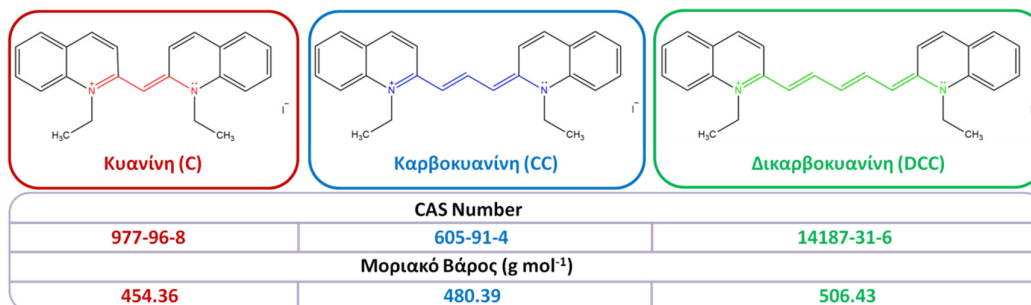


Άσκηση B16: Φασματοσκοπία Απορρόφησης Οργανικών Χρωστικών

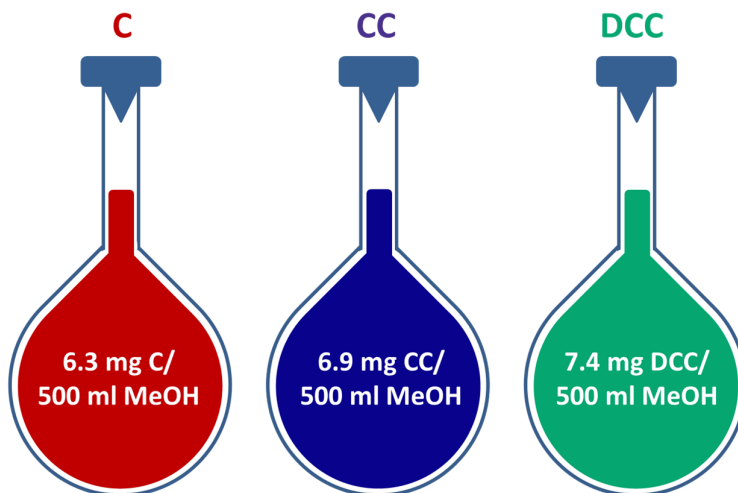
Παρασκευή Διαλυμάτων



Σχήμα 1. Μοριακή δομή, CAS numbers και μοριακά βάρη των τριών συζυγών κυανινών (χρωστικές ενώσεις), των οποίων τα φάσματα ορατού καταγράφηκαν στο πείραμα.

Για την παρασκευή των αρχικών, πυκνών διαλυμάτων των τριών χρωστικών ενώσεων (*Stock Solutions*) ζυγίστηκαν 6 – 7 mg της κάθε χρωστικής, με τη χρήση ενός ζυγού ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (**Σχήμα 2.**) και ακολούθως διαλύθηκαν, μέσω συνεχούς ανάδευσης, για περίπου μία ώρα, σε διαλύτη μεθανόλη (CH_3OH), μέχρι πληρώσεως ογκομετρικών φιαλών, type A, των 500 ml. Οι ογκομετρικές φιάλες καλύπτονται με αλουμινόχαρτο προκειμένου να αποφευχθεί η έκθεσή τους στο ορατό φως, και η ενδεχόμενη φωτοαποδόμησή τους και φυλάσσονται στο ψυγείο.

Stock Solutions



Σχήμα 2. Χρωματικά κωδικοποιημένη απεικόνιση των αρχικών, πυκνών μεθανολικών διαλυμάτων των τριών χρωστικών ενώσεων (*Stock Solutions*). Η περιεκτικότητα των διαλυμάτων παρατίθεται, ένθετα, στην κάθε ογκομετρική φιάλη.

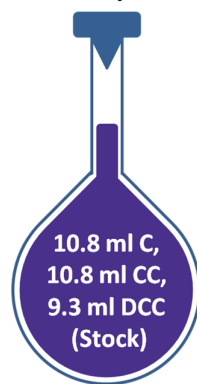
Η μεγάλη συγκέντρωση των stock διαλυμάτων οδηγεί συνακόλουθα στην μεγάλη οπτική τους πυκνότητα, η οποία τα καθιστά αδιαφανή (*απορροφούν πλήρως την ακτινοβολία*) στο ορατό φως, ακόμα και για οπτική διαδρομή 1 cm, όπως το εσωτερικό μήκος της κυβοειδούς

κυψελίδας, που χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο πείραμα. Προκειμένου να αποφευχθούν αποκλίσεις από την προβλεπόμενη γραμμική συσχέτιση της απορροφητικότητας, $A(\lambda)$, με τη συγκέντρωση, όπως προβλέπεται από τον νόμο των Beer – Lambert ($0.1 < 1-T < 0.9$), παρασκευάζονται κατά τη διάρκεια κατάλληλα, αραιότερα διαλύματα, από τα αρχικά stock solutions.

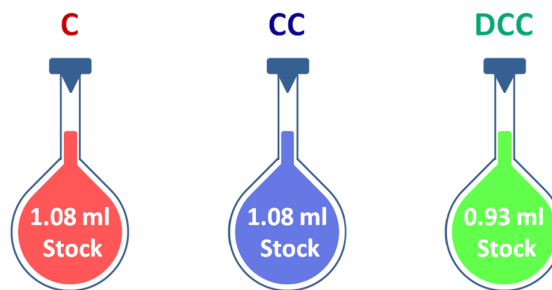
1^ο μέρος Πειράματος: Καταγραφή Φασμάτων Απορρόφησης Ορατού για τις τρεις Συζυγιακές Κυανίνες.

Για την καταγραφή των φασμάτων των τριών χρωστικών ενώσεων, στο πρώτο μέρος του πειράματος έχουν προπαρασκευαστεί τέσσερα διαλύματα (Σχήμα 3), μέσω αραιώσης του εκάστοτε stock διαλύματος χρωστικής, σε κατάλληλο όγκο. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν ίδια, για την κάθε μία από τις τρεις χρωστικές, και ίση με $[Dye] = 2.8 \times 10^{-6} M$ (Working Solutions, ογκομετρικές φιάλες των 10 ml). Το τέταρτο διάλυμα αποτελεί μίγμα και των τριών χρωστικών ενώσεων (Mix Solution, ογκομετρική φιάλη 100 ml), με τις σχετικές τους συγκεντρώσεις να φαίνονται στο Σχήμα 3.

Mix Solution, V= 100 ml



Working Solutions, V= 10 ml



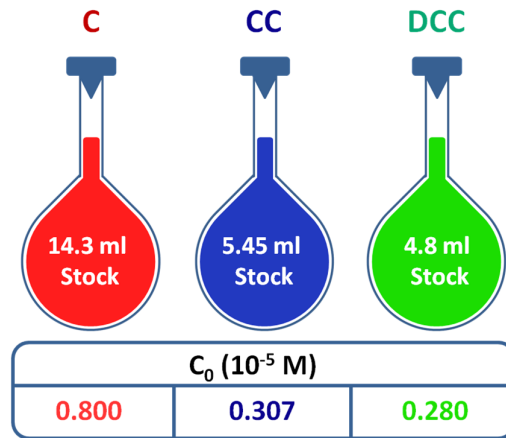
Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση (color coded) των τεσσάρων διαλυμάτων που προπαρασκευάστηκαν για την εκτέλεση του πρώτου μέρους του πειράματος. Οι ποσότητες των stock διαλυμάτων των χρωστικών, όπως χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αραιωμένων διαλυμάτων παρατίθενται ένθετα στις ογκομετρικές φιάλες.

2^ο μέρος Πειράματος: Προσδιορισμός συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας, $\epsilon(\lambda, T)$.

Για τη μέτρηση του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας, $\epsilon(\lambda, T)$, αρχικά επιλέγεται μία από τις τρεις κυανίνες και εν συνεχεία παρασκευάζονται τρία διαλύματα, διαφορετικής συγκέντρωσης, μέσω της μεθόδου της διαδοχικής αραιώσης. Οι διαδοχικές αραιώσεις πραγματοποιούνται από διαλύματα χρωστικών (Beer – Lambert Solutions, ογκομετρικές φιάλες των 50 ml), τα οποία έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας τον απαραίτητο όγκο από το εκάστοτε Stock διάλυμα, ώστε η συγκέντρωσή τους, C_0 , να αντιστοιχεί σε απορροφητικότητα $A \sim 0.6$ (Σχήμα 4). Τέλος, καταγράφονται τα φάσματά τους και κατασκευάζεται διάγραμμα Beer-Lambert της απορροφητικότητας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος ($A(\lambda)$) ή φασματικό εύρος ($A(\lambda_1-\lambda_2)$), συναρτήσεως της συγκέντρωσης. Για δεδομένη οπτική διαδρομή, $L = 1 \text{ cm}$, από την κλίση της ευθείας, προκύπτει ο μοριακός συντελεστής

απορροφητικότητας $\epsilon(\lambda_1)$ ή η ισχύς της μπάντας απορρόφησης (Band Strength, BS) $BS(\lambda_1 - \lambda_2)$.

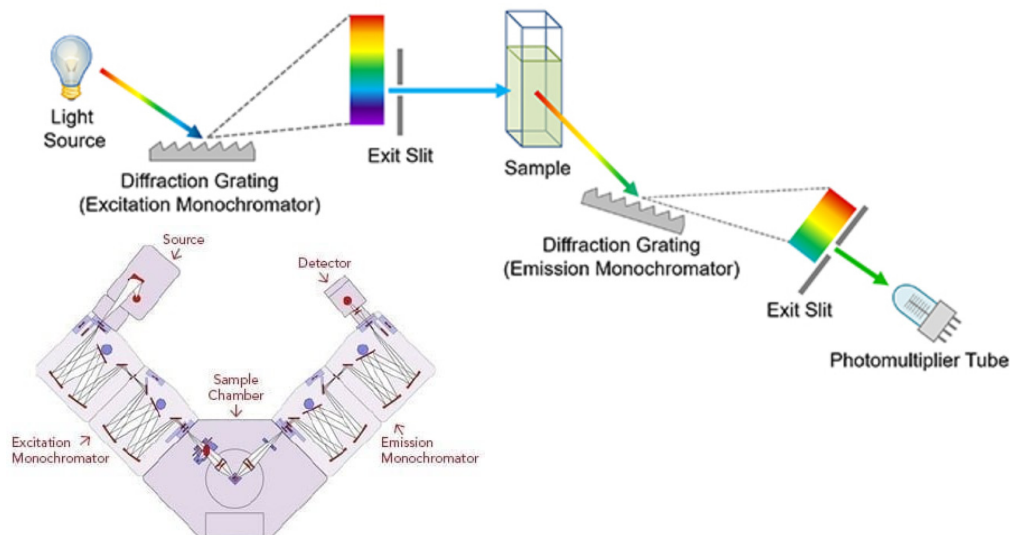
Beer - Lambert Solutions, $V = 50$ ml



Σχήμα 4. Γραφική αναπαράσταση των τριών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται στο δεύτερο μέρος του πειράματος. Η μέγιστη απορροφητικότητα καθενός εξ αυτών είναι $A = 0.6$. Η συγκέντρωση του κάθε διαλύματος αναφέρεται στον πίνακα του σχήματος.

3^ο μέρος Πειράματος: Καταγραφή Φάσματος Φθορισμού-Διέγερσης.

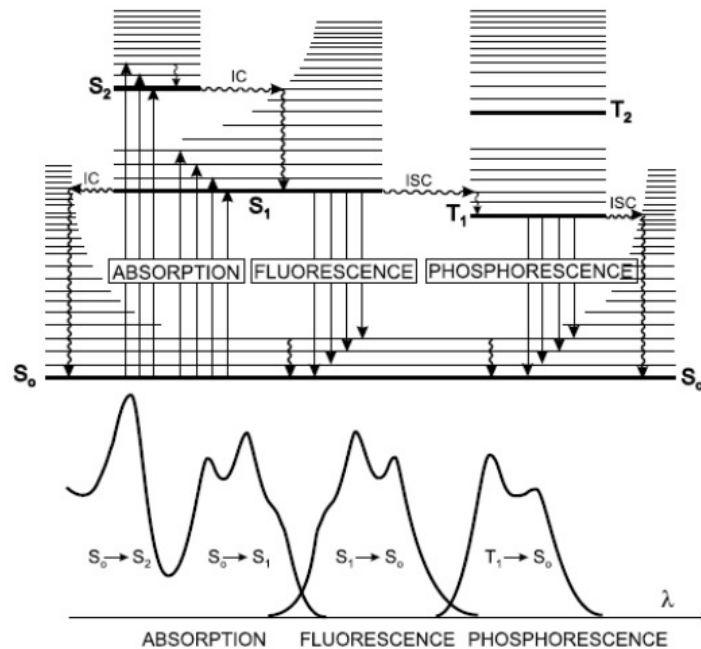
Στο 3^ο μέρος του πειράματος καταγράφεται το φάσμα φθορισμού μίας εκ των χρωστικών ενώσεων, εφόσον αρχικά διεγερθεί σε επιλεγμένο μήκος κύματος (**Σχήμα 5**), στο οποίο η συγκεκριμένη χρωστική απορροφά ακτινοβολία (*Φάσμα Απορρόφησης, 1^ο Μέρος*).



Σχήμα 5. Απλοποιημένο διάγραμμα Οργανολογίας Φθορισμόμετρου.

Συγκεκριμένα, επιλέγονται για την διέγερση δύο μήκη κύματος, με διαφορετικές, μη μηδενικές τιμές για το συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας, $\epsilon(\lambda, T)$. Ακολούθως, καταγράφονται τα δύο φάσματα φθορισμού και συγκρίνονται ως προς τα μήκη κύματος

που εμφανίζονται και τη σχετική τους ένταση. Ο φθορισμός είναι το φαινόμενο, κατά το οποίο εφόσον αρχικά διεγερθεί ένα μόριο (10^{-15} s), εκπέμπει δευτερεύουσα ακτινοβολία, κατά την ηλεκτρονιακή αποδιέγερση της ένωσης. Η αποδιέγερση των μορίων συμβαίνει αποτελεσματικότερα, όσο γρηγορότερα συντελείται η μεταφορά ενέργειας και ως εκ τούτου, ο φθορισμός, δηλαδή η εκπομπή ακτινοβολίας κατά την αποδιέγερση των μορίων, μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων ίδιας πολλαπλότητας ($S_1 \rightarrow S_0$), ακολουθεί την εσωτερική μετατροπή (*Internal Conversion*, IC, $10^{-12} - 10^{-10}$ s), καθώς η διάρκειά του (χρόνος που μεσολαβεί μετά τη διέγερση) κυμαίνεται μεταξύ $10^{-9} - 10^{-6}$ s. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να πρόκειται για ασθενή εκπομπή ακτινοβολίας. Αν η εκπομπή συμπεριλαμβάνει διασυστηματική διασταύρωση (*Intersystem Crossing*, ISC) singlet-triplet καταστάσεων ($S_1 \rightarrow T_1$ απαγορευμένη μετάβαση, με μικρή πιθανότητα – αργή διαδικασία) πριν λάβει χώρα η εκπομπή ακτινοβολίας, τότε το φαινόμενο ονομάζεται φωσφορισμός, η εκπομπή συμβαίνει με καθυστέρηση που κυμαίνεται μεταξύ $10^{-4} - 10$ s και το φαινόμενο είναι ακόμα πιο ασθενές (**Σχήμα 6**). Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός αποτελούν τις δύο υποκατηγορίες της μοριακής φωτοφωταύγειας (*photoluminescence*).



Σχήμα 6. Διάγραμμα Perin – Jablonski που αποτυπώνει ακτινοβολούσες και μη, διαδικασίες, καθώς και τα αντίστοιχα φάσματα διέγερσης, φθορισμού και φωσφορισμού.

Η ένταση του φθορισμού ($F = 2.303 \times K \times I_0 \times \epsilon(\lambda, T) \times L \times [M]$, K : σταθερά σχετική με τη γεωμετρία της οργανολογίας) είναι ανάλογη της απορροφητικότητας της ένωσης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος διέγερσης. Συνεπώς, καταγράφοντας την ένταση φθορισμού, σε δεδομένο μήκος κύματος εκπομπής, κατά τη σάρωση των μηκών κύματος που χρησιμοποιούνται για τη διέγερση της ένωσης, προκύπτει το φάσμα διέγερσης (απορρόφησης) της ένωσης. Η καταγραφή του φάσματος διέγερσης για την προς μελέτη κυανίνη και η αντιπαραβολή των φασμάτων διέγερσης-φθορισμού, αποτελούν το τελευταίο αντικείμενο του 3^{ου} μέρους του πειράματος.