugertį T_{1+2} ir A_{1+2} dviems lygiagrečiai vienas po kito išdėstytiems bandiniams, kurių sugertis ir pralaidumas atitinkamai yra lygūs A_1 ir A_2 , bei T_1 ir T_2 .



Tarkime, į pirmą pavyzdį krinta I_0 intensyvumo šviesa, į antrą – I_1 intensyvumo šviesa, kuri lygi šviesos intensyvumui praėjus pirmą pavyzdį. Šviesos, išeinančios iš antro pavyzdžio intensyvumas lygus I_2 . Pasinaudodami pralaidumo apibrėžimu (1.5.1), užrašome:

1.24 pav. Adityvumo principo įrodymo schema.

$$T_1 = I_1 / I_0; T_2 = I_2 / I_1 \text{ ir } T_{1+2} = I_2 / I_0; \quad (1.7.12)$$

Iš sąryšių seka:

$$T_{1+2} = T_1 \cdot T_2. \quad (1.7.13)$$

nes $(I_1 / I_0) \cdot (I_2 / I_1) = I_2 / I_0$.

Pasiremami (1.5.10) sąryšiu, galime užrašyti:

$$A_1 = -\lg T_1; A_2 = -\lg T_2 \text{ ir } A_{1+2} = -\lg T_{1+2}; \quad (1.7.14)$$

Sudėję A_1 ir A_2 , gauname:

$$A_1 + A_2 = -\lg (T_1 \cdot T_2) = A_{1+2}. \quad (1.7.15)$$

⁴ D.Mickevičius, Cheminės analizės metodai, I dalis, Vilnius., Žiburio leidykla, p.408.

Tokiu būdu, bendras tirpale esančių medžiagų sugerties koeficientas yra lygus tirpale esančių medžiagų sugerties koeficientų sumai:

$$\Sigma A_i = A_{\Sigma} \quad (1.7.16)$$

Jei tiriamajame objekte yra dvi ar daugiau tarp savęs nereaguojančių medžiagų, kurių sugerties spektrai ir moliniai sugerties koeficientai žinomi ar išmatuoti, esant tam tikriems bangos ilgiams, tai jų koncentraciją galima nustatyti išmatavus šiuos bangos ilgius atitinkantį optinį tankį. Dažniausiai susiduriama su dvisandės medžiagų sistemos analize. Šių sandų šviesos sugerties juostos spektre gali būti įvairiai išsidėsčiusios viena kitos atžvilgiu.

Vienu atveju abiejų sandų šviesos sugerties juostos neužkloja viena kitos. Tada spektrofotometrinės analizės metu išmatuojami optiniai tankiai $A_{\lambda 1}$ ir $A_{\lambda 2}$, esant bangos ilgiams λ_1 ir λ_2 , kurie atitinka spektro sritis, kuriose pasireiškia tik vienos iš medžiagų sugertis, ir apskaičiuojamos abiejų sandų koncentracijos:

$$c_1 = A_{\lambda 1} / \epsilon_{1\lambda 1} l \text{ ir } c_2 = A_{\lambda 2} / \epsilon_{2\lambda 2} l;$$

Čia $\epsilon_{1\lambda 1}$ ir $\epsilon_{2\lambda 2} l$ – pirmojo ir antrojo komponento moliniai sugerties koeficientai, išmatuoti ties bangos ilgiais λ_1 ir λ_2 , o l – šviesos kelio ilgis per bandinį.

Matuojant mišinių, kurių sugerties spektrai visiškai užkloja vienas kitą visame spektro ruože (1.25 pav.), sugertį, taip pat galime išmatuoti mišinį sudarančių komponentų koncentracijas pasinaudoję sugerties adityvumo principu (žr. (1.7.11)). Tam tikslui parenkami du bangos ilgiai $\lambda_1=534$ nm ir $\lambda_2=576$ nm, ties kuriais yra didžiausias mišinį sudarančių sandų sugerties skirtumas, ir išmatuojami šiuos bangos ilgius atitinkantys optiniai tankiai $A_{\lambda 1}$ ir $A_{\lambda 2}$. Kaip minėta anksčiau, molekulių tirpalo optinis tankis yra proporcingas molekulių koncentracijai, bandinio storiui ir molekulės ekstinkcijos koeficientui, tad

$$A_{\lambda 1} = \epsilon_{1\lambda 1} \cdot c_1 \cdot l + \epsilon_{2\lambda 1} \cdot c_2 \cdot l$$

ir

$$A_{\lambda 2} = \epsilon_{1\lambda 2} \cdot c_1 \cdot l + \epsilon_{2\lambda 2} \cdot c_2 \cdot l$$

Dviejų sandų mišinio ties bet kuriuo bangos ilgiu išmatuota sugertis (optinis tankis), remiantis sugerties adityvumo principu, lygi:

$$A = A_1 + A_2 ,$$

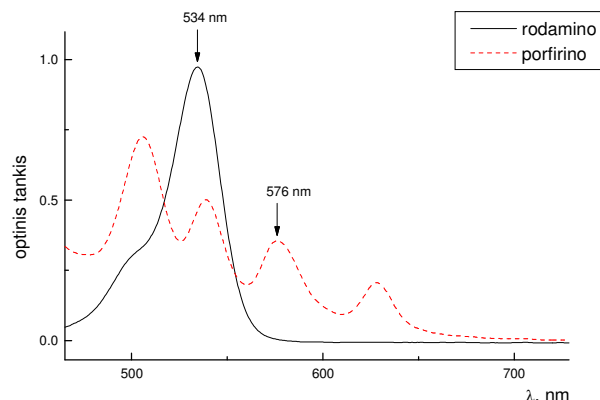
kur A_1, A_2 – sandų optiniai tankiai.

Matuodami bandinio sugertį ties dviem skirtingais bangų ilgiais, turėsime lygčių sistemą,

$$A(\lambda_1) = \epsilon_1(\lambda_1) \cdot c_1 \cdot l + \epsilon_2(\lambda_1) \cdot c_2 \cdot l ,$$

$$A(\lambda_2) = \epsilon_1(\lambda_2) \cdot c_1 \cdot l + \epsilon_2(\lambda_2) \cdot c_2 \cdot l .$$

kurioje išreikštos mus dominančios molekulių tirpalo charakteristikos, t.y., tirpalą sudarančių molekulių koncentracijos. Jeigu mes žinome tirpale esančių molekulių molinius ekstinkcijos koeficientus ties bangos ilgiais λ_1 ir λ_2 , tai, žinodami bandinio storį, išsprendę šią lygčių sistemą, nesunkiai apskaičiuosime bandinį sudarančių sandų koncentracijas.



1.25 pav. Rodamino ir porfirino sugerties spektrai.

$$c_1 = \frac{A(\lambda_1) - \varepsilon_2(\lambda_1) \cdot c_2 \cdot l}{\varepsilon_1(\lambda_1) \cdot l}$$

$$c_2 = \frac{A(\lambda_1) \cdot \frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_1(\lambda_1)} - A(\lambda_2)}{\frac{\varepsilon_1(\lambda_2) \cdot \varepsilon_2(\lambda_1)}{\varepsilon_1(\lambda_1)} \cdot l - \varepsilon_2(\lambda_2) \cdot l}$$

Kiekybiniais tyrimams bangos ilgiai parenkami tokie, kad sandų moliniai ekstinkcijos koeficientai skirtųsi labiausiai. Konkrečiam pavyzdžiui, rodamino ir porfirino mišiniui (1.26 pav.) tai galėtų būti $\lambda_1=534$ nm ir $\lambda_2=576$ nm.

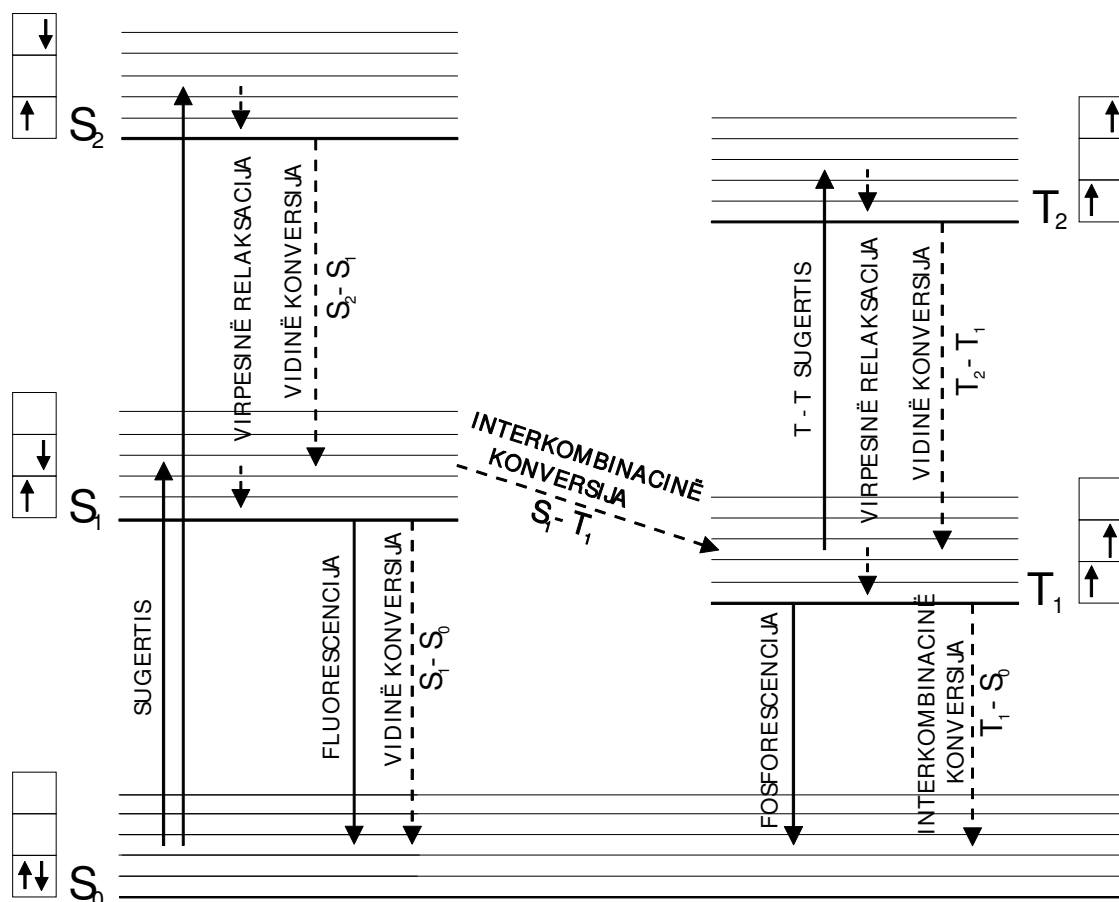
Teoriškai būtų galima išanalizuoti ir sudėtingesnius mišinius. Kadangi molekulių spektrai yra platūs, būtų galima išmatuoti bandinio sugertį ties įvairiais bangos ilgiais. Tačiau praktikoje retai pavyksta atlikti kiekybinę spektrofotometrinę analizę daugiau kaip 2-3 sandams viename mišinyje.

1.7.5. Energijos virsmai sužadintoje molekulėje

Šviesos kvanto sugertis suteikia molekulei papildomos energijos, o tai sąlygoja elektrono šuolį iš energiškai žemesnės užpildytos orbitalės į aukštesnę, neužpildytą molekulės elektroninę orbitalę. Tokia molekulės būseną yra nepusiausvyroji ir nestabili, todėl per $10^{-9} - 10^{-10}$ s gali įvykti emisijos reiškinys, t.y., molekulė gali išspinduliuoti ilgesnio bangos ilgio šviesos kvantą, sugrįždama į pagrindinę, pusiausvyrinę būseną. Emisijos arba liuminescencijos reiškinys priklausomai nuo spinduliavimo trukmės ir fotono energijos skirstomas į fluorescenciją ir fosforescenciją. Šviesos sugerties ir emisijos charakteristikos

suteikia informaciją apie sugėrusių šviesą molekulių arba jų atskirų dalių (chromoforų) struktūrą. Detaliau liuminescencijos reiškinyms aptariamas kitame skyriuje.

Sugerties ir emisijos spektrų pagrindu galima sudaryti molekulės energinių lygmenų schemą (1.26 pav.). Sugerto ir išspinduliuoto šviesos kvanto energija atitinka molekulės lygmenų, tarp kurių vyksta sugerties ir emisijos procesai, energijų skirtumą.



1.26 pav. Daugiaatomės molekulės energijos lygmenų diagrama.

Molekulės gali prarasti sugertą energiją ir kitais būdais. Galima vidinė konversija, kurios metu šviesos kvanto energija virsta šiluma. Jeigu molekulės aktyviai sąveikauja tarpusavyje, galimas bispindulinis energijos pernešimas (energijos migracija) tarp molekulių. **Visi šie sužadinimo energijos pasiskirstymo molekulėje ir tarp molekulių reiškiniai, pradedant šviesos kvanto sugertimi, ir vadinami pirminiais fotofizikiniais procesais:**

- a) šviesos sugertis
- b) energijos persiskirstymas molekulėje
 - 1) emisija
 - 2) vidinė konversija

3) interkombinacinė konversija

c) tarpmolekulinė energijos pernaša

Pagrindinėje būsenoje daugelio molekulių orbitalės yra užpildytos elektronų poromis. Pagal Pauli draudimo principą vienoje orbitalėje esančių elektronų sukiniai yra priešingi, todėl pagrindinės būsenos suminis sukinys lygus nuliui. Sužadinus molekulę viršutinio užpildyto energinio lygmens elektronas peršoka į aukštesnę orbitalę. Elektrono sukinys gali būti orientuotas ta pačia arba priešinga kryptimi. Tokiu būdu sužadinta molekulė gali būti dviejų būsenų, kurių suminiai sukiniai yra 0 ir 1. Išoriniame arba vidiniame magnetiniame lauke pirmuoju atveju sukinio projekcija gali įgyti vieną vertę (0), antruoju - tris vertes (-1, 0 ir 1), todėl šios būsenos atitinkamai vadinamos singuletinėmis ir tripletinėmis. Paprastai daugiaatomių molekulių pagrindinės būsenos yra singuletinės. Išimtį sudaro kai kurios dviatomės molekulės (pvz., O_2), kurių pagrindinė būsena yra tripletinė. 1.27 pav. pavaizduota Jablonskio pasiūlyta daugiaatomės molekulės energijos lygmenų diagrama. Žadinant šviesa, medžiagos molekulės iš pagrindinės singuletinės S_0 būsenos pereina į aukštesnes sužadintas singuletines būsenas ($S_1, \dots, S_n$). Kiekvienas daugiaatomių molekulių energinis lygmuo turi daug virpesinių-rotacinių polygmenų, todėl sugerties spektrų juostos yra išplitusios. Be to, sugerties spektro juostų išplitimą sąlygoja ir tarpmolekulinė sąveika.

Sužadinta molekulė bispinduliniu keliu greitai (10^{-13} s) relaksuoja į to paties sužadinto elektroninio lygmens nulinį virpesinį polygmenį. Toks vyksmas vadinamas virpesine relaksacija. Bispindulinis šuolis tarp elektroninių lygmenų vadinamas vidine konversija. Iš žemiausio sužadinto energinio lygmens S_1 galimi trys sužadinimo relaksacijos vyksmai: vidinė konversija $S_1 \rightarrow S_0$ (energija atiduodama aplinkai), interkombinacinė konversija $S_1 \rightarrow T_1$ (pakinta sužadintos molekulės elektroninė būsena) ir fluorescencija – molekulės sugrįžimas į pagrindinę S_0 būseną išspinduliuojant fotoną. Šių vyksmų tikimybės priklauso nuo energinio tarpo ΔE tarp S_1 ir S_0 lygmenų ir molekulės erdvinės struktūros. 1.26 pav. pateiktoje daugiaatomės molekulės lygmenų diagramoje pažymėti galimi elektroniniai šuoliai bei sužadintos molekulės relaksacijos vyksmų keliai. Žemiau pateikta trumpa relaksacijos vyksmų schema (skliausteliuose pateikti šių vyksmų spartos konstantų žymėjimai $k = 1 / \tau$, kur τ yra vyksmo trukmė, ir apytikslės jų vertės):

sužadinimas ($k_Z \sim 10^{18} \text{ s}^{-1}$)	$h\nu + S_0 \rightarrow S_1 (S_2, \dots, S_n);$
vidinė konversija ($k_{VI} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$)	$S_n, \dots, S_2 \rightarrow S_1 + \text{šiluma};$
vidinė konversija ($k_V \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$)	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{šiluma};$
interkombinacinė konversija ($k_{IK} \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$)	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{šiluma};$

tripleto vidinė konversija ($k_T \sim 10^{-2} - 10^6 \text{ s}^{-1}$)

fluorescencija ($k_{fl} \sim 10^8 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$)

fosforescencija ($k_{fosf} < 10^6 \text{ s}^{-1}$)

uždelstoji fluorescencija ($k_{užd,fl}$)

$T_1 \rightarrow S_0 + \text{šiluma};$

$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{fl};$

$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{fosf};$

$T_1 + \text{šiluma} \rightarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{fl}.$