

# MOLEKULARNE STANY WZBUDZONE

## Od osobliwości struktur i reaktywności po poznawanie pojedynczych cząsteczek

Zbigniew R. Grabowski

*Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk,  
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

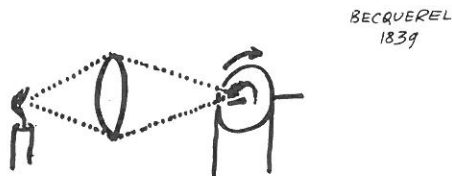
To, do czego jesteśmy przyzwyczajeni, czego uczymy się na studiach, możemy nazwać *chemią stanów podstawowych*. Z chwilą, gdy zostanie zaabsorbowany kwant światła, atom czy cząsteczka zostają przeniesione w stan wzbudzony elektronowo i przez pewien czas mają zupełnie inne własności, wykazują inne reakcje. W stanie wzbudzonym cząsteczki wykazują inną strukturę, różną od tej w stanie podstawowym.

W dziedzinie stanów wzbudzonych można wyróżnić trzy główne kierunki, w których rozwijają się narzędzia poznania i samo poznanie: spektroskopia, a więc widma i informacje o energiach, kinetyka – informacje o tym, co dzieje się w czasie, teoria – mechanika kwantowa, pozwalająca zrozumieć zachodzące procesy.

Rozważmy dwa stany: stan podstawowy i stan wzbudzony. Stan wzbudzony ma ograniczony czas życia. Czas życia jest pewną własnością stanu wzbudzonego, wynikającą z jego funkcji falowej, z jego własności molekularnych, jest pewną stałą. Jest to średni czas, po którym wzbudzony stan cząsteczki czy atomu musi przestać istnieć wskutek emisji fotonu luminescencji. Stan wzbudzony ma w sobie „wmontowany zegar”, który pozwala mierzyć szybkość rozmaitych procesów zachodzących w tym stanie. Zanik stanu wzbudzonego w wypadku emisji fluorescencji następuje w czasie rzędu nanosekund.

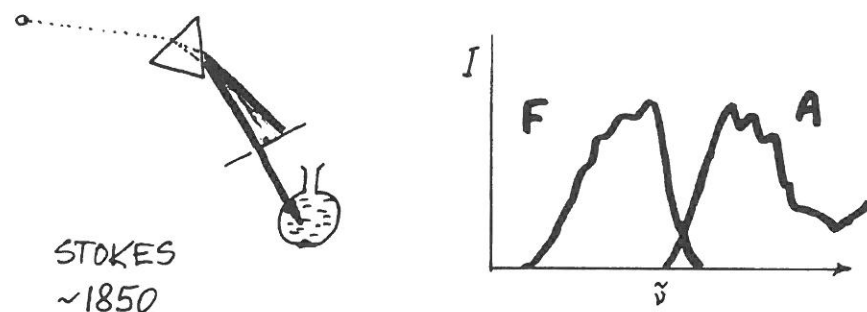
W stanach wzbudzonych cząsteczek istnieją procesy konkurencyjne do luminescencji – przejścia bezpromieniste. Poznanie tych procesów związane jest z rozwojem narzędzi poznania.

Becquerel badał luminescencję ponad 150 lat temu. Źródłem światła był płomień świecy, ogniskowany przez soczewkę na substancji luminezującej, umieszczonej na wirującej tarczy (rys. 1). Tarczę wprawiano w ruch za pomocą napędu pedałowego, stosowanego w dawnych maszynach do szycia. Już tak prosty układ pomiarowy pozwolił na wyznaczanie czasów życia rzędu  $10^{-4}$  s.



Rys. 1. Najprostsz y układ do pomiaru czasów życia

Podobnie proste były doświadczenia przeprowadzane niewiele lat później przez Stokesa (rys. 2).



Rys. 2. Stokes w zaciemnionym pokoju przepuszczał przez pryzmat promień wzbudzającego światła słonecznego, wydzielony przy pomocy małego otworu w kotarce, a następnie wybrany zakres promieniowania kierował na kolbę z substancją fluoryzującą. Przeprowadzane obserwacje pozwoliły mu stwierdzić, że fluorescencja zawsze była bardziej długofalowa niż światło, którym naświetlano roztwór. Dziś, według reguły Stokesa pasmo emisji fluorescencji (F) jest w widmie przesunięte ku niższym wartościom energii w porównaniu z pasmem absorpcji (A)

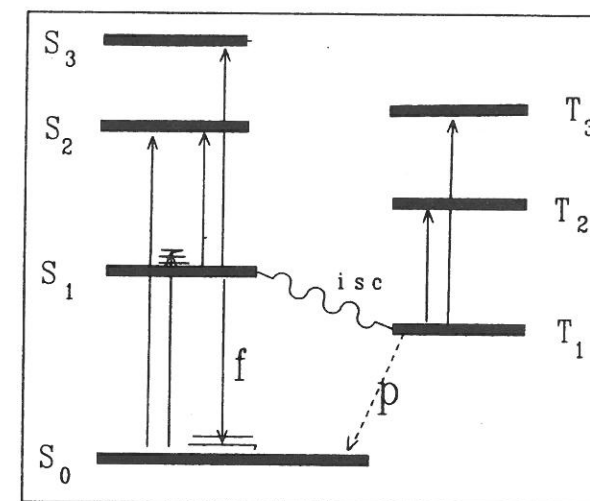
W cząsteczce mamy bardzo wiele stanów wzbudzonych (rys. 3), ale zwykle badamy stany najniższe, gdyż ich czasy życia są najdłuższe i przez to mogą podlegać różnym procesom fizycznym i chemicznym. Najważniejsze trzy to: absorpcja i fluorescencja, następująca zwykle z najniższego, diamagnetycznego stanu *singletowego*, które są przesunięte względem siebie zgodnie z regułą Stokesa oraz fosforescencja – emisja *wzbroniona* – następująca z paramagnetycznego stanu metastabilnego, trypletowego, który wykryto dzięki pracom Aleksandra Jabłońskiego.

W miarę postępu badań i dzięki zastosowaniu metod impulsowych pojawiła się możliwość pomiaru coraz to krótszych czasów i w związku z tym badań wyższych wzbudzonych stanów trypletowych. Odkrycie laserów i wprowadzenie do badań znacznie krótszych impulsów niosących dużą energię dało początek badaniom widm absorpcji z singletowych stanów wzbudzonych.

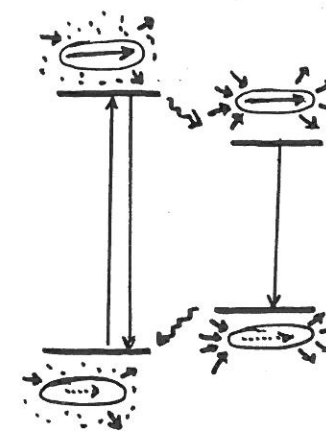
Różnice między stanem wzbudzonym i podstawowym są zawarte już w opisie tych stanów (opis przy pomocy innych funkcji falowych  $\Psi_i$ ). Pociąga to za sobą inne własności opisywanych stanów, poczynając od rozkładu gęstości elektronowej  $[\Psi_i]^2$ . Inny rozkład gęstości elektronowej oznacza inny moment dipolowy w stanie wzbudzonym,  $\mu^*$ . Stąd wypływają też inne własności kwasowo-zasadowe, czy – w wypadku chemii koordynacyjnej – inne własności ligandów. Należy zwrócić uwagę na fakt, że kwasy bardzo słabe w stanie podstawowym mogą stać się – po wzbudzeniu – tak silne, jak kwasy mineralne. Podobnie zasady: słabe – po wzbudzeniu mogą się stać zasadami bardzo silnymi. Mamy więc inną chemię, chemię stanów wzbudzonych, bo choć występują te same reakcje kwasowo-zasadowe, to ich równowagi są znacznie przesunięte na skali pK.

Zmiana momentu dipolowego po wzbudzeniu powoduje, że emisja będzie przesunięta widmowo nie tylko ze względu na wewnątrzcząsteczkowy efekt Stokesa, ale – dodatkowo – z powodu relaksacji w układzie cząsteczka rozpuszczona-rozpuszczalnik (rys. 4). Z wielko-

ści przesunięcia emisji mierzonego w rozpuszczalnikach o różnej polarności możemy wnioskować o wartości momentu dipolowego cząsteczki w stanie wzbudzonym.

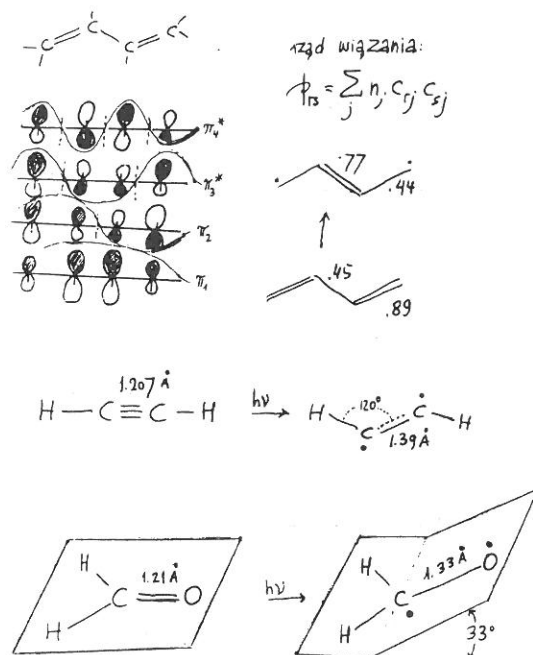


Rys. 3. Schemat termów energetycznych w cząsteczce. Przejścia promieniste między stanami singletowymi (S) i trypletowymi (T) są kwantowo wzbronione. Stąd długie, sięgające sekund, czasy życia najniższych stanów trypletowych  $T_1$  i fosforescencji p. Najniższy wzbudzony stan singletowy  $S_1$  emituje fluorescencję f o czasie życia np. nanosekund i populuje stan  $T_1$  w bezpromienistym przejściu „miedzysystemowym” (isc)



Rys. 4. Wokół cząsteczki, o niedużym momencie dipolowym w stanie podstawowym, polarne cząsteczki rozpuszczalnika są usytuowane chaotycznie. Po wzbudzeniu moment dipolowy z reguły zmienia się. Jeśli silnie wzrasta, to w procesie relaksacji wokół dużego dipola następuje orientacja cząsteczek polarnego rozpuszczalnika

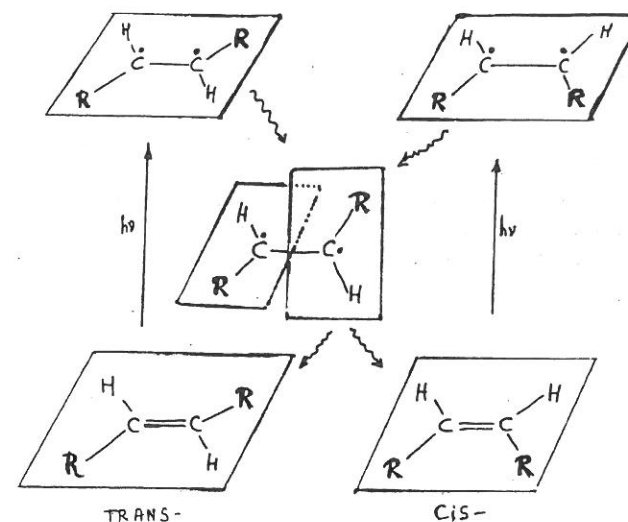
Oprócz zmian gęstości elektronowej zmieniają się rzędy wiązań (rys. 5).



Rys. 5. Cząsteczka butadienu  $C_4H_6$  (obliczenia metodą HMO): orbitale  $\pi$ , rzędy wiązań w stanie podstawowym i w pierwszym stanie wzbudzone ( $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ ). Niżej: wyznaczone doświadczalnie (na podstawie analizy widm i z zachowaniem reguły Francka-Condon) zmiany struktury acetylenu i formaldehydu w ich najniższych wzbudzonych stanach singletowych

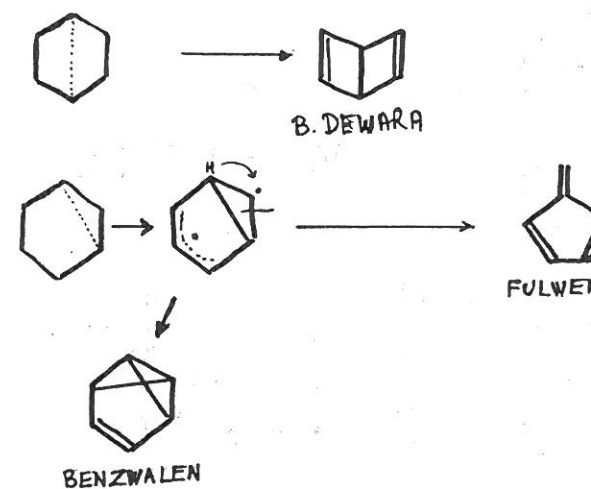
Centralne, „pojedyncze” wiązanie butadienu, po wzbudzeniu do stanu  ${}^1(\pi, \pi)^*$ , staje się bliskie wiązaniu „podwójnemu”. W wypadku acetylenu  $C_2H_2$  zmiany są takie, że cząsteczka, liniowa w stanie podstawowym, po wzbudzeniu do pierwszego stanu typu  $\pi, \pi^*$  staje się płaska, nieliniowa, „pogięta”, zaś wartości kątów między wiązaniami i długości wiązania centralnego (pierwotnie potrójnego) są takie, jak wyznaczone dla benzenu. W wypadku formaldehydu  $H_2C=O$ , cząsteczka pierwotnie płaska, po wzbudzeniu do najniższego stanu wzbudzonego typu  $n, \pi^*$  (jeden z elektronów  $n$  atomu tlenu zostaje przeniesiony na antywiązący orbital  $\pi^*$ ) staje się niepłaska, a wiązanie  $C=O$  ulega wydłużeniu.

Przedstawione zmiany często wyjaśniają zachodzące w danym stanie wzbudzonym reakcje chemiczne. Takim przykładem może być fotoizomeryzacja *cis-trans* pochodnych etylenu. Wiązanie podwójne po wzbudzeniu typu  $\pi, \pi^*$  staje się praktycznie wiązaniem pojedynczym. Przeniesienie jednego elektronu na orbital antywiązący powoduje, że struktura staje się w przybliżeniu dwurodnikowa: cząsteczka uzyskuje swobodę obrotu wokół wiązania centralnego. Istotnie, najniższa energetycznie w stanie wzbudzonym jest struktura „skręcona” o około  $90^\circ$ , która ma możliwość dezaktywacji tak do formy *cis*- jak i do formy *trans*-. Jeśli stan przejściowy ma strukturę pośrednią, to suma wydajności kwantowych izomeryzacji w obu kierunkach winna być równa 1. Przykładem niech tu będzie reakcja izomeryzacji *cis-trans* dichloroetylenu (rys. 6).



Rys. 6. Izomeryzacja *cis-trans* dichloroetylenu. Przy selektywnym wzbudzeniu do stanu trypletowego zmierzona suma wydajności kwantowych:  $\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c} = 1$  [wg prac A. Byliny]

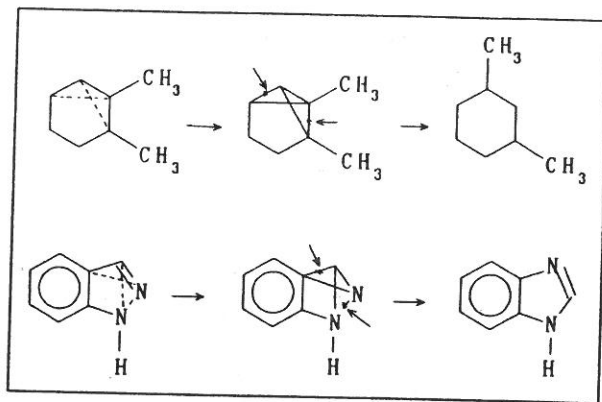
Fascynujące przykłady występowania nowych rodzajów wiązań, nieraz trudnych do przedstawienia klasycznymi wzorami strukturalnymi, znajdujemy w reakcjach fotoizomeryzacji benzenu czy *o*-ksylenu. W benzenie, w stanie wzbudzonym występują wiązania w poprzek pierścienia, co oznacza istnienie niezerowego rzędu wiązania między nie sąsiednimi atomami węgla. Drgania pozapłaskocznowe utrwalają takie wiązania, co prowadzi do powstania układów takich, jak np. benzen Dewara, benzwalen czy fulwen (rys. 7).



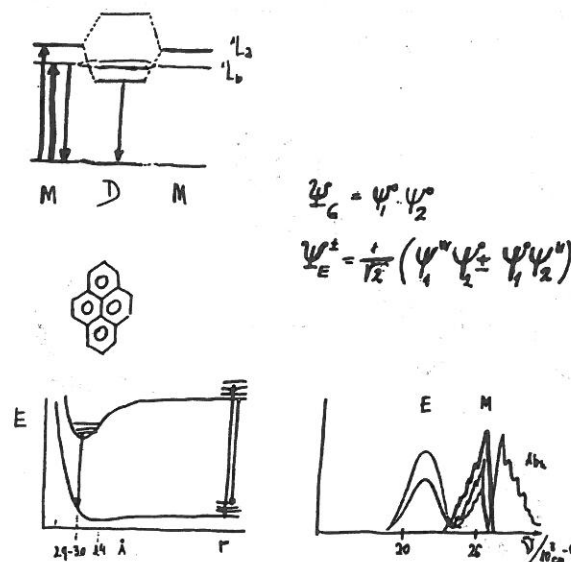
Rys. 7. Fotoizomeryzacje benzenu lub jego pochodnych

W wypadku fotoizomeryzacji *o*-ksylen  $\rightarrow$  *m*-ksylen czy benzpirazol  $\rightarrow$  benzimidazol przedstawionych na rysunku 8, w wyniku reakcji powstawania wiązań w poprzek pierścieni i rozrywania równoważnych im wiązań pierwotnych, następuje przemieszczenie atomów.

W stanach wzbudzonych występują reakcje związane ze wzbudzeniem elektronowym, nieznanne w stanie podstawowym (rys. 7). Dwie cząsteczki związku aromatycznego (np. pirenu), które w stanie podstawowym ze sobą nie oddziałują, po wzbudzeniu jednej z nich wykazują specyficzne oddziaływanie tzw. dipoli przejścia. Rozszczępienie poziomów prowadzi do powstania nowego indywiduum charakteryzowanego dwoma pasmami fluorescencji: obok pasma odpowiadającego cząsteczce monomerycznej, obserwujemy bardziej długofalowe pasmo fluorescencji wzbudzonego dimeru, zwanego *eksimerem*.

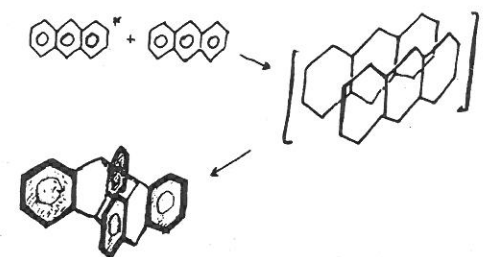


Rys. 8. Fotoizomeryzacja *o*-ksylen oraz benzpirazolu. Strzałki oznaczają miejsca rozerwania wiązań



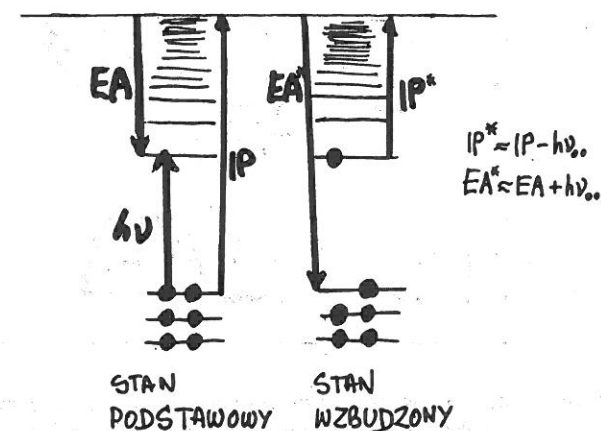
Rys. 9. Powstawanie eksimeru pirenu i fluorescencja roztworów pirenu o różnych stężeniach. Oznaczenia: M – monomer, E – eksimer [z prac Th. Förstera]

Interesującym przykładem reaktywności eksimeru jest antracen. W eksimerze tego związku może powstawać wiązanie między atomami pierścieni centralnych, na skutek czego powstaje trwały dimer w stanie podstawowym, substancja stała, którą można wykrystalizować (rys. 10).



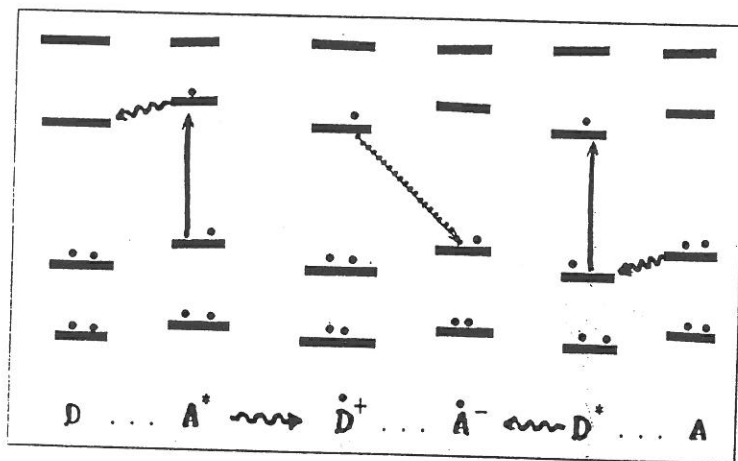
Rys. 10. „Fotodimer” antracenu. Eksimer ulega stabilizacji przez wytworzenie dwu wiązań  $\sigma$  łączących centralne atomy węgla (9-9', 10-10') obu cząsteczek antracenu. Cztery aromatyczne pierścienie „fotodimeru” zacieniowano

Oprócz rzędów wiązań i gęstości elektronowej, radykalnej zmianie ulegają własności utleniająco-redukujące. Jeśli w stanie podstawowym dwiema wielkościami charakteryzującymi własności związku są potencjał jonizacji oraz powinowactwo elektronowe, to – jak zaznaczono na schemacie orbitalnym przedstawionym na rysunku 11 – po wzbudzeniu elektronowym otrzymamy głęboko leżącą lukę, a więc ogromne powinowactwo elektronowe, oraz wysoko leżący (na skali energii) poziom pojedynczo obsadzony, czyli bardzo obniżony potencjał jonizacji. W związku z tym w stanie wzbudzonym powinny ulec znacznemu zwiększeniu zarówno własności utleniające (elektrono-akceptorowe), jak i redukujące (elektrono-donorowe).



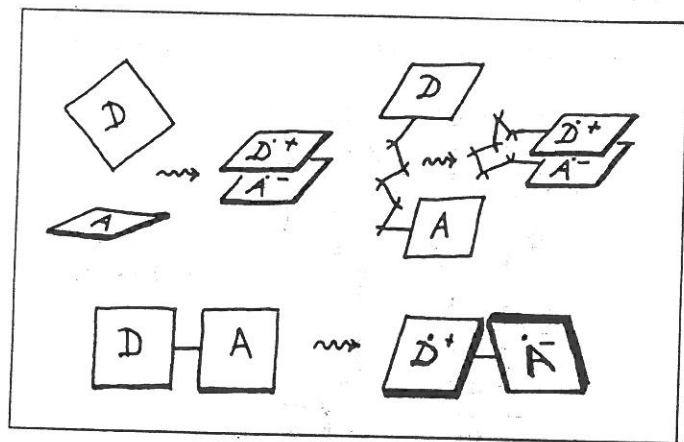
Rys. 11. Schematy orbitalne stanów podstawowego i pierwszego wzbudzonego, z zaznaczonym malejącym potencjałem jonizacji (IP) oraz wzrastającym powinowactwem elektronowym (EA)

Jeśli oddziałują ze sobą donator (D) i akceptor (A), z których jeden jest w stanie wzbudzonym, następuje przeniesienie elektronu (rys. 12).



Rys. 12. Schemat orbitalny fotoindukowanego przeniesienia elektronu (tworzenie polarnego ekscypleksu)

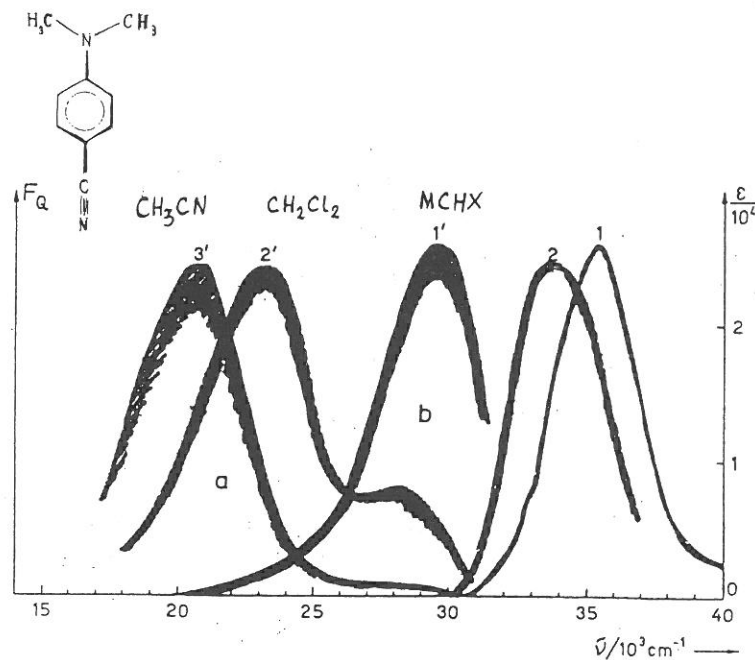
Przeniesienie elektronu prowadzi do silnych oddziaływań kulombowskich  $D^+ \dots A^-$  („efekt harpunowy”), następuje stabilizacja silnie polarnego ekscypleksu, mającego w układach aromatycznych najczęściej strukturę „sandwiczową” (rys. 13).



Rys. 13. Reakcje przeniesienia elektronu w stanie wzbudzonym: powstawanie międzycząsteczkowego sandwiczowego ekscypleksu (kompleksu wzbudzonego) lub - w giętkim układzie D\A\A - wewnątrzcząsteczkowego. W wypadku cząsteczek D-A (u dołu rysunku) przeniesienie elektronu wiąże się z wewnętrzną rotacją

Szczególnie ciekawy jest przypadek cząsteczek, które po wzbudzeniu nie mogą utworzyć struktury „sandwiczowej”. Są to układy D-A związane pojedynczym wiązaniem, płaskie, z możliwością obrotu wokół pojedynczego wiązania centralnego (jedyny stopień swobody), schematycznie przedstawione na rysunku 13. Przeniesieniu elektronu towarzyszy zmiana konformacji cząsteczki. Jeśli jest to obrót wokół wiązania centralnego, to tego rodzaju stan wzbudzony został nazwany stanem TICT („Twisted” Intramolecular Charge Transfer).

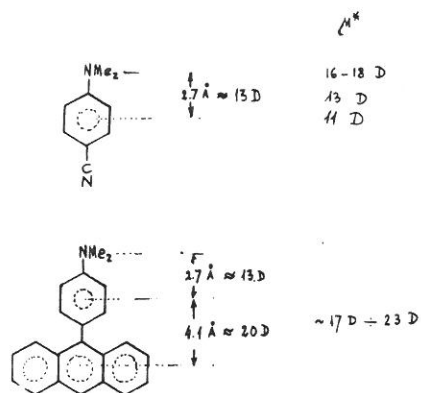
Skręcenie cząsteczki w stanie wzbudzonym do prostopadłości jest czynnikiem, który umożliwia pełne przeniesienie elektronu i jego lokalizację w określonej części cząsteczki (w A lub w D). Do układów wykazujących taki efekt należą: p-N,N-dimetyloamino-benzonitryl, DMABN, najlepiej zbadany (E. Lippert i in.; K. Rotkiewicz i in.), p-karbonyłowe pochodne N,N-dimetyloaniliny (J. Dobkowski), 4-dialkiloamino-piryminy (J. Herbich) czy benzanilidy (J. Heldt, M. Kasha). W widmach fluorescencji związków tego typu, bez żadnej reakcji z innymi partnerami, obserwuje się w roztworach niepolarnych jedno pasmo, podczas gdy w roztworach o średniej polarności – dwa pasma (rys. 14). Ze wzrostem polarności rozpuszczalnika obserwuje się zmniejszanie natężenia pasma wysoko energetycznego; jego kosztem wzrasta natężenie pasma o niższej energii, które silnie przesuwa się ku niższym energiom, co świadczy o dużym momencie dipolowym cząsteczki w stanie emitującym.



Rys. 14. Wpływ polarności rozpuszczalnika na fluorescencję DMABN: widma absorpcji (1,2) i fluorescencji (1',2',3'). MCHX – metylocykloheksan. Pasma b – pierwotne, wyżej energetyczne; pasmo a – wtórne (TICT). [z prac K. Rotkiewicz]

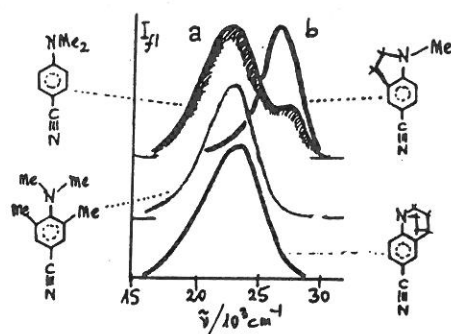
Płaszczyzny D i A ulegają względem siebie rotacji. Moment dipolowy powstającego stanu (TICT) jest przy tym bardzo duży (rys. 15).





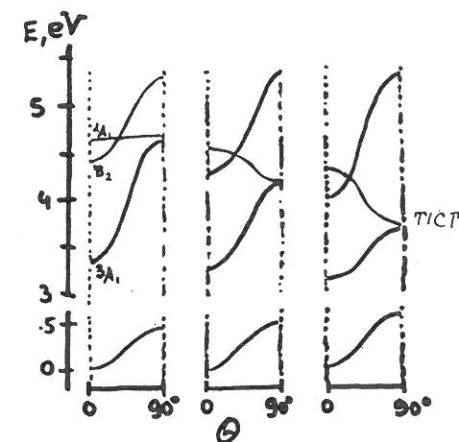
Rys. 15. Momenty dipolowe stanów TICT. Pełne przeniesienie jednego elektronu wolnej pary azotu aminowego do środka pierścienia odpowiada momentowi dipolowemu  $\mu^* \approx 13$  D. Z prawej: wartości doświadczalne wyznaczone różnymi metodami.

Skęcenie cząsteczki wokół pojedynczego, centralnego wiązania potwierdzają badania fluorescencji wielu układów modelowych, np. pochodnych nitryli (rys. 16).



Rys. 16. Widma fluorescencji DMABN i jego pochodnych, modelujących strukturę płaską (koplanarna) lub skęconą (ortogonalna). Widma mierzone w rozpuszczalniku o średniej polarności,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; zaznaczono pasma emisji a i b [z prac K. Rotkiewicz]

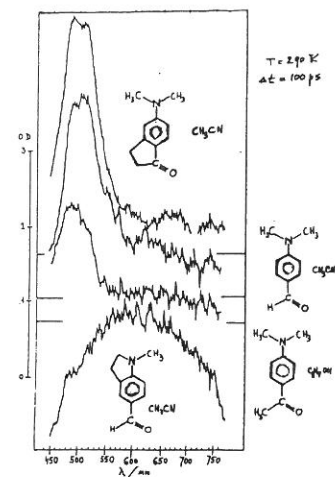
Dwa pasma w widmie fluorescencji występują wówczas, gdy w stanie podstawowym istnieje niezbyt niska (rzędu  $4000\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ ) bariera wewnętrznej rotacji. Cząsteczki z zablokowaną swobodą obrotu emitują tylko jedno pasmo fluorescencji, odpowiednik pasma wyżej energetycznego, podczas gdy w cząsteczce, w której obrót został wymuszony względami sterycznymi lub utworzona została struktura sztywna, skęcona, w widmie fluorescencji obserwujemy odpowiednik pasma niżej energetycznego. Taki efekt występuje dla różnych grup strukturalnych. Również liczne obliczenia metodami chemii kwantowej potwierdzają tę interpretację (rys. 17). W literaturze można dziś już znaleźć setki przykładów związków przechodzących po wzbudzeniu jakoby w stan TICT.



Rys. 17. Energie kilku stanów elektronowych cząsteczki DMABN jako funkcje kąta skęcenia  $\Theta$ . Od lewej: cząsteczka swobodna; w cykloheksanie; w acetonitrylu. Obliczenia przeprowadzono zmodyfikowaną metodą INDO (Lipiński, Chojnacki i in.) z uwzględnieniem oddziaływań z polarnym rozpuszczalnikiem

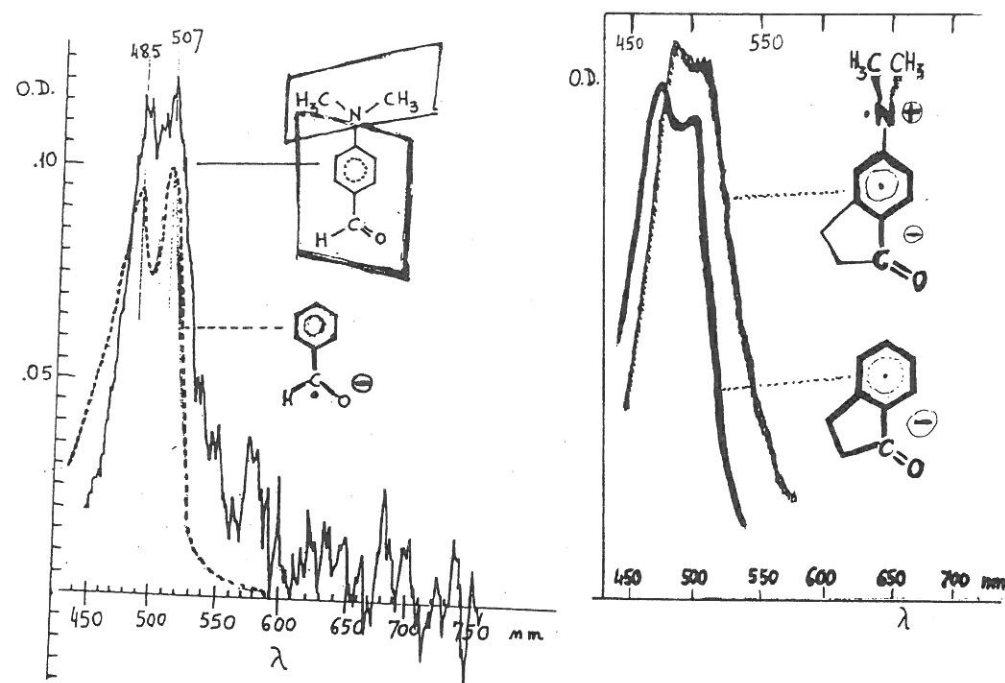
Dalszym potwierdzeniem struktury stanu TICT stały się badania spektroskopowe związków modelowych (rys. 18), prowadzone technikami pikosekundowymi.

Cząsteczka z zamkniętym pierścieniem pięciocłonowym, unieruchamiającą w płaszczyźnie grupę  $>\text{C}=\text{O}$ , wykazuje w widmie fluorescencji dwa pasma; około  $500\text{ nm}$  występuje pasmo charakterystyczne dla układów mających swobodę obrotu grupy aminowej. Natomiast blokada możliwości obrotu grupy aminowej przez włączenie jej do pierścienia pięciocłonowego prowadzi do pojawienia się wyłącznie pasma krótkofalowego. Jest to zgodne z wynikami badań widm absorpcji przejściowej modelowych układów TICT (rys. 18).



Rys. 18. Widma absorpcji przejściowej ( $S_0 \leftarrow S_1$ ), przy czasach opóźnień  $100\text{ ps}$ , czterech modeli strukturalnych, wykazujących bądź podwójną fluorescencję (trzy górne związki), bądź tylko jedno pasmo wysokoenergetycznej emisji (dolny związek, z unieruchomioną grupą aminową)

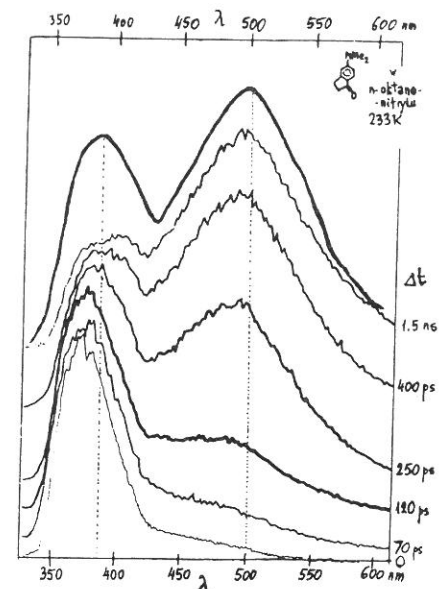
Szczególnie ważnym dowodem strukturalnym jest porównanie widm absorpcji przejściowej z widmami absorpcyjnymi aniono-rodników, otrzymanymi w zupełnie innych warunkach (rys. 19).



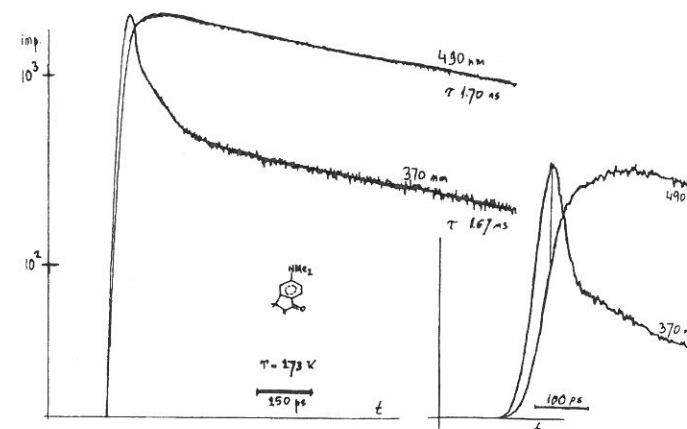
Rys. 19. Porównanie widm pikosekundowej absorpcji przejściowej dwuczłeczek typu D-A ( $\Delta t = 100$  ps) ze stacjonarnymi widmami absorpcji odpowiednich aniono-rodników  $A^-$ , mierzonymi w innym laboratorium, w innej temperaturze i w innym rozpuszczalniku [z prac J. Dobkowskiego]

Za absorpcję w zakresie widzialnym odpowiedzialne są tu tylko aromatyczne aniono-rodniki, bo kationo-rodniki typu  $NMe_3^+$  absorbują w zakresie UV, a więc poza zakresem pomiaru. Identyczność widm świadczy o tym, że jono-rodniki prawie nie oddziałują ze sobą elektronowo w stanie TICT, co jest możliwe tylko w wypadku konformacji ortogonalnej (w przybliżeniu).

Techniki pikosekundowe pozwalają śledzić zmiany w czasie, zachodzące po impulsie wzbudzającym (rys. 20). Początkowo obserwowane jest tylko jedno pasmo fluorescencji (70 ps, około 370 nm), drugie, z maksimum bliskim 500 nm, jest zauważalne po czasie 120 ps, zaś efekt końcowy (po 1.5 ns) jest taki, jak uzyskany w badaniach stacjonarnych. Badania kinetyki narastania fluorescencji (w pasmie wysokoenergetycznym) wykazały, że fluorescencja zanika dwuwykładniczo: początkowo szybko, następnie powoli ( $\lambda = 370$  nm,  $\tau = 1.67$  ns) (rys. 21).



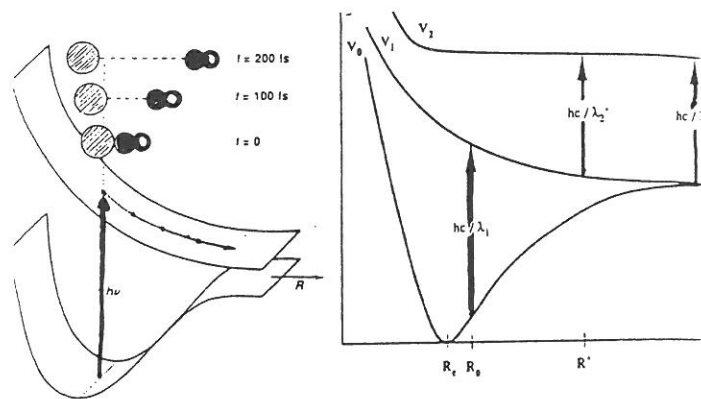
Rys. 20. Ewolucja widma fluorescencji w czasie. Najwyższe widmo – stacjonarne widmo absorpcji związku w tych samych warunkach



Rys. 21. Kinetyka „bimodalna” w reakcji w stanie wzbudzone: krzywe kinetyczne fluorescencji, metoda zliczenia skorelowanych w czasie pojedynczych fotoelektronów. Wkładka z prawej: liniowa skala zliczeń, widoczna relacja: substrat–produkt; główny rysunek: logarytmiczna skala zliczeń impulsów, w dłuższej skali czasu widoczne osiąganie stanu równowagi (równoległość zaników, ta sama wartość  $\tau$ )

Składowej szybkiej towarzyszy narastanie pasma fluorescencji niżej energetycznego, długofalowego, bardzo wolno zanikającego ( $\lambda = 490$  nm,  $\tau = 1.7$  ns). Obserwacja zjawiska w dłuższej skali czasu prowadzi do wniosku, że układ osiąga równowagę między stanem wyżej i niżej energetycznym.

Stosowanie technik pikosekundowych i femtosekundowych umożliwia badanie coraz szybszych procesów. Można już dziś obserwować przebieg w czasie najbardziej elementarnych stadiów reakcji chemicznych. Badaniami tego typu zajmuje się m.in. A. Zewail. Zastosował on technikę laserowych impulsów femtosekundowych m.in. do badania reakcji fotodysocjacji cząsteczki jodocyjanu (rys. 22).



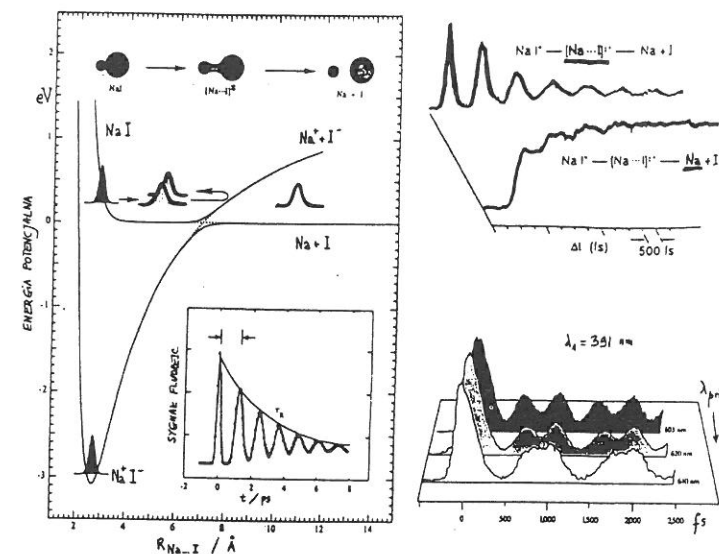
Rys. 22. Dysocjacja  $\text{ICN}^* \rightarrow \text{I} + \text{CN}$  śledzona w czasie realnym: w miarę wzrostu odległości I...CN linia absorpcyjna atomu I pojawia się przy różnych długościach fal ( $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ ).  $\lambda_1$  – impuls wzbudzający;  $\lambda_2$  – przestrajany widmowo impuls próbkujący [z prac A. Zewaila i in.]

Innym interesującym przykładem jest pomiar fotodysocjacji gazowej cząsteczki NaI (rys. 23). Analizując krzywe energii potencjalnej reakcji dysocjacji, możemy obserwować przecięcie się dwóch krzywych: NaI (kowalentnej) oraz  $\text{Na}^+ + \text{I}^-$  (jonowej). Słuszność modelu zjawiska, zaproponowanego około 1930 r. przez Landaua i Zenera, potwierdzonego w następnych dziesięcioleciach *nie wprost*, przez wnioskowanie z wyników badań kinetyki reakcji sumarycznych, została ostatecznie udokumentowana pracami Zewaila przez bezpośrednią obserwację *odbić i interferencji pakietu falowego* w obszarze przecięcia, oraz *gasnących oscylacji* pakietu wychodzącego.

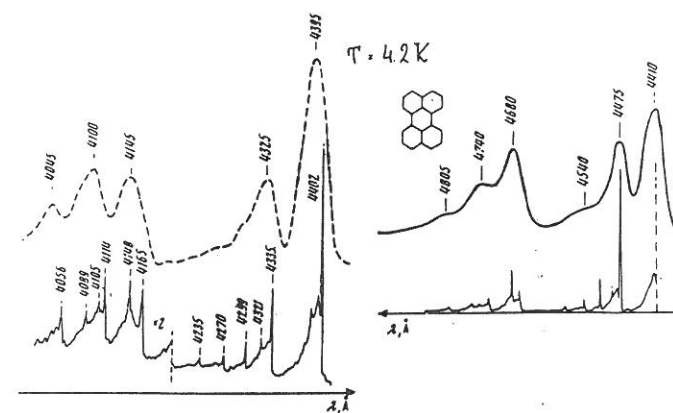
Pasjonującą dziedziną badań, niedawno rozkwitła, jest obserwacja poszczególnych, pojedynczych cząsteczek. Początki tych badań trzeba odnieść do lat 50., do otrzymania przez Szpolskiego w niskotemperaturowych matrycach węglowodorowych *kwaziliniowych* widm cząsteczek wieloatomowych, widm o niespotykanej uprzednio w roztworach, wspaniale rozdzielonej, bogatej strukturze wibronowej. W Polsce tego typu badania wprowadził uczeń Szpolskiego, Zdzisław Ruziewicz. Następnie R. I. Personow wzbudzając wąskopasmowo dokonywał selekcji centrów luminescujących i odkrył możliwość niezwykłego przejścia od widm szerokopasmowych, o szerokości połówkowej pasm rzędu kilkuset  $\text{cm}^{-1}$ , do bardzo wąskich, o szerokości połówkowej rzędu  $1 \text{ cm}^{-1}$  lub mniej (rys. 24).

Nawet w bardzo niskich temperaturach mamy do czynienia z poszerzeniem pasm ze względu na fakt, że różne cząsteczki mają wokół siebie różne mikrootoczenia. Cząsteczki

różnie usytuowane w sieci krystalicznej (np. w matrycy Szpolskiego), mając różne mikrootoczenia, emitują i absorbują nieco odmiennie od pozostałych. Stąd powstawanie „multipletów” w tej bogatej strukturze wibronowej.



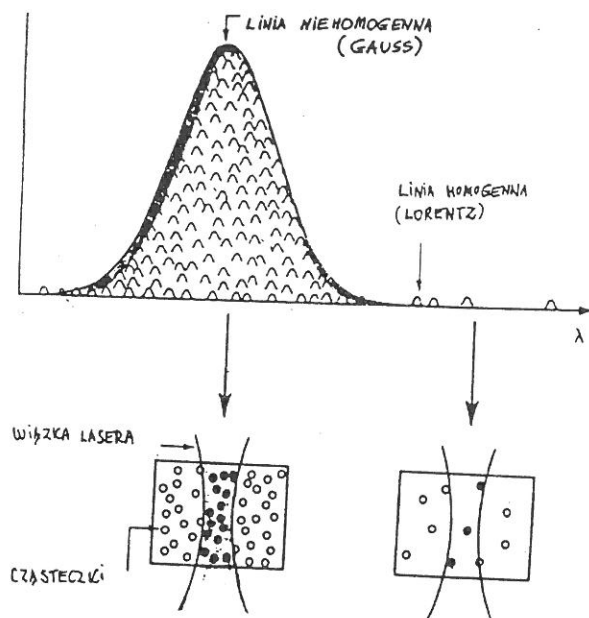
Rys. 23. Fotodysocjacja  $\text{NaI}^* \rightarrow \text{Na} + \text{I}$ , śledzona w czasie realnym. Z lewej: krzywe potencjalne; wkładka: oscylujący zanik sygnału fluorescencji przy stałej  $\lambda$ . Z prawej: oscylujący zanik absorpcji ( $\text{Na} \dots \text{I}^*$ ) i narastanie populacji atomów Na. Niżej: interferencja ruchu pakietu falowego odbijającego się od przecięcia krzywych w zakresie Landaua-Zenera [z prac A. Zewaila i in.]



Rys. 24. Z prac R. I. Personowa: fluorescencja perylenu w etanolu,  $T = 4.2$  K. Z lewej: widmo wzbudzenia, monitorowane przy  $\lambda \approx 447.2$  nm,  $\Delta\lambda > 2$  nm (górne widmo) i  $\Delta\lambda = 0.08$  nm (dolne); z prawej – widmo fluorescencji wzbudzone grupą linii Hg  $\lambda \approx 365$  nm (górne) i linią  $\lambda = 441.56$  nm lasera Cd (dolne widmo)



Rozważmy linię widmową, poszerzoną niejednorodnie, która jest przejawem zbioru zachowań cząsteczek w różnych mikrootoczeniach. Jeśli prowadzić pomiary substancji fluoryzującej domieszkowanej w bardzo małym stężeniu do monokryształu, w próbce o kształcie bardzo cienkiej blaszki, to – nawet przy użyciu bardzo wąskopasmowej i dobrze zogniskowanej wiązki promieniowania laserowego – wzbudzeniu ulega wiele cząsteczek (rys. 25).



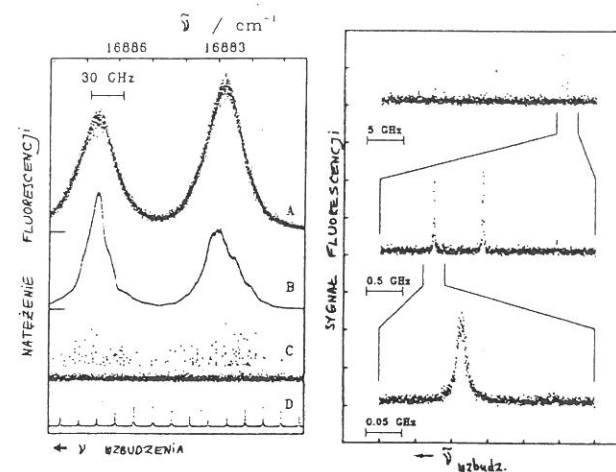
Rys. 25. Pomiar widma w centrum i na skrzydłach pasma

Jeśli wzbudzać będziemy cząsteczki w „skrzydle” pasma absorpcji, to ich liczba drastycznie się zmniejszy, ponieważ promieniowanie wzbudzające o takiej długości fali będą absorbować jedynie pojedyncze cząsteczki. Zmieni się też profil obserwowanej linii – od kształtu opisanego krzywą Gaussa (zbiór cząstek, statystyczny rozkład energii – linia „poszerzona niejednorodnie”) do opisanego krzywą Lorentza (linia „homogeniczna”, charakterystyczna dla pojedynczej cząsteczki). Najbardziej znany przykład to pentaceni w kryształach p-terfenylu (rys. 26).

Rozdzielanie widma prowadzi do uzyskania z pozornie chaotycznego obrazu wyraźnych przejść, które mają kształt linii Lorentza i są związane z emisją pochodzącą od pojedynczej cząsteczki.

Wild i współpracownicy prowadzą badania cząsteczek w stanach wzbudzonych, w wąskich zakresach widma. W obrębie jednego „pasma Szpolskiego”, w dotowanym pentaceniem monokryształach terfenylu, emituje np.  $10^4$  cząsteczek, a **każda z nich ma nieco inną energię**, ponieważ inaczej oddziałuje z otoczeniem!

Pojedyncze cząsteczki można nie tylko badać widmowo, ale również prowadząc obserwacje mikroskopowe. Polega to na rejestrowaniu widm emisji lub filmowaniu poszczególnych fluoryzujących cząsteczek w funkcji ich położenia w przestrzeni, w trzech wymiarach. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu specjalnego obiektynu immersyjnego do zanurzania w ciekłym helu, skonstruowanego przez Jana Jasnego.



Rys. 26. Dwie składowe przejścia 0-0 w widmie wzbudzenia fluorescencji pentaceni w monokryształach p-terfenylu. Z lewej: zmiany widma w zależności od liczby wzbudzanych cząsteczek: A – wycięta blaszka kryształu,  $c < 10^{-6}$  mol/mol; B – blaszka sublimowana; C – to samo, ale laser wzbudza tylko obszar ok.  $100 \mu\text{m}^3$ . Z prawej: wzrost widmowej zdolności rozdzielczej podczas obserwacji próbki C. Dolne – widmo pojedynczej cząsteczki [z prac Orrita i Bernarda]

W badaniach stanów wzbudzonych dochodzimy więc do granic możliwości poznania. Badając procesy przebiegające w czasach z zakresu femtosekund, zgodnie z zasadą nieoznaczoności, uzyskujemy coraz mniej informacji widmowej. Nie możemy posunąć się dalej w badaniach cząsteczek, gdy mówimy już o właściwościach pojedynczej cząsteczki. Dochodzimy do granic poznania, aczkolwiek można przypuszczać, że umysł ludzki potrafi i tutaj sięgnąć dalej, tam, gdzie – jak dziś jeszcze sądzimy – sięgnąć już nie można.

## Dyskusja

- Prof. A. Bielański: *Czy były prowadzone tego typu badania na wodrze?*
- Prof. Z.R. Grabowski: *O ile wiem – nie. Jednak nic nie stoi temu na przeszkodzie.*
- Prof. B. Baranowski: *Wodór nie jest wygodnym obiektem badań, ponieważ absorbuje bardzo wysoko.*
- Prof. A. Olszowski: *Jeśli w podanych przykładach mamy do czynienia z absorpcją pojedynczej cząsteczki, to maksimum takiej absorpcji powinno odpowiadać ilości cząsteczek o danej energii, maksimum powinno być kwantowane. Czy tak jest istotnie?*
- Z. R. G.: *Musimy uwzględnić trzeci wymiar – głębokość. Wzbudzenie jest prowadzone przy użyciu bardzo wąskiej geometrycznie i silnie zogniskowanej wiązki laserowej. Również obserwacja jest prowadzona w bardzo wąskim obszarze geometrycznym. W związku z tym natężenie sygnału emitowanego przez cząsteczkę będzie nieco zależało od jej miejsca (głębokość) w próbce. Dla każdej z cząsteczek, jeśli śledzimy w czasie tylko jedną z nich, otrzymujemy szereg impulsów o jednakowym natężeniu, tak długo, jak długo cząsteczka dezaktywuje się z fluorującego stanu singletowego tylko w drodze emisji do stanu podstawowego, który ponownie ulega wzbudzeniu itd. Jeśli nastąpi jednak przejście bezpromieniste ze stanu singletowego do stanu tripletoowego, to cząsteczka zostaje wygaszona na długi okres czasu życia stanu tripletowego. W związku z tym, jeśli obserwuje się średnią intensywność, to będzie ona różna dla różnych cząsteczek, ponieważ będą inne czasy przebywania w stanie nieaktywnym.*
- Prof. T. Luty: *Czy stany TICT obserwuje się w stanie stałym? Prowadziłoby to prawdopodobnie do fotoindukowanych zmian strukturalnych.*
- Z. R. G.: *Nie znam na razie takich przykładów. Natomiast znane są one w polimerach, ponieważ w obecności swobodnych objętości istnieją tam ograniczone możliwości wewnętrznej rotacji, np. grupy  $-NMe_2$ .*