



ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Φασματοσκοπία φθορισμού

ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΑΚΡΙΒΟΣ
Τμήμα Χημείας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

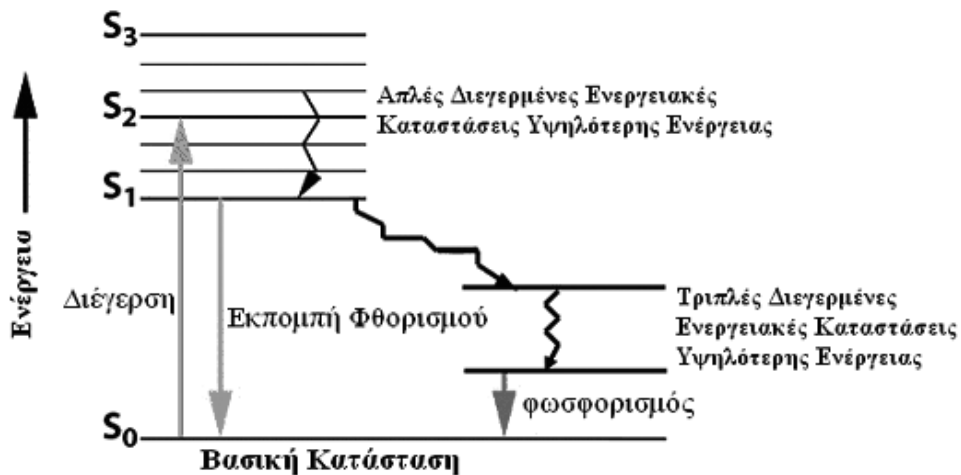


Φάσματα φθορισμού (και φωσφορισμού)

Η φασματοσκοπία φθορισμού εντάσσεται στις ηλεκτρονιακές φασματοσκοπίες καθώς και στις φασματοσκοπίες εκπομπής.

Πρόκειται για την διαδικασία εκπομπής ακτινοβολίας κατά την αποδιέγερση ενός ηλεκτρονίου που έχει βρεθεί σε μια διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση του συστήματος στο οποίο ανήκει.

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα όπου φαίνονται μερικές βασικές διαδικασίες διέγερσης και αποδιέγερσης ηλεκτρονίων, δίνεται στη συνέχεια.



Στο σχήμα αυτό έχει θεωρηθεί ότι το σύστημα αρχικά βρίσκεται σε βασική κατάσταση με πολλαπλότητα σπιν 1, που χαρακτηρίζεται ως απλή (S_0) και κατά συνέπεια οι πιθανές διεγερμένες καταστάσεις του είναι κυρίως απλές (singlet, S) και δευτερευόντως τριπλές (triplet, T).

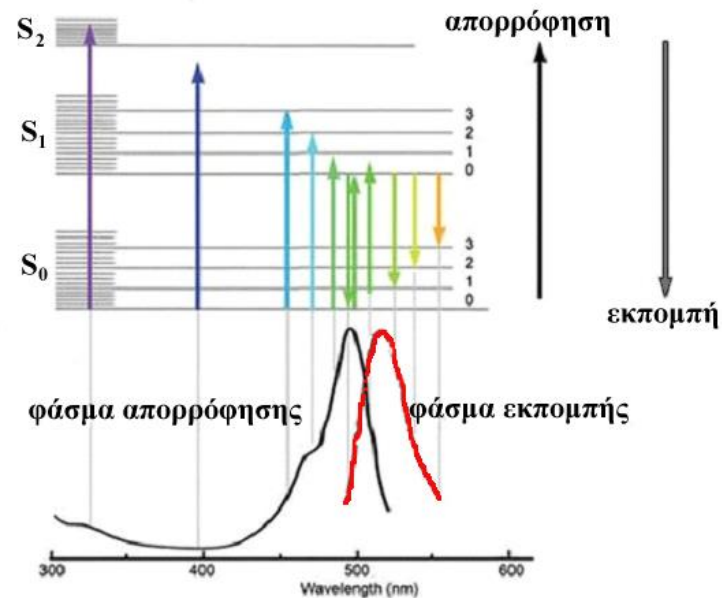
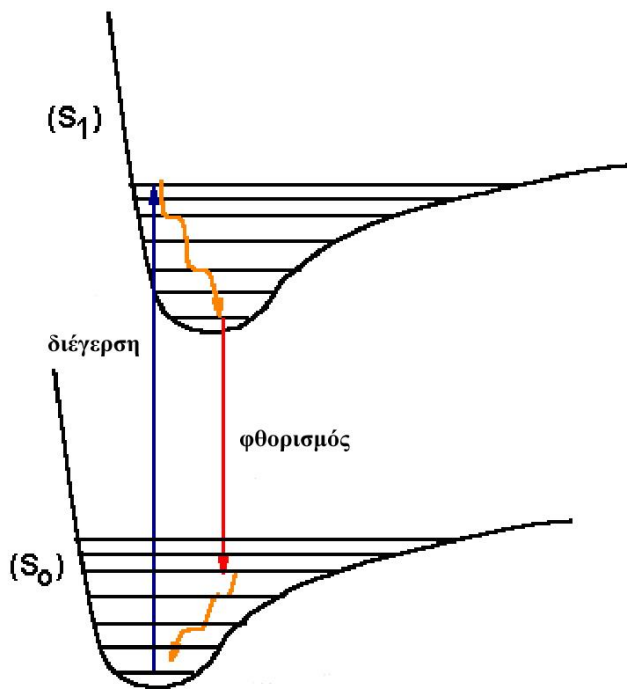
Είναι προφανής η διαφοροποίηση στο μήκος κύματος (αφού αναφερόμαστε σε ορατές ακτινοβολίες) της εκπεμπόμενης δέσμης φωτονίων, σε σχέση με την προσπίπτουσα. Η εκπομπή θα πραγματοποιηθεί σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Το προηγούμενο απλοποιημένο διάγραμμα αποτελεί μια εκδοχή του διαγράμματος Jablonski, όπου φαίνονται η βασική και οι χαμηλότερες διεγερμένες καταστάσεις με τις σχετικές πολλαπλότητές τους.

Στο διάγραμμα αυτό φαίνονται και μερικοί «δρόμοι» που μπορεί να ακολουθήσει το ηλεκτρόνιο.

Αρχικά, η διέγερση θεωρείται ότι είναι «αδιαβατική», δηλαδή πραγματοποιείται ταχύτατα, πριν το σύστημα προλάβει να μεταβάλλει οποιαδήποτε γεωμετρική του παράμετρο. Η αποδιέγερση του ηλεκτρονίου μεταξύ των διεγερμένων καταστάσεων, πραγματοποιείται με «μικρά» βήματα, κατά τα οποία πραγματοποιείται απώλεια μικρού μέρους της ενέργειάς του.

Αν η βασική και η διεγερμένη κατάσταση έχουν μικρή ενεργειακή διαφορά, τότε μπορεί το σύνολο της αποδιέγερσης να γίνει με θερμικό τρόπο, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας (radiationless).

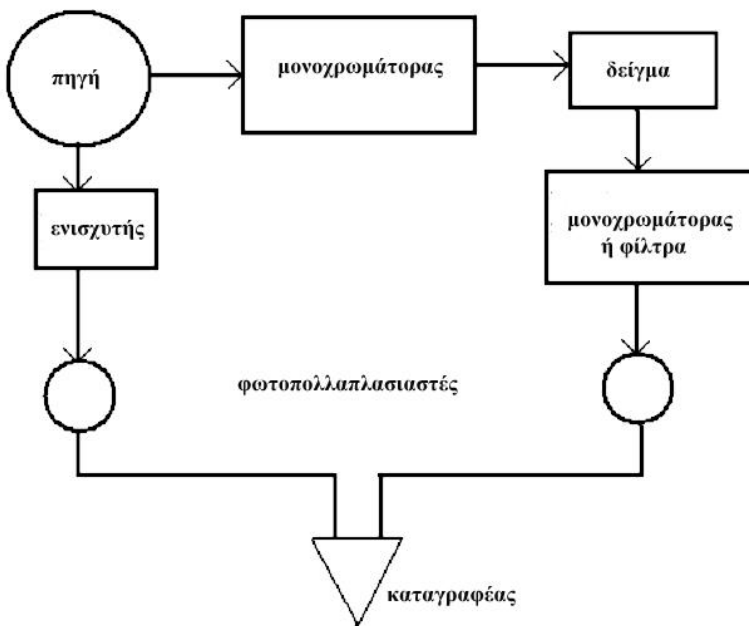
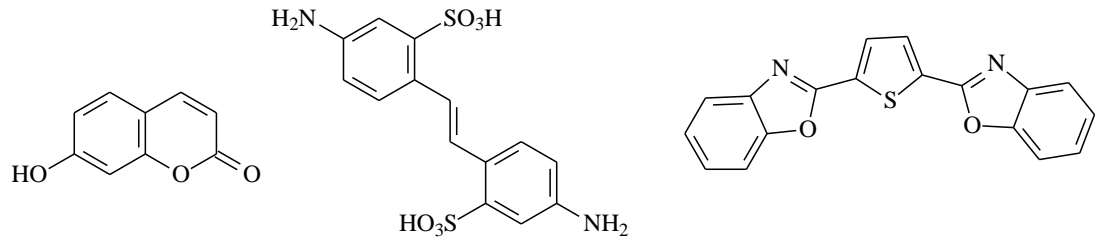


Εφαρμογές του φαινομένου του φθορισμού

Λεύκανση αντικειμένων, κυρίως υφάνσιμων υλών και ενδυμάτων (εκπομπή στο κυανό με την χρήση λαμπρυντών).

Λυχνίες φθορισμού (έντονη εκπομπή), στην ασφάλεια γενικότερα, όπως στα οδικά σήματα, στις συσκευασίες προϊόντων, τους αριθμούς κυκλοφορίας αυτοκινήτων και αριθμούς διαβατηρίων.

Σε βιολογικές εφαρμογές, με την μορφή επισημαντών (markers), όπως στην ανάλυση και τον προσδιορισμό του DNA, αλλά και σε «καθημερινές» επιστημονικές εφαρμογές για τον προσδιορισμό της περιοχής αλληλεπίδρασης ενός βιομορίου με κάποιο μέταλλο ή άλλο αντιδραστήριο.



Διαγραμματική παράσταση φθορισμομέτρου. Η προσπίπτουσα δέσμη βρίσκεται σε γωνία 90° ως προς την εκπεμπόμενη ώστε να μειωθεί η πιθανότητα παρεμβολής της στην καταγραφή.

Η μέτρηση του φθορισμού γίνεται συχνά έμμεσα.

Χρησιμοποιούνται «ενεργοποιητές», συνήθως μεταλλικά ιόντα, αλλά όχι πάντα. Για τον προσδιορισμό του Se χρησιμοποιείται ως ενεργοποιητής το διαμινοναφθαλίνιο. Πολλά άλλα οργανικά μόρια έχουν χρησιμοποιηθεί για παρόμοιες διαδικασίες, κυρίως φλαβονοειδή, βενζοϊνη, ροδαμίνες, η 8-υδροξυκινολίνη, β-δικετότες και αμινοναφθαλίνια.

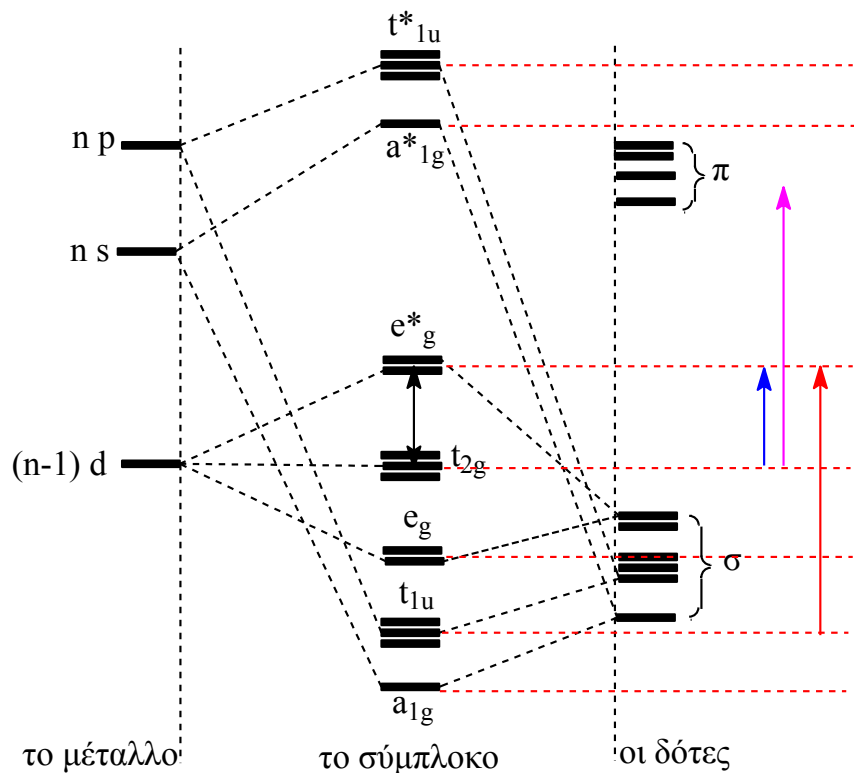
Ακόμη και στον αρχικό φθορίτη, το παρατηρηθέν φαινόμενο οφείλεται σε μια μικρή πρόσμιξη Eu^{2+} .

Το υλικό που προκαλεί τον φθορισμό, δίνει πληροφορίες για τα άλλα στοιχεία στο περιβάλλον του, δηλαδή λειτουργεί ως «ετικέτα». Για παράδειγμα, το Eu^{3+} δίνει χαρακτηριστικό φθορισμό όταν εγκλειστεί τόσο σε NaLuO_2 (595 nm) όσο και σε NaGdO_2 (611 nm).

Επιπλέον, ένα χαρακτηριστικό των μετρήσεων φθορισμού είναι η διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης. Αυτό σχετίζεται με το πόσο «κοντά» στην βασική κατάσταση βρίσκεται αυτή. Και πάλι το περιβάλλον παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της παραμέτρου αυτής. Για παράδειγμα, στην στερεά κατάσταση το ιόν του ουρανυλίου (UO_2^{2+}) δίνει φθορισμό με χαρακτηριστική διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης ίση με 1 ms. Αν η μέτρηση πραγματοποιηθεί σε διαλύματα 0,1 M H_3PO_4 , 0,1 M H_2SO_4 ή 0,1 M HClO_4 οι αντίστοιχες διάρκειες ζωής μετρούνται ως 187, 11 και 2 μs αντίστοιχα.

Τυπικά φωσφορίζοντα σώματα είναι τα θειούχα άλατα των Zn, Cd, Ca, Sr, τα πυριτικά άλατα των Zn και Ca και τα οξείδια των Y και Cd, για τα οποία ως «νοθεία» ή «ενεργοποίηση» χρησιμοποιούνται συνήθως μικροποσότητες από Cu, Tl, Ag, Mn και U.

Ο φθορισμός στα οργανομεταλλικά συστήματα, μπορεί να έχει διαφορετική προέλευση κάθε φορά. Για παράδειγμα, στις **ενώσεις των μετάλλων του τομέα P** με οργανικά μόρια-ξενιστές, ο φθορισμός γενικά προκύπτει από την μείωση της ενέργειας της διέγερσης $\pi-\pi^*$ σε σχέση με την αντίστοιχη $n-\pi^*$, καθώς το μεταλλικό ιόν αποτελεί μέρος του αρωματικού συστήματος που συνήθως χρησιμοποιείται. Αντίθετα, **τα στοιχεία του τομέα D (και F)** εμφανίζουν φθορισμό που προέρχεται από μετάπτωση τύπου **LMCT**, δηλαδή από την αποδιέγερση ενός ηλεκτρονίου εντοπισμένου σε τροχιακό του οργανικού μορίου, σε ένα d ή f τροχιακό του μεταλλικού ιόντος.



Τυπικό διάγραμμα μοριακών τροχιακών για ένα οκταεδρικό σύμπλοκο.

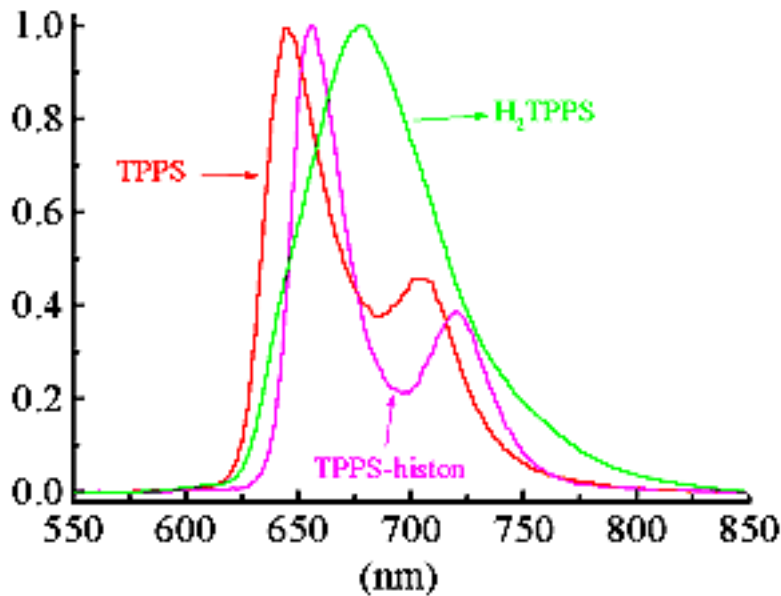
Δεν δίνονται αλληλεπιδράσεις με τα π τροχιακά των δοτών.

Συνήθως τα τροχιακά είναι κατειλημμένα μέχρι κάποιο σημείο στα d τροχιακά του μετάλλου. Οι πιο συνηθισμένες ηλεκτρονιακές διεγέρσεις είναι των τύπων που δίνονται δίπλα με τα βέλη και χαρακτηρίζονται ως:

Διεγέρσεις d-d

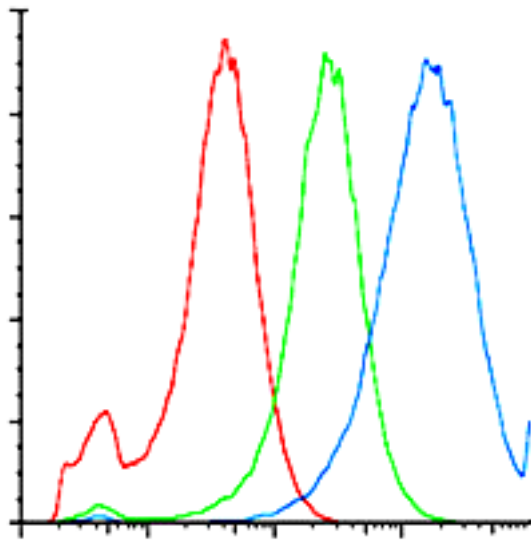
Διεγέρσεις μεταφοράς φορτίου από το μέταλλο στο ligand (Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT)

Διεγέρσεις μεταφοράς φορτίου από το ligand στο μέταλλο (Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT)



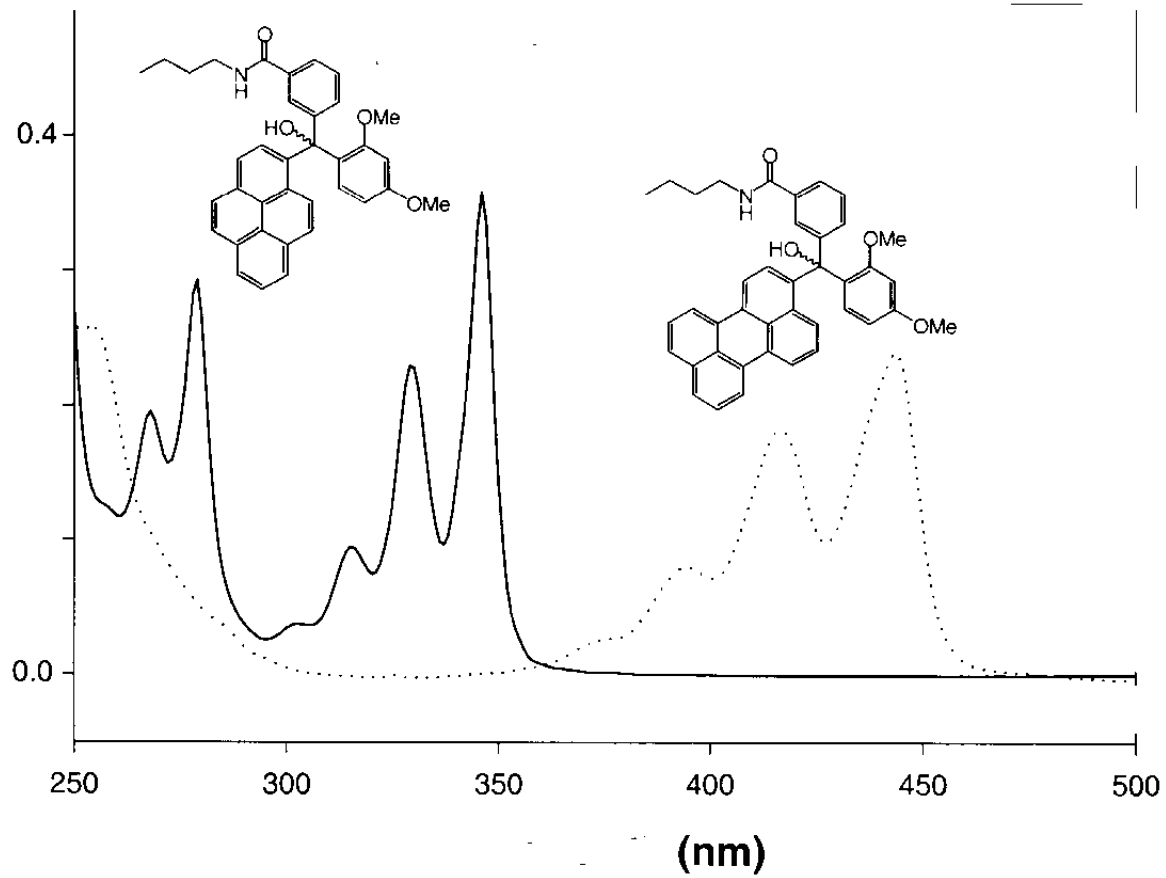
Φθορισμός που προκύπτει από το τετρα-ανιόν μιας πορφυρίνης (TPPS, 646 και 704 nm), το αντίστοιχο διπρωτονιωμένο διανιόν του (H₂TPPS) καθώς και του «συμπλόκου» της πορφυρίνης με ιστόνη (TPPS-histon, 656 και 722 nm).

Η ένταση του φθορισμού καθώς και τα μέγιστα που παρουσιάζει το σύστημα με την ιστόνη, μεταβάλλονται με το χρόνο, κάτι που αποδίδεται σε μια διαδικασία ολιγομερισμού της πορφυρίνης στην επιφάνεια της ιστόνης.

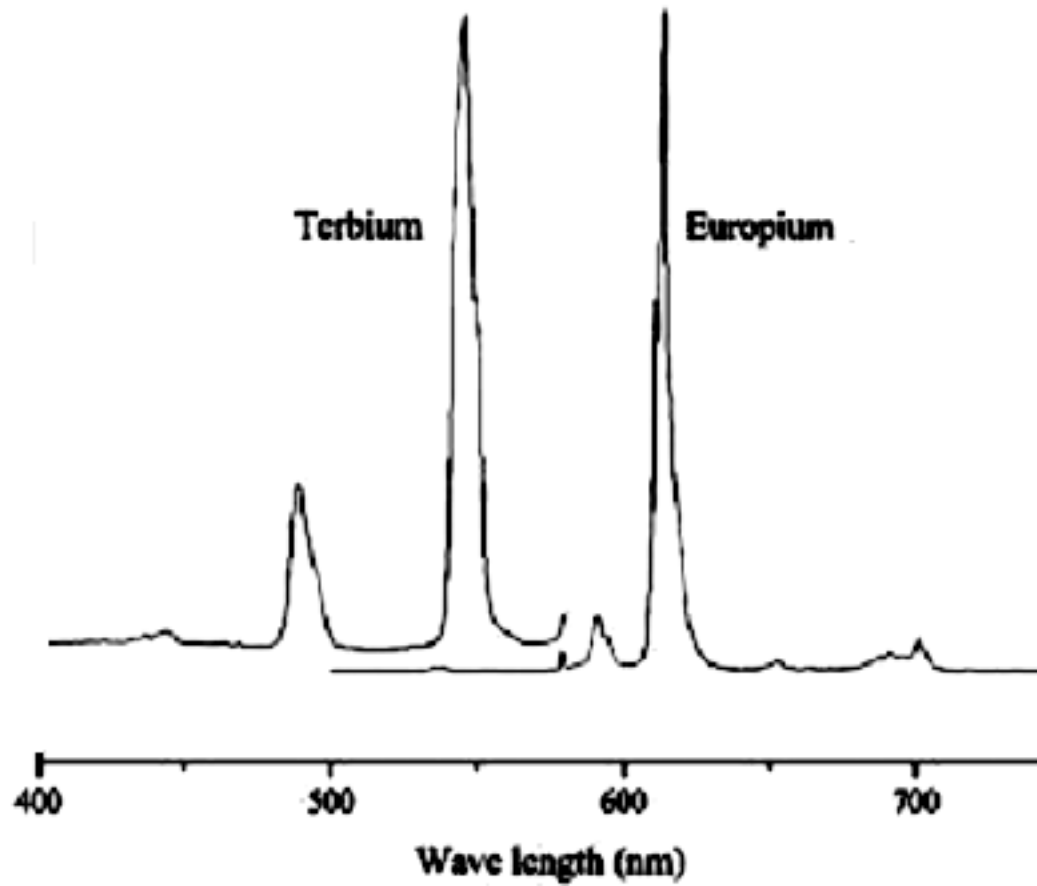


Φθορισμός από δείγματα καλλιιεργειών κυττάρων που δεν περιλαμβάνουν μια συγκεκριμένη διαδοχή βάσεων DNA (κόκκινη γραμμή), περιλαμβάνουν πλήρως την συγκεκριμένη διαδοχή (κυανή γραμμή) ή έχουν υποστεί διάφορων τύπων μεταλλάξεις (πράσινη γραμμή).

Οι μεταλλάξεις επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας τροποποιημένη DNA πολυμεράση.



Φθορισμός σε διάλυμα 10^{-6} M σε διχλωρομεθάνιο, δύο οργανικών μορίων με πολύ παραπλήσια δομή.



Φθορισμός που παράγεται από κατιόντα στοιχείων του τομέα F του περιοδικού πίνακα, όταν έχουν εγκλειστεί σε φιλμ πολυμεθυλο ακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA).



Τέλος ενότητας

Θεσσαλονίκη, <Ιανουάριος 2016>



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ