

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-Fyzikálna fakulta

BAKALÁRSKA PRÁCA



Nad'a Tesařová

Optické vlastnosti interkalovaných materiálov

Katedra chemickej fyziky a optiky

Vedúci bakalárskej práce: Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.
Študijný program: Fyzika

Pod'akovanie

Chcela by som sa pod'akovať vedúcemu bakalárskej práce, Prof. RNDr. Petrovi Malému, DrSc., za srdečnú pomoc pri vytváraní tejto práce.

Prehlasujem, že som svoju bakalársku prácu napísala samostatne, výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím so zapožičaním práce a s jej zverejňovaním.

V Prahe

Nad'a Tesařová

Obsah:

1	Ciele práce	4
2	Úvod do problematiky interkalátov	
2.1	História	5
2.2	Interkalácia organických, opticky aktívnych molekúl do vrstevnatých silikátov	5
3	Luminiscencia	
3.1	Definícia luminiscencie	7
3.2	Zákony premeny budiacej energie na energiu luminiscenčnú	7
3.3	Rozdelenie podľa kritérií a základný princíp luminiscencie	8
3.4	Luminiscencia molekúl	9
3.5.	Zákon zrkadlovej symetrie a Stokesov posun	10
4	Spektrálne prístroje	
4.1.	Optická spektroskopia	11
4.2.	Spektrometre a interferometre	11
4.3.	Optická ohybová mriežka	12
5	Meranie	
5.1.	Príprava vzoriek	15
5.2.	Popis experimentálneho usporiadania aparatúry	15
5.3.	Princíp CCD	16
5.4.	Parametre dôležité pre citlivé CCD detektory	17
5.5.	Výsledky merania	17
5.6.	Diskusia	18
5.7.	Záver	21
	Prehľad ďalších grafov nediskutovaných v texte	22
	Prehľad obrázkov	25
	Zoznam použitej literatúry	28

Názov práce: Optické vlastnosti interkalovaných materiálov
Autor: Nad'á Tesařová
Katedra: Katedra chemickej fyziky a optiky
Vedúci bakalárskej práce: Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.
e-mail vedúceho: Petr.Maly@mff.cuni.cz

Abstrakt: V predloženej práci študujeme optické vlastnosti nových, perspektívnych materiálov, akými sú organické farbivá zabudované do vrstevnatých anorganických látok, napríklad do ílov rozmanitých druhov. Tieto netradičné interkaláty (kompozity) majú zaujímavé lineárne i nelineárne optické vlastnosti. Hlavným cieľom práce bolo experimentálne štúdium fotoluminiscencie vybraných sád vzoriek ílov so zabudovanými organickými farbivami. Popritom je práca zameraná na oboznámenie sa s rôznymi optickými prvkami a ich použitím (hlavne optický spektroskop a optické filtre) ako aj prácou v optickom laboratóriu a príslušnými vyhodnocovacími programami. Jej súčasťou je aj rešeršná práca zameraná na luminiscenčné vlastnosti interkalátov. Táto práca je dielčou súčasťou výskumu nanomateriálov a hľadania nových supramolekulárnych štruktúr špecifických vlastností, ktoré by sa neskôr dali aplikovať vo fotonike a optoelektronike (kvantové spínače a lasery).

Kľúčové slová: Interkaláty (farbivá a íly)
Luminiscencia
Optická spektroskopia
Laser

Kapitola 1

Ciele práce

Cieľom bakalárskej práce je oboznámenie sa s princípom luminiscencie a výskum luminiscenčných spektier interkalovaných materiálov, nakoľko štúdium interakcie svetla s látkou prináša stále (rady) nových poznatkov o látkach (ale aj o svetle). Interkalácia je zabudovávanie atómov, (iontov) resp. molekuly host'a do vhodnej, najlepšie vrstevnatej štruktúry. Pretože interkaláciou môžeme cielene modifikovať fyzikálne a chemické vlastnosti hostiteľa, majú interkaláty široké uplatnenie v praxi počínajúc sorbentmi, katalyzátormi, chemické senzory, cez supravodiče, iontové vodiče, fotofunkčné jednotky až po liečivá a prekursorzy pre nanokompozity polymér – silikát. Luminiscenčné spektrá vypovedajú o interakcii medzi hosťom (molekulou farbiva) a hostiteľom. Obecným problémom je komplementarita hosť'a a (hostiteľ'a), ktorá určuje podmienky vzniku interkalátu, jeho štruktúru, stabilitu a vlastnosti. Faktory určujúce stabilitu sú jednak geometrické, ktoré udávajú nakoľko si priestorovo vyhovujú štruktúry hosť'a a hostiteľa, ďalej energetické (chemické), ktoré popisujú charakter a silu vzájomnej interakcie hosť – hostiteľ.

Okrem rešerše uvedených zdrojov je podstatnou náplňou práce analýza nameraných dát (spektier), ako aj možnosti ich využitia v praxi. Popritom je práca zameraná na oboznámenie sa s rôznymi optickými prvkami a ich použitím (hlavne optická ohybová mriežka a optické filtre) ako aj prácou v optickom laboratóriu a príslušnými vyhodnocovacími programami.

Kapitola 2

Úvod do problematiky interkalátov:

2.1. História

Pigmenty (prášková látka nerozpustná v danom pojive, používaná na farbenie) vložené do anorganickej štruktúry sú známe pre ľudstvo už stáročia, ako napríklad polodrahokam Lapis Lazuli, alebo modrý Mayan. Prvý zo spomínaných bol a stále je používaný na veľmi cenný a drahý pigment. Jeho použitie v starom Egypte je sporné, ale ako vzácny kameň je zachytený v mnohých umeleckých dielach.

Pôvod modrého zafarbenia bol objavený len nedávno. Hlavnou príčinou zafarbenia je pravdepodobne radikál S_3^- . Druhý zo spomínaných bol používaný prevažne na nástenné maľby a ostatné umelecké kreácie.

Dnes je najväčšia pozornosť kompozitov, farbivo – anorganická látka, venovaná hlavne ich optickým vlastnostiam. Pri absorpcii do anorganických látok dochádza u organických farbivách ku zmenám ich optických vlastností (napr. v optických spektrách). Fotofyzikálne vlastnosti látok sú ľahko detegované pomocou UV-vis spektroskopie (spektroskopia v ultrafialovej a viditeľnej spektrálnej oblasti). V interkalovaných kompozitných materiáloch, napríklad umožňuje „vnútorný náhľad“ do štruktúry (host'-host'), pokiaľ je na túto konformáciu v štruktúre (medzivrství) dostatok miesta. Pre transmisnú (absorpčnú) spektroskopiu je nevyhnutné, aby látka bola čiastočne transparentná (zrná ílu, tuhej látky) pre svetlo zo študovaného spektrálneho intervalu. Luminiscenčná spektroskopia je vhodná aj pre nepriepustné látky.

2.2 Interkalácia organických, opticky aktívnych molekúl do vrstevnatých silikátov

Interkalácia, tj. zabudovávanie opticky aktívnych molekúl do anorganických, vrstevnatých štruktúr sa javí ako jedna z dobrých ciest k vytváraniu fotofunkčných jednotiek. Táto myšlienka vznikla v osemdesiatych rokoch (viz článok Makoto Ogawa a Kazuyuki Kuroda z r.1995, kde sú hlavne popísané a objasnené chemické zloženia jednotlivých komponentov ako aj dôležitosť ich konfigurácie v interkaláte vzhľadom k luminiscencii [1]). Podstatným faktorom určujúcim kvalitu interkalátu je kombinácia hostiteľskej štruktúry (íl) a host'a (farbivo), ktorá sa rôzni v závislosti na aplikácii. V posledných rokoch bola vyskúšaná celá rada anorganických štruktúr ako hostiteľská, pre organických i anorganických hostí. Medzi týmito hostiteľskými štruktúrami majú významné postavenie vrstevnaté silikáty, ktoré sú vďaka svojmu zloženie dostatočne transparentné a ich interkalovanie je pomerne jednoduché. Najčastejšie používané sú tzv. smektity. Do tejto skupiny patrí aj mnou skúmané vzorky - montmorillonit. Silikátové častice je treba najskôr získať (z vrstevnatého silikátu) rozbitím vrstevnatej štruktúry, čo sa dosahuje interkaláciou alifatickými

amínmi. Pre túto technológiu je dôležitá optimalizácia dĺžky reťazcov a optimálna koncentrácia alifatických amínov pre dosiahnutie minimálnej exfoliačnej energie (tj. energie potrebnej na rozbitie vrstevnatej štruktúry silikátu) [5].

Spoločným rysom smektitov je štruktúra ich vrstiev, ktorá je tvorená vrstvou kyslíkových oktaédrov (v ktorých strede je kation horčíku, alebo hliníku podľa druhu smektitu). K tejto vrstve oktaédrov priliehajú z oboch strán dve vrstvy kyslíkových tetraédrov v ktorých strede je výhradne kremík. Vrstvy tetraédrov a oktaédrov zdieľajú kyslíkové atómy. Dva vrcholy oktaédrov obsahujú miesto kyslíkov OH skupiny. Tieto OH skupiny sedia uprostred pseudohexagonálnych dutín, ktoré vznikajú usporiadaním kremíkových tetraédrov vo vrstvách. Silikátová vrstva nesie vo svojej štruktúre záporný náboj vďaka substitúciám v oktaédroch a tetraédroch, ktorý je kompenzovaný medzivrstvovými kationmi, ktorými sú predovšetkým vápnik a sodík, event. iné prímеси, čo závisí od miesta ťažby prírodného smektitu. Okrem kationov alkalických kovov je medzi vrstvami ešte premenlivý obsah vody, ktorý silne závisí na vlhkosti prostredia (silne hydrofilný). Smektity sa klasifikujú podľa obsadení oktaédrov a polohy substitúcií (v oktaédroch resp. tetraédroch) na dioktaedrálné (montmorilonit), kde v oktaédroch je hliník (Al) a na trioktaedrálné (saponit), kde je v oktaédroch horčík (Mg).

Interkalácia do silikátov môže byť dvojakého typu:

1. Inotová výmena: kde sa pôvodné kationy silikátu nahradia kationami host'a.
2. Ión – dipólová interakcia: Interkalujú sa polárne organické molekuly priamo do medzivrstvia ílu a pôvodné kationy ostanú na svojich miestach.

Interkalácia smektitov, na rozdiel od iných silikátov je pomerne jednoduchá a preto patria medzi najpoužívanejšie v tejto oblasti. Pre ukotvenie molekúl host'a v medzivrství je dôležité rozloženie náboja na vrstvách povrchových kyslíkov. Práve toto rozloženie je pri smektitoch značne homogénne, až na občasné fluktuácie - preto sa ani host' nemôže ukotviť pravidelne na silikátovú vrstvu, a tak interkalované štruktúry sú neusporiadané a vrstvenie hostiteľských štruktúr nie je pravidelné.

Neusporiadanosť týchto interkalovaných štruktúr má nasledovné dôsledky:

1. Štruktúry sa nedajú určiť z difrakčných dát. Jediný parameter, ktorý môžeme touto metódou získať je medzivrstvová vzdialenosť, preto sa pri určovaní štruktúr kombinuje počítačová simulácia s RTG difrakciou a informáciami z IR spektroskopie.
2. Nepravidelné ukotvenie je nepriaznivé z hľadiska kontroly konformácie a polôh molekúl host'a a aj ich optickej aktivity.

Kapitola 3

Luminiscencia:

3.1. Definícia luminiscencie

Najvýstižnejšiu definíciu luminiscencie podal S.I.Vavilov, podľa ktorého je to prebytok svetelného, nad tepelným žiarením telesa v tom prípade, ak má toto prebytočné žiarenie konečnú dobu trvania (tj. doznieva po vypnutí excitačného zdroja). Určenie luminiscencie podľa doby trvania nie je iba metodickým prvkom, ale hlboko súvisí s podstatou veci. Nakoľko žiarenie môžeme obecné charakterizovať piatimi vlastnosťami – intenzita, spektrálny priebeh, polarizácia, koherenčné vlastnosti a dĺžka dohasínania – odlišuje luminiscenciu od ostatných typov nerovnovážneho žiarenia len posledný príznak. Pri luminiscencii, absorpcia a emisia sú oddelené prechodnými stavmi (labilné a metastabilné stavy atómov a molekúl, vnútorný fotoefekt a pod.) [2].

3.2. Zákony premeny budiacej energie na energiu luminiscenčnú

Zákony premeny budiacej energie na luminiscenčnú energiu sú vlastne jedinými univerzálnymi zákonmi luminiscenčných dejov platných pre všetky luminofory (látky, v ktorých dochádza k luminiscencii).

Zákon spektrálnej premeny budiaceho spektra bol prvýkrát sformulovaný Stokesom v podobe podmienky, že pri luminiscencii dochádza povinne k zväčšeniu vlnovej dĺžky:

$$\lambda_{lum} \geq \lambda_{bud}$$

Skokesov zákon, overený na mnohých pokusoch, však nebol univerzálny platný. Fyzikálny obsah tohto tvrdenia objavil Einstein na základe najjednoduchších kvantových predstavách. Zmenšenie frekvencie svetla zrejme znamená, že pri luminiscencii sa vyžiari iba časť energie pohltenej luminoforom ($\nu_{lum} < \nu_{bud}$). Inými slovami formuloval, že pri každom elementárnom luminiscenčnom deji sa časť budiacej energie premení na vnútornú energiu luminiscenčného telesa. Porušenie Stokesovho zákona tak naznačuje možnosť opačného prenosu vnútornej (tepelnej) energie na energiu luminiscenčného žiarenia.

Súčasná formulácia zákona spektrálnej premeny svetla bola zhrnutá S.I.Vavilovom do podoby dvoch postulátov:

1. Energetický výťažok nemôže byť väčší než 1 ($\rho \leq 1$)
2. Pri $\nu_{bud} < \nu'$, tzv. antistokesovskom budení, kde ν' je stredná hodnota frekvencie v emisnom páse, musí energetický výťažok luminiscencie klesať s rastom rozdielu frekvencie $\nu' - \nu_{bud}$ a to tým rýchlejšie, čím je nižšia teplota telesa. (Tento postulát však neplatí v niektorých špeciálnych prípadoch ako je dvojfotónová excitácia).

Obečný dôkaz prvého postulátu urobil Vavilov (metódou ideálnych termodynamických cyklov). Dôkaz druhého postulátu urobil Landau a Adirovič (na základe princípov termodynamiky a kvantovej optiky) [2].

3.3. Rozdelenie podľa kritérií a základný princíp luminiscencie

Obecne môžeme luminiscenčné deje deliť podľa celého radu kritérií, ale význačné postavenie majú hlavne tri nasledovné:

1. Podľa doby zhášania
2. Podľa spôsobu budenia
3. Podľa chemického zloženia luminoforu

Delenie luminiscenčných dejov podľa doby dohasínania luminiscencie po skončení budenia je historicky najstaršie a úzko sa viaže na začiatky rozvoja celého oboru. Uvažujme systém, ktorý je zo základného stavu z prevedený do excitovaného e (napr. absorpciou svetla). Návrat systému na základnú hladinu sa uskutoční pri súčasnom vyžiarení svetla (viz. obr. č.1). Táto emisia nastane po čase τ po excitácii, kde τ je stredná doba života systému v excitovanom stave ($\tau \approx 10^{-8}$ s pri dovolených dipólových emisiách a $\tau \approx 10^{-5}$ s napr. pri luminiforoch typu ZnS). Návratu celého systému z excitovanej hladiny na hladinu základnú, spontánne, sa nazýva fluorescencia (Obr. č.1 - zjednodušene). Obrázok č.2 popisuje komplikovanejší prechod s účasťou metastabilnej hladiny m (tzv. pasca) – fosforescenciu: systém, ktorý je najskôr vybudovaný na hladinu e , môže prejsť na metastabilnú m hladinu. Prechod $m \rightarrow z$ nemôže nastať a systém nemôže opustiť hladinu m , pokiaľ nezíska aktivačnú energiu E , ktorá ho prevedie opäť na hladinu e . Tým je teda emisia pri fosforescencii podstatne oneskorená vzhľadom k excitácii. Energia E je často nazývaná hĺbka pasce. (Pokiaľ je E získaná teplotnou aktiváciou, tak platí vzťah:

$$\frac{1}{\tau} = s \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

kde k je Boltzmanova konštanta, T je absolútna teplota, s je frekvenčný faktor, τ je stredná doba života.

Ak zhrnieme predchádzajúce definície podľa J.F.Perrina, môžeme luminiscenciu rozdeliť na fluorescenciu, ak nastane emisia jedným, či viacerými spontánnymi prechodmi. Ak sa naopak emisia realizuje prechodom cez metastabilný stav pri dodaní potrebnej energie z okolia, hovoríme o fosforescencii. Tým teda svetelná emisia s dobou života rádu 10^{-8} sekundy po skončení excitácie je nepochybne fluorescencia, kdežto emisia s dobou trvania, po skončení budenia, je rádovo sekundu, hodinu, či dni, je v praxi označovaná za fosforescenciu.

Podľa spôsobu budenia delíme luminiscenciu na:

- fotoluminiscenciu – vyvolanú absorpciou svetelného žiarenia (najčastejšie UV)
- katodoluminiscenciu – luminiscencia vyvolaná urýchlenými elektrónmi, (obecne však aj žiarením s vysokou energiou – RTG žiarenie, γ -žiarenie, ale aj časticami α , β , protónmi, fragmentmi štepenia) – rádioluminiscencia.
- elektroluminiscencia – vyvolaná vonkajším elektrickým poľom

- triboluminiscencia – kedy dochádza k emisii u látky vystavenej mechanickým účinkom (trenie apod.)
- thermoluminiscencia – vyvolaná zahrievaním predom krátko excitovaného luminoforu
- chemiluminiscencia – pri ktorej emisia svetelného žiarenia sprevádza chemickú reakciu (najčastejšie oxidačné reakcie)
- bioluminiscencia – keď emisia svetla prebieha v živom organizme (svätotajanske mušky)
- sonoluminiscencia – ak k emisii svetla dochádza v plyvome ultrazvukového poľa

Zvláštnym prípadom je stimulovaná emisia žiarenia, ktorá sa uplatňuje hlavne pri laseroch. Aj keď je bezprostredne viazaná na luminiscenčné vlastnosti látok, je obtiažne ju jednoznačne klasifikovať - či sa jedná o luminiscenciu, alebo nie. K stimulovanej emisii žiarenia dochádza pri rôznych spôsoboch budenia luminiscencie (fotoluminiscencia, katodoluminiscencia, chemiluminiscencia apod.)

Podľa chemického zloženia delíme luminofory na:

- anorganické luminofory
 - kryštalické (silikáty, alkalické halogenidy, wolframy, apod.)
 - amorfné (sklá – vzácne zeminy)
- organické luminofory
 - kryštalické aj amorfné (cyklické deriváty, heterocyklické deriváty ako napríklad farbivá a biologicky účinné látky(chlorofyl)) [2].

3.4.Luminiscencia molekúl

Vnútoraná **zásoba** zložitej molekuly nie je daná iba stavom jej elektrónového obalu, ale tiež energiou vibračného pohybu jadier. Vibračná energia rastie s teplotou a pre stredne zložité molekuly (organické farbivá) dosahuje hodnoty okolo $418 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$. Frekvencia vibrácií molekulárneho skeletu ω_i sú 10-50 krát nižšie, než je frekvencia vo viditeľnom spektre a tak absorbné pásy, odpovedajúce prechodom medzi jednotlivými vibračnými hladinami, ležia v infračervenej oblasti spektra. Niektoré z týchto vibrácií môžeme skutočne merať v infračervenej oblasti.

Pri tepelnej rovnováhe za danej teploty T pripadá na každý stupeň voľnosti energia $\frac{1}{2} kT$, tj. $\frac{1}{2} RT$ na jeden mol, kde R je plynová konštanta ($R = kN_A = 8,31 \text{ J/K.mol}$). Pre izbovú teplotu táto energia činí asi $2510 \cdot 10^3 \text{ J/kmol}$. Táto energia spôsobuje, že vibrácie s malou frekvenciou sú vybudené do vysokých hladín, kde tvoria prakticky spojitý pás. Celková vibračná energia molekuly (E_v) je rovná súčtu energií všetkých jej oscilátorov. Z toho plynie, že sumárna energia sa tiež mení skokom z jednej vibračnej hladiny E_v na inú E_v .

V základnom elektrónovom stave E_e^o bude molekula mať tiež zásobu istej vibračnej energie E_v , spôsobenú tepelným pohybom. V dôsledku štatistického vyrovnania vibračnej energie rôznych typov vibrácií sa budú molekuly nachádzať pri danej teplote

T na akejsi strednej hladine vibračnej energie. Ak sa pri absorpcii fotónu $h\nu$ a prechode na vzbudenú elektrónovú hladinu E_e^* nezmení celková zásoba vibračnej energie molekuly, tak bude energia absorbovaného kvanta $h\nu$ presne rovná vzdialenosti medzi základným a vzbudeným elektrónovým stavom molekuly ($E_e^* - E_e^0$).

Treba si uvedomiť, že **vždy existuje silná interakcia** medzi elektrónovými a vibračnými stavmi molekuly, lebo sily, ktoré udržujú jadrá v rovnovážnych polohách, sú spôsobené hlavne elektrónmi. Preto pri absorpcii $h\nu$ a pri prechode medzi dvoma elektrónovými hladinami spravidla dochádza ku zmene vibračnej energie. Nech pri elektrónovej excitácii vzrastie vibračná energia o $\Delta E_v = E'_v - E''_v$ (viz. obr.č.3), teda došlo k absorpcii kvanta:

$h\nu_{abs} = h\nu_0 + \Delta E_v$, ktoré je rovné rozdielu elektrónových a vibračných hladín.

Nakoľko zložitá molekula má obrovskú zásobu vibračnej energie, ktorá je rozložená do veľkého počtu hladín, ktoré sú navyše vďaka vzájomnej interakcii takmer spojené, dostávame absorpčné spektrá týchto molekúl vo forme pásov. Len pri veľmi nízkych teplotách môžeme pozorovať pri absorpčných pásoch vibračnú štruktúru. Prebytok vibračnej energie ΔE_v , ktorý molekula získala pri absorpcii, sa stačí za veľmi krátku dobu života vzbudeného stavu ($\tau < 10^{-9}$ s) rozdeliť medzi množstvo najrôznejších vibrácií samotnej molekuly, alebo môže byť predaná okoliu. Tým sa molekula vracia veľmi rýchlo do rovnovážneho vibračného stavu E''_v .

Ak molekula fluoreskuje, potom (takmer vždy) dochádza k prechodu z rovnovážnej vibračnej hladiny vzbudeného stavu do vibračných hladín základného stavu [3].

3.5. Zákon zrkadlovej symetrie a Stokesov posun

Zákon zrkadlovej symetrie medzi absorpčným a fluorescenčným pásom bol zistený u veľkého množstva organických molekúl. Os symetrie oboch pásov pretína os energií práve v bode, ktoré odpovedá kvantu $h\nu_0$ (čisto elektrónovému prechodu $E_e^{exc} - E_e^0$). Fotóny $h\nu_{abs}$ a $h\nu_{fluor}$ sú rozložené v rovnakej vzdialenosti napravo aj naľavo od referenčnej $h\nu_0$. Táto vzdialenosť je presne prebytok energie ΔE_v , ktorý molekula získa pri absorpcii. Väčšina absorbujúcich a emitujúcich molekúl sa nachádza vo východnom stave na rovnovážnej vibračnej hladine E''_v , ktorá náleží tepelnej rovnováhe molekuly s okolím. Teda zo zrkadlovej symetrie vyplýva, že ako **absorpcie**, tak aj emisia nastávajú z rovnakej vibračnej hladiny základného a excitovaného stavu a majú rovnakú relatívnu pravdepodobnosť, ak dochádza k rovnakému prírastku vibračnej energie ΔE_v molekuly (tzn., že $\Delta E_v = E^{abs}_v \approx E^{fluor}_v$). Maximá emisných a absorpčných pásov zodpovedajú teda najpravdepodobnejšej hodnote prírastku vibračnej energie. Rozdielu v energiách medzi maximom **absorbčného**, či emisného pásu a hodnotou $h\nu_0$, nazývame Stokesov posun. Z obr.č.4 tiež vyplýva, že pre absorbované fotóny, ležiace naľavo od deliacej čiary $h\nu_0$ platí: $h\nu_a < h\nu_0$. Pre tieto frekvencie musí byť $\Delta E_v < 0$, a preto pri **absorbii** dochádza nie k prírastku, ale k úbytku vibračnej energie vzhľadom k počiatočnej hodnote E''_v . Analogická situácia platí aj pre emisiu fotónov, ležiacich napravo od $h\nu_0$. Pre ne rovnako platí $\Delta E_v < 0$. Emisii fotónu s frekvenciou vyššou ako $h\nu_0$ je umožnené tým, že súčasne klesá zásoba vibračnej energie molekuly [3].

Kapitola 4

Spektrálne prístroje:

4.1. Optická spektroskopia

Štúdium interakcie svetla s látkami sa v širšom zmysle nazýva optickou spektroskopiou. V užšom zmysle však optická spektroskopia znamená štúdium optických prechodov v látkach. Má zásadný význam pre získavanie informácií o štruktúre atómov, molekúl, pevných látok i biologických systémov. Pre presné merania energetických hladín je nevyhnutné merať presne vlnové dĺžky, resp. frekvencie, konkrétnych spektrálnych prechodov. (Môže sa napr. merať pre ktoré vlnové dĺžky je svetlo v látke absorbované (absorbčná spektroskopia), alebo aké svetlo vzniká pri spontánnej emisii (luminiscenčná spektroskopia)). K rozvoji metód optickej spektroskopie prispel významne technologický pokrok, v oblasti optických prvkov (dokonalejšie optické mriežky), detektorov (CCD), a najmä v oblasti zdrojov svetla (lasery). Tieto nové metódy dnes dovoľujú nielen študovať optické prechody s veľkou presnosťou ($\Delta\nu/\nu \approx 10^{-15}$), ale umožňujú aj meranie s vysokým časovým rozlíšením (10^{-15} s).

4.2. Spektrometre a interferometre

Dôležitú úlohu v spektroskopii hrajú prístroje, ktoré dovoľujú merať vlnovú dĺžku svetla. Súborne ich nazývame spektrálnymi prístrojmi. V nich sa využíva závislosti rozloženia intenzity v difrakčnom obraze na vlnovej dĺžke. Medzi nimi majú zásadné postavenie spektrometre a interferometre.

Spektrometrom sa rozumie prístroj, do ktorého dopadá svetlo vstupnou štrbinou a ktorý vytvára vo výstupnej rovine obraz vstupnej štrbiny, ktorého poloha je závislá na vlnovej dĺžke svetla. Táto závislosť obrazu na vlnovej dĺžke vzniká vďaka disperznému prvku, ktorý je vlastnou súčasťou spektrometru. Môže to byť optický hranol, alebo, v súčasnej dobe častejšie používaná, optická ohybová mriežka.

Pokiaľ sa do výstupnej roviny umiestni plošný detektor, ktorý zaznamenáva rozloženie intenzity svetla v závislosti na polohe (teda na vlnovej dĺžke), tj. spektrum svetla, nazýva sa prístroj spektrografom. (O monochromátore sa hovorí, keď sa do výstupnej roviny umiestni štrbina, ktorá prepúšťa svetlo určitého úzkeho intervalu vlnových dĺžok).

Každý spektrometer je charakterizovaný svojimi parametrami, ku ktorým patrí hlavne svetelnosť, spektrálna priepustnosť a spektrálne rozlíšenie. Mriežkové spektrometre môžu pracovať v celom spektrálnom rozsahu od vákuovej ultravioletovej až po ďalekú infračervenú oblasť. Optické prvky spektrometru, najmä mriežky, bývajú optimalizované pre určitú spektrálnu oblasť, pre ktorú by sa mal prístroj používať. Spektrálne rozlíšenie je definované:

$$R = \left| \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \right|, \quad (2)$$

kde $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ je najmenší rozdiel vlnových dĺžok, ktoré náležia maximu dvoch blízkyh spektrálnych čiar, ktoré je možné daným prístrojom od seba rozlíšiť. Spektrálne rozlíšenie je spektrometru je obmedzené okrem iného tým, že disperzný prvok (mriežka) odkláňa svetlo rôznych vlnových dĺžok rôznymi smermi. Vlnovým dĺžkam λ a $\Delta\lambda$ preto náležia uhly θ a $\Delta\theta$, pod ktorými rovnobežné zväzky vychádzajú. Ich uhlová odchýlka je preto definovaná:

$$\Delta\theta = \frac{d\theta}{d\lambda} \Delta\lambda. \quad (3)$$

Veličina $d\theta/d\lambda$ sa nazýva uhlová disperzia. Vo výstupnej rovine vznikajú po odraze na zrkadle, s ohniskovou vzdialenosťou f_2 , dva obrazy vstupnej štrbiny, ktorých lineárna vzdialenosť je Δx_2 :

$$\Delta x_2 = f_2 \Delta\theta. \quad (4)$$

Aby však bolo možné tieto dva obrazy od seba odlíšiť, musí byť Δx_2 väčšia, alebo rovná súčtu širok obrazov vstupnej štrbiny. Veľkosť obrazu vstupnej štrbiny je daná priečnym zväčšením (podielom f_2/f_1). Zdalo by sa, že zmenšovaním šírky vstupnej štrbiny a zväčšovaním ohniskovej vzdialenosti f_2 je možné ľubovoľne zvyšovať rozlíšenie. To je v skutočnosti, ako aj u iných zobrazovacích prístrojov, obmedzené difrakciou svetla.

Rozlíšiteľnosť dvoch spektrálnych čiar závisí na ich (reálnom) tvare i na pomere ich intenzít. Pre častý prípad, kedy sú zobrazované profily spektrálnych čiar dané difrakciou, sa používa tzv. Rayleighovo kritérium, podľa ktorého je možné dve, rovnako intenzívne čiary od seba rozlíšiť, keď sa maximum jednej z nich kryje s difrakčným minimom druhej čiary. Spektrálne rozlíšenie, ktoré zodpovedá tejto podmienke:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \approx d \frac{d\theta}{d\lambda}. \quad (5)$$

Kde d je apertúra, ktorá obmedzuje rovnobežný zväzok. Apertúra nie je tvorená vstupnou štrbinou, ale je daná veľkosťou mriežky (alebo optického hranolu a má z pravidla pravouhlý tvar). Tento vzťah je platný teda aj pre mriežkové, aj pre hranolové spektrálne prístroje. Rozlíšenie je určené rozmerom obmedzujúcej apertúry a uhlovou disperziou použitého disperzného prvku. Závislosť na d je zrejmá, pretože šírka obrazu apertúry vo výstupnej ohniskovej rovine je jej priamo úmerná a nie je možné od seba odlíšiť dva obrazy, ktoré sa prekrývajú. Pre malé vstupné štrbiny dochádza k difrakcii vstupujúceho svetla i na apertúre tvorenej touto štrbinou. To vedie k zníženiu celkového svetelného toku zachyteného vstupným zrkadlom, ale nemá vplyv na rozlíšenie. Často sa za prijateľnú považuje taká šírka štrbiny, kedy na vstupné zrkadlo dopadá celé hlavné maximum difrakčného obrazca.

Pre spektrálne merania s vysokým rozlíšením sa používajú interferometre. Významné postavenie medzi nimi má Fabry – Perotov interferometer, ktorý sa využíva nielen v spektroskopii, ale aj v laserovej fyzike [4].

4.3. Optická ohybová mriežka

Optická ohybová mriežka je optický prvok, komponent spektrálneho prístroja, ktorá je tvorená pravidelným radom rovnobežných štrbín. V prístroji vstupné zrkadlo zaisťuje, že na mriežku dopadá rovnobežný zväzok svetla a dochádza k Fraunhoferovej difrakcii. Mriežkovú rovnicu:

$$d(\sin \theta) = m\lambda . \quad (6)$$

ktorá bola získaná pre kolmý dopad svetla na mriežku (θ je uhol difrakcie), môžeme zobecniť pre ľubovoľný uhol dopadu. Pokiaľ svetlo dopadá pod uhlom ψ voči normále k rovine mriežky a k difrakcii dochádza naďalej pod uhlom θ voči normále, je dráhový rozdiel medzi dvoma lúčmi prechádzajúcimi susednými vrypami, vzdialenými o d (mriežková konštanta), rovný $d(\sin \psi - \sin \theta)$. Pokiaľ by boli difraktované i dopadajúce lúče na jednej strane normály, bolo by medzi nimi znamienko +. Preto je možné mriežkovú rovnicu písať v najobecnejšom prípade:

$$d(\sin \psi \pm \sin \theta_m) = m\lambda . \quad (7)$$

Kde m je celé číslo, ktoré určuje rád difrakcie. Z tejto mriežkovej rovnice môžeme vyjadriť uhlovú disperziu mriežky:

$$\frac{d\theta_m}{d\lambda} = \frac{m}{a \cos \theta_m} . \quad (8)$$

Na základe tohto vzťahu môžeme odvodiť rozlíšenie mriežkového spektrálneho prístroja:

$$R = \frac{l}{a} m = Nm . \quad (9)$$

Kde l je geometrická šírka mriežky a N je celkový počet štrbín na mriežke (resp. počet osvetlených štrbín). Rozlíšenie mriežky môže byť vysoké. Mriežky sa zpravidla charakterizujú počtom štrbín (vrypov) na milimeter. (Např. pre mriežku s 1200 vrypami/mm, ktorá má veľkosť $l=5\text{cm}$, dostávame v prvom ráde rozlíšenie $R=60\,000$).

Ďalším dôležitým parametrom optickej ohybovej mriežky pri jej použití v spektrálnych prístrojoch je voľný spektrálny interval F_S . Definuje sa ako interval vlnových dĺžok, ktorý sa v určitom ráde neprekrýva s inými vlnovými dĺžkami v inom ráde, teda priestorová poloha vo výstupnej rovine je jednoznačnou funkciou vlnovej dĺžky. Z mriežkovej rovnice plynie:

$$m\lambda_2 = (m+1)\lambda_1 . \quad (10)$$

Voľný interval vlnových dĺžok pre rád m je $F_S = \lambda_2 - \lambda_1$, z čoho dosadením plynie, že:

$$F_S = \frac{\lambda_1}{m} . \quad (11)$$

Vyššie rády teda vedú k vyššiemu rozlíšeniu, ale voľný interval je menší. Optická mriežka môže byť použitá pre meranie spektrálnych čiar so strednou vlnovou dĺžkou λ , pokiaľ ich šírka $\Delta\lambda$ spĺňa rovnosť:

$$\frac{\lambda}{nM} \leq \Delta\lambda \leq \frac{\lambda}{m} . \quad (12)$$

Dnes sa do spektrálnych prístrojov používajú mriežky vyrábané buď holograficky, alebo rytím do sklenenej podložky, či do kovového filmu napareného na sklenenú podložku. Ryje sa špeciálnym diamantovým hrotom na špeciálnych rycích strojoch, ktoré dovoľujú výrobu mriežok s hustotou niekoľko tisíc vrypov na milimeter a veľkosťou mriežky až niekoľko decimetrov. Tieto mriežky sú veľmi drahé, a preto sa používajú ako forma na výrobu replík.

Mriežky môžu byť vyrábané na priechod tak, že sú vrypy matné a rozptyľujú svetlo, alebo častejšie na odraz, kedy sú vrypy hladké a ich stena pôsobí ako odraná plôška. Vhodnou voľbou uhlu odrazovej plochy vrypu je možné zvýšiť svetelný signál v určitom difrakčnom ráde. Pokiaľ sú vrypy nastavené tak, že sa dopadajúce svetlo zrkadlovo odráža v smere difrakcie vlnovej dĺžke pre ktorú chceme mriežku optimalizovať, hovoríme o blazeovanej mriežke.

Blazeované mriežky sa v spektrometroch často umiestňujú tak, aby svetlo dopadalo kolmo na roviny vrypov a difraktovalo v smere odrazu (teda v smere dopadu). Mriežka tak pôsobí ako spektrálne citlivé zrkadlo. Tento typ sa potom nazýva Littrovým usporiadaním (v mriežkovej rovnici je $\psi = \theta_m$).

Z mriežkovej rovnice pre kolmý dopad svetla plynie, že bude možné pozorovať v nízkych difrakčných rádoch dobre spektrum, teda difrakčné uhly budú rozumne veľké ak $d \approx \lambda$. Počet vrypov na jednotku dĺžky je rovný d^{-1} , preto by mal byť pre viditeľné svetlo aspoň 100 (rádovo) [4].

Kapitola 5

Meranie:

5.1.Príprava vzoriek

Použité vzorky boli pripravené vo vysokoškolskom Ústave Chémie Materiálov (Vysoká Škola Báňská - Technická Univerzita Ostrava), pričom jednotlivé íly boli z rôznych oblastí sveta, a tým sa líšia svojou „kvalitou“ vzhľadom k ich vodomilnosti.

Samotná príprava vzoriek na meranie spočívala v precíznosti výroby preparátu. Ten bol umiestnený v gumenom (alebo papierovom) tesnení medzi dvoma kremennými sklami (tavené SiO_2). Keďže preparáty boli merané vo vertikálnej polohe, bolo treba zaizolovať okraje skiel (viz. obrázok č.6). Pri príprave bolo nevyhnutné pracovať so sklami tak, aby nedošlo k poškodeniu ich povrchu, ani k ich znečisteniu. Preto bola potreba sklá dokonale očistiť acetónom a vyleštiť jemným papierom na čistenie optiky tak, aby na vonkajšej, ani na vnútornej strane skla nezostali papierové vlákna, alebo iná nečistota, ktorá by mohla zdeformovať merané luminiscenčné spektrum. Celkovo som pripravila opísaným spôsobom 11 vzoriek. Kvôli možnej deformácii spektra vplyvom predného (krycieho) sklíčka, sme vyskúšali merať vzorky tak, že sme použili iba jedno sklíčko, na ktoré sme naniesli malé množstvo (kvapôčku) vody. Do kvapky sme nasypali pripravenú vzorku a nechali vodu úplne vypariť tak, aby však ílovitá zmes držala na podkladovom skle. Týmto experimentálnym spôsobom sme zmerali spektrá len dvoch vzoriek, pretože takto pripravené preparáty boli nestabilné a íly aj pri opatrnej manipulácii zo skla, vplyvom vlastnej tiaže, odpadávali.

5.2.Popis experimentálneho usporiadania aparatúry

Všetky vzorky boli merané pomocou aparatúry, ktorej usporiadanie je schematicky zobrazené na obrázku č.5 a fotograficky zachytené na obrázku č.7. Ako excitačný zdroj sme používali laser. Ako prvý sme použili hélium-kadmiový laser, vyžarujúci na dvoch vlnových dĺžkach: 325nm a 442nm. Emitované lúče prechádzali farebným filtrom, ktorý potlačoval vyššie frekvencie laseru – na vlnovú dĺžku 325nm sme použili farebný filter Shott 1728. Rovnobežný zväzok dopadal na zrkadlo, ktoré ho odklonilo na prvú spojku s ohniskovou vzdialenosťou 10cm (optická mohutnosť $D=10$). Takto fokusovaný zväzok dopadal na vertikálne ukotvenú vzorku, ktorá následne začala svietiť. Fluorescenčné svetlo dopadlo na druhú spojku (ohnisková vzdialenosť $f=10\text{cm}$, optická mohutnosť $D=10$), ktorá rovnobežný zväzok usmerňovala na farebný filter Shott 1765, ktorý úplne pohlcovoval laserové lúče a prešiel iba svetlo fotoluminiscencie. Tieto lúče boli následne fokusované treťou spojkou (ohnisková vzdialenosť $f=12,5\text{cm}$, optická mohutnosť $D=8$) a dopadali cez vstupnú štrbinu do spektrografu, ktorý prenášal signál do počítača. Používali sme štrbinu so šírkou $25\mu\text{m}$. Luminiscenčné spektrá sme skúmali za použitia dvoch detektorov – diódového (tvoreného radom asi 250 kremíkových diód) a CCD. Oba boli ovládateľné manuálne cez kompatibilný počítačový program. Kalibráciu spektrografu sme robili pomocou luminiscenčných čiar žiaroviek v miestnosti.



Pri meraní pomocou hélum – neónového laseru (He-Ne), ktorý svietil na vlnovej dĺžke $\lambda = 663\text{nm}$ (červená), sme používali farebný filter Shott 1654 (na potlačenie okolitých vlnových dĺžok laseru) a farebný filter Shott 1765 (na úplnú filtráciu laseru a prepustenie fotoluminiscencie).

5.3. Princíp CCD


Rozvojom polovodičovej techniky bolo umožnené vzniku CCD čipu. Skratka CCD v sebe skrýva slovné spojenie Charge – Coupled Device (voľne preložené ako nábojovo viazané zariadenie/prvky). Tieto fotocitlivé prístroje prevádzajú dopadajúce svetlo na elektrický náboj. Ten je potom meraný a prevádzaný do digitálnej podoby. Každý prístroj tohto typu je zložený z veľkého množstva samostatných, miniatúrnych buniek, ktoré zaznamenávajú svetlo samostatne.

Samotný CCD **čip** je kremíková doštička, bohato dotovaná na polovodič typu P. Na povrchu doštičky je naparená tenúčka vrstva SiO_2 , na ktorú sú, z druhej strany, priložené MOS kondenzátory (elektródy). Vrstva SiO_2 má izolačnú funkciu. Elektródy sú usporiadané do matice a svojim elektrickým poľom vytvárajú v substráte potenciálové jamy, či rozdeľujú základnú doštičku na jednotlivé obrazové elementy (pixely) štvorcového tvaru (prístroje, ktoré využívajú technológiu CCD: televízna technika – trojuholníkové pixely). Veľkosť pixlu je cca. $6 \times 6 \mu\text{m}$ (a viac) a v súčasnej dobe je možné vyrobiť čip o veľkosti 5000×5000 pixlov.

Detekcia dopadajúceho žiarenia sa deje na princípe fotoefektu. Fotóny zo zdroja žiarenia sú v **materiály** polovodiča pohltené a vytvárajú tu páry elektrón – diera, ktorým je v spätnej rekombinácii zabránené poľom elektród. Elektróny sa zhromažďujú v potenciálových jamách, vytvorených elektródami, a tým dochádza k postupnej kumulácii náboja v jednotlivých pixloch. Zložením pixlov do celku vzniká výsledný obraz. CCD je lineárnym detektorom v pomerne veľkom rozsahu, až zhruba $100\,000$ elektrónov na pixel. Po prekročení tohto limitu dôjde k pretečeniu náboja do susedných pixelov (potenciálova jama, tvorená elektródou je už zaplnená).

Po uplynutí expozičnej doby je treba údaje zo CCD matice „prečítať“, aby sme získali **výsledný dáta s ktorými** vieme **pracovať** a výsledný obraz. Postup čítania je taký, že balíčky nábojov z pixlov sa posúvajú riadok po riadku do najspodnejšieho riadku matice, ktorý je určený na „dešifrovanie“ obsahu balíčkov – veľkosti náboja (viz. názorný obrázok č.8). Posúvanie je spôsobené potenciálovým spádom medzi susednými elektródami. Takto sa postupne vytvorí digitálny obraz, kde je intenzita jednotlivých pixlov daná počtom nábojov v nich nahromadených. Môže sa stať, že pozorovaný objekt je príliš jasný, alebo expozičná doba príliš dlhá. Vtedy dochádza k uvoľneniu príliš veľa elektrónov, ktoré úplne zaplnia potenciálovú jamu pixlu. Môže potom nastať jav, ktorý sa nazýva blooming, kedy pri čítaní sa balíček elektrónov nestačí presunúť naraz, ale časť ostáva a presúva sa do vedľajších pixlov proti smeru čítania. Tento efekt sa vo výslednom obraze prejaví ako svetlá čiara.

Existujú dva druhy CCD detektoru, ktoré sa líšia tým, z ktorej strany na ne dopadá svetlo. Rozlišujeme tzv. frontside, pri ktorom fotóny dopadajú na kremíkovú doštičku. Tento typ má vysokú účinnosť (až 90%). **Prie** detekciu žiarenia kratších vlnových dĺžok musia byť čipy tenké (podstatne tenšie než pri backside – viz. ďalej). Druhým typom je tzv. backside – svetlo prechádza prednou stranou detektoru (na elektródy),

Základná doštička je pomerne hrubá (500 μ m), preto je v tomto prípade zvýšená citlivosť v oblasti vyšších vlnových dĺžok. Keďže musí fotón prejsť aj elektródou a izolačnou vrstvou, citlivosť detektoru sa znižuje (max. 50%), v oblasti $\lambda=400$ nm a menej je prakticky nulová, v červenej oblasti je však dostačujúca. 

5.4. Parametre dôležité pre citlivé CCD detektory

Okrem rozlíšenia snímača, ktoré je udané počtom pixlov, existujú aj iné parametre, ktoré ovplyvňujú výsledný obrazec. V tejto podkapitole sú uvedené najdôležitejšie z nich:

- účinnosť (EQ [%]): vyjadruje schopnosť zachytiť a využiť energiu dopadajúceho svetla
- temný prúd (dark current [počet elektrónov na pixel za sekundu – e/s/px]): udáva zmenu náboja v potenciálovej jame pixlu vplyvom úniku elektrónov. Reprezentuje náboj generovaný v jednotlivých pixloch i bez osvetlenia, čisto v dôsledku kvantových javov v polovodiči. Tento jav spôsobuje „nabíjanie“ pixlu nábojom, i keď naň nedopadá žiadne svetlo. Temný prúd je lineárne závislý na teplote a typicky sa zdvojnásobuje každých 6 až 7 °C, preto sa CCD detektory chladia (cca. -50°C, teplota by však nemala klesnúť pod -120°C, kedy môže dôjsť k poškodeniu prístroja). Chladenie je možné niekoľkými spôsobmi, napríklad tekutým dusíkom, suchým ľadom, alebo Peltierovým článkom.
- čítací šum (read noise [priemerný počet elektrónov – e RMS]): vyjadruje s akou presnosťou môžeme zmerať (prečítať) náboj z pixlu. Obvykle sa udáva v počte elektrónov, ktoré môžeme vďaka šumu rozlíšiť.

5.5. Výsledky merania

Celkovo sme zmerali fotoluminiscenčné spektrá jedenástich rozličných interkalátov (pracovné označenie:

- SW II (montmorillonit z Wyomingu s koncentráciou metylélovej modrej: 5.10⁻⁵mol/l),
- SW VI (montmorillonit z Wyomingu s koncentráciou metylénovej modrej: 5.10⁻³mol/l),
- MT II (montmorillonit z oblasti CHETO so zabudovanou metylénovou modrou s koncentráciou 5.10⁻⁵mol/l),
- MT VI (metylénová modrá zabudovaná do montmorillonitu z oblasti CHETO s koncentráciou 5.10⁻³mol/l),
- MT (čistý montmorillonit – silikát s menším nábojom vrstiev a nižšou polarizáciou náboja hostiteľa),
- MR 0125 (farbivo metylénová červen upravená vo vodnom roztoku),
- MB (farbivo metylénová modrá),
- VER MR (interkalát vermikulitu (niekoľkonásobne vyšší náboj – až štyrikrát podľa zloženia vrstvy oktaedrických kationov) a MR),

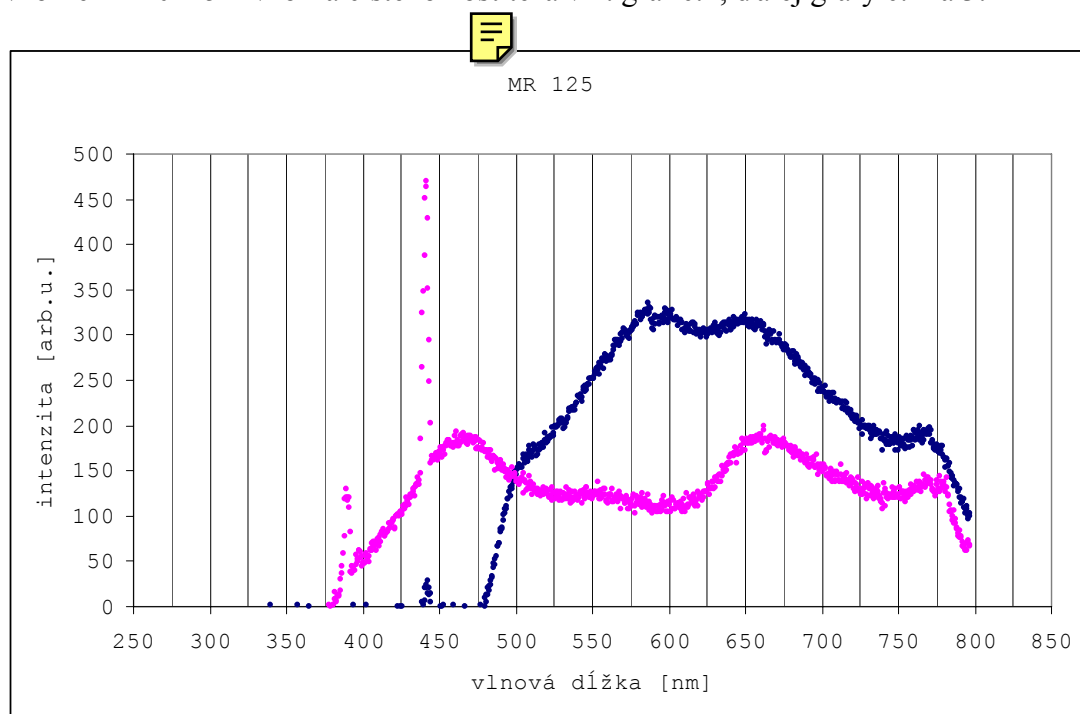
- MR+HCL (čisté farbivo metylénovej červene vysušovanej vo vodnom roztoku okyselenom HCl a ph),
- MR (farbivo metylénová červeň – $C_{15}H_{15}N_3O_2$),
- OCMA+MR (metylénová červeň pripravovaná iným spôsobom než ostatné vzorky zabudovaná do montmorillonitu).

Vzorky boli merané (excitované) po dobu 10 až 20 sekúnd, spravidla na troch rôznych miestach, aby sa tak eliminovali možné svietenia nečistôt, a mohli prípadne výsledné dáta spriemerovať. Výsledky sú spracované graficky, použitím programu *Microsoft Office Excel 2003* (viz. kap.6) a *Origin*, kde na osi x je vynesená vlnová dĺžka v nanometroch [nm] a na osi y intenzita luminiscencie v relatívnych jednotkách. Na niektorých miestach v grafoch vidno úzke píky, ktoré reprezentujú nepotlačené žiarenie z laseru ($\lambda=442\text{nm}$, $\lambda=325\text{nm}$).

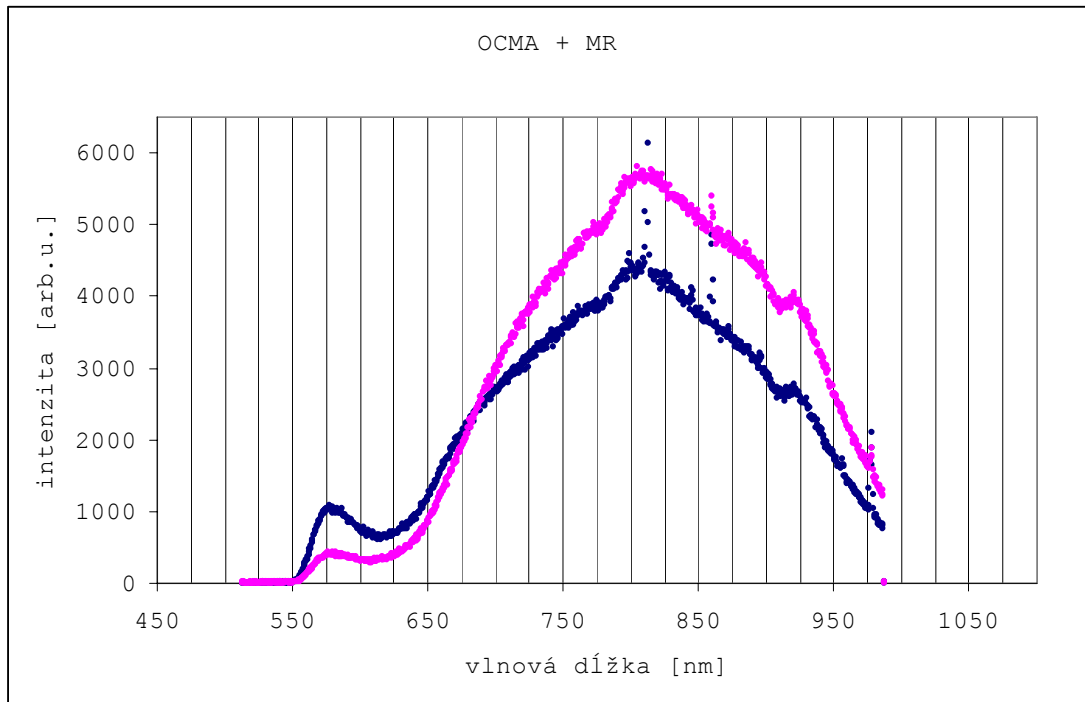
5.6.Diskusia

Zaujímavým dôsledkom interkalovania farbív do rôznych druhov vrstevnatých silikátov je, že pôvodné farbivá, ktoré pri rovnakých podmienkach experimentu vôbec neprejavovali fotoluminiscenčné vlastnosti, sa po zabudovaní do vrstevnatých štruktúr, vplyvom náboja vrstiev „rozsviecujú“ (napríklad metylénová modrá), čo naznačuje zvýšenie účinnosti luminiscencie po interkalácii (viz graf č.8).

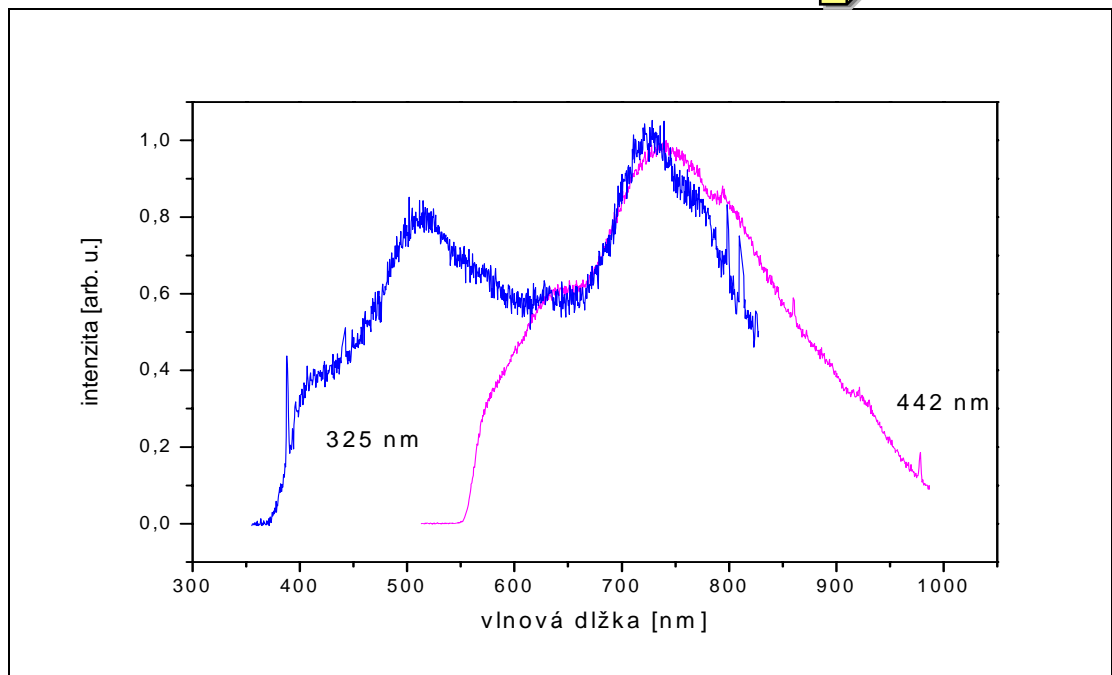
Luminiscenčné spektrá sa rôznili aj vplyvom excitačnej vlnovej dĺžky, ako to bolo pri vzorke MR 0125 – vzorka čistého hostiteľa viz. graf č.1, ďalej grafy č. 2 a 3:



Graf č.1: Luminiscenčné spektrum metylénovej červene excítovanej vlnovou dĺžkou 442nm (modré spektrum) a 325nm (ružové spektrum)

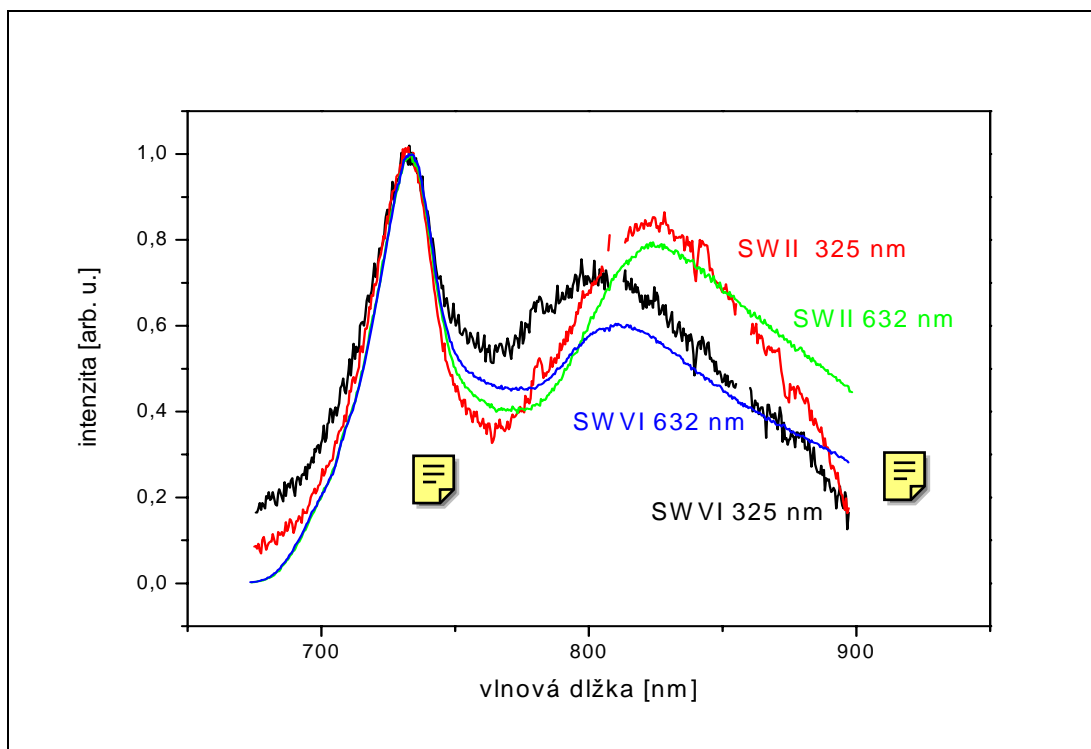


Graf č.2: Metylénová červeň pripravovaná špecifickým spôsobom, iným než ostatné vzorky, zabudovaná do montmorillonitu, excitovaná na dvoch rozdielnych vlnových dĺžkach. $\lambda=325\text{nm}$ (modré spektrum) a $\lambda=442\text{nm}$ (ružové spektrum)



Graf č.3: Luminiscenčné spektrum metylénovej červene vysušovanej v roztoku HCl, excitovaná na dvoch rozdielnych vlnových dĺžkach. $\lambda=325\text{nm}$ (modré spektrum) a $\lambda=442\text{nm}$ (ružové spektrum)

Nasledovný graf ukazuje, ako sa mení luminiscenčné spektrum vplyvom nielen vlnovej dĺžky, ktorou vzorky excitujeme, ale aj koncentráciou host'a v hostiteľskej štruktúre:



Graf č.4: Jednotlivými fabrabami sú oddelené fotoluminiscenčné spektrá metylénovej modrej zabudovanej do ílu z oblasti Wyomingu pri dvoch koncentráciách (viz začiatok podkapitoly) a excitačných vlnových dĺžkach $\lambda=325\text{nm}$ a $\lambda=632\text{nm}$

Možná nepravidelnosť ukotvenia molekúl host'a v hostiteľskej štruktúre, ktorá nie je ničím neobvyklým pri interkalovaných materiáloch, spôsobila viditeľné odchýlky vo výsledných grafoch – napríklad pri rhodamíne B v montmorillonite [5]. Rhodamín, ktorý je laserové farbivo, ktorý po ukotvení na silikátovej vrstve mení svoju emitovanú vlnovú dĺžku o 70 nm. Naskytuje sa teda možnosť ladiť emitovanú vlnovú dĺžku vhodnou kombináciou laserového farbiva a hostiteľskej štruktúry. Problém však ostáva v nekomplementarite host'a hostiteľa – v pravidelnosti ukotvenia, čo spôsobuje rozšírenie pásu v emisných spektrách (rozptyl vlnovej dĺžky). Tento nedostatok sa snaží odstrániť počítačové molekulárne modelovanie. Týmto spôsobom sa podarilo odhaliť štruktúru interkalátu v závislosti na koncentrácii molekúl host'a, ukázalo charakter štruktúrnej neusporiadanosti a vysvetlilo profily fluorescenčných spektier v závislosti na koncentrácii a prípravy vzoriek [5].

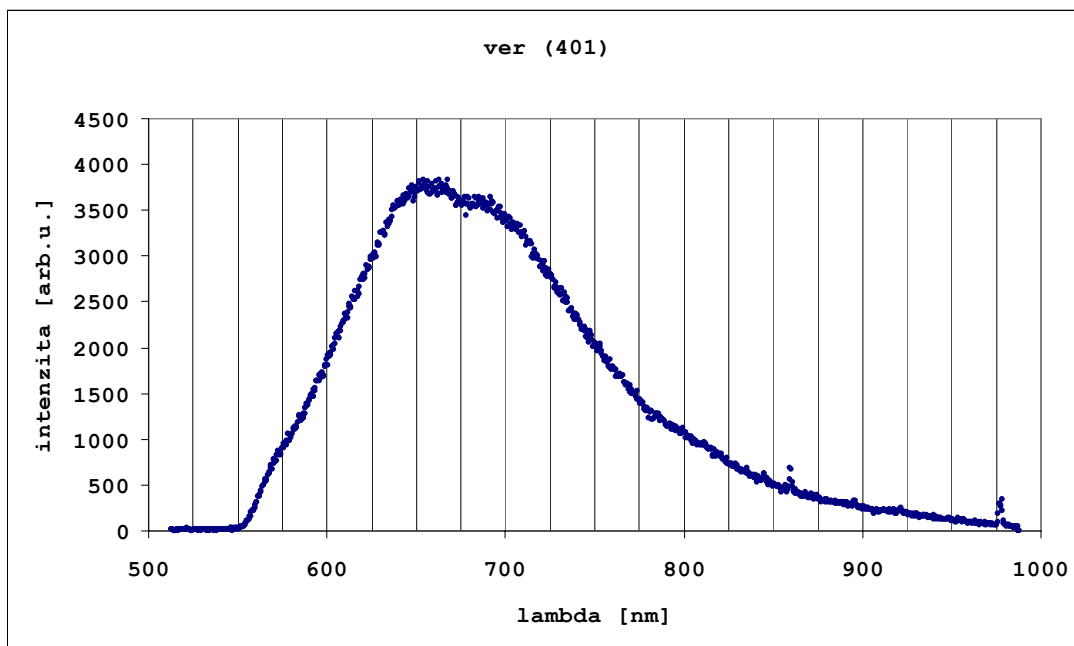
Získané experimentálne výsledky sú podkladom pre počítačové modelovanie interakcie host' – hostiteľ v ineterkaláte.

Samotné meranie by sme mohli zefektívniť tak, že by sme odstránili predné sklíčko, ktoré chráni vzorku pred vypadnutím, čím by sme vo výsledných dátach úplne potlačili luminiscenciu skla. Vzorka by sa nasypala na mikroporéznu látku a zozadu, princípom rýchleho odsávania vzduchu by mohla držať aj vo vertikálnej polohe. (Túto variantu merania sme nerealizovali kvôli nedostatku času).

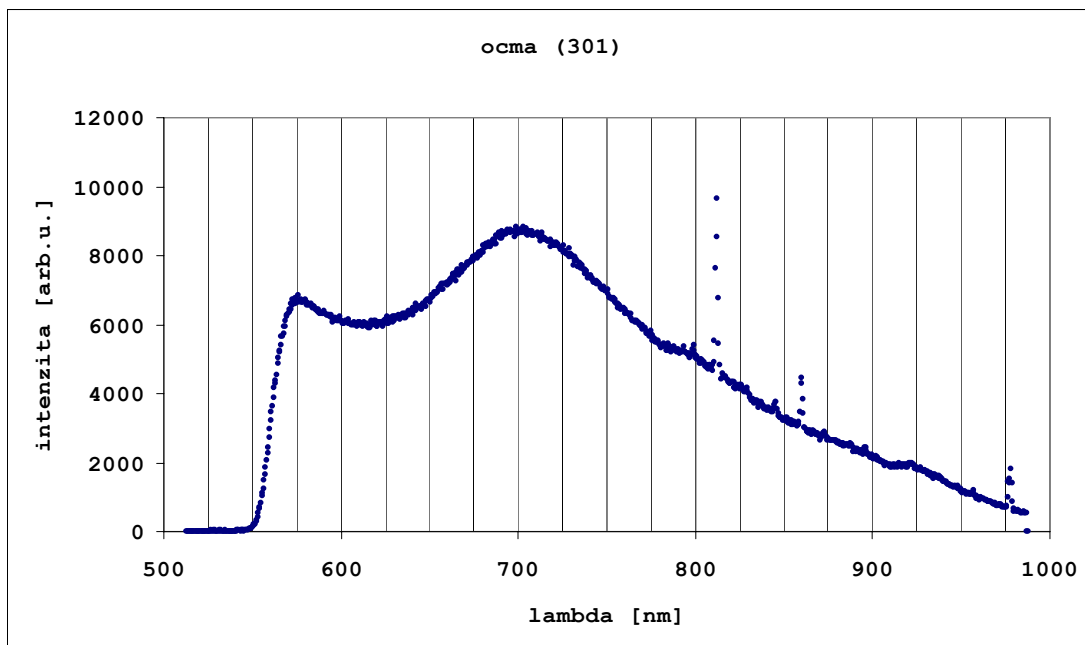
5.7.Záver

V tejto práci sme sledovali fotoluminiscenčné spektrá interkalovaných materiálov, ktoré sa vplyvom rôznych faktorov menili. Najmarkantnejšími z nich sú: druh používaného ílu (veľkosť náboja silikátových vrstiev), koncentrácia farbiva v hostiteľskej štruktúre, ako aj spôsob prípravy jednotlivých vzoriek. Účinnosť luminiscencie bola ovplyvnená aj použitou excitačnou vlnovou dĺžkou. Metóda interkalovania farbiva medzi silikátové vrstvy skrýva v sebe významný aplikačný potenciál, pokiaľ sa odstránia nehomogenity vzoriek plynúce so spôsobu prípravy. Teoretické analýzy tohto problému skúma počítačová simulácia (ktorá sa snaží sklbiť štruktúru materiálu a predikciu jeho vlastností), a prakticky sa najnovšie vzorky pripravujú inovačným spôsobom – nanášaním farbiva na jednotlivé vrstvy. Pre dosiahnutie spoľahlivých výsledkov je nevyhnutný ďalší výskum a nové merania.

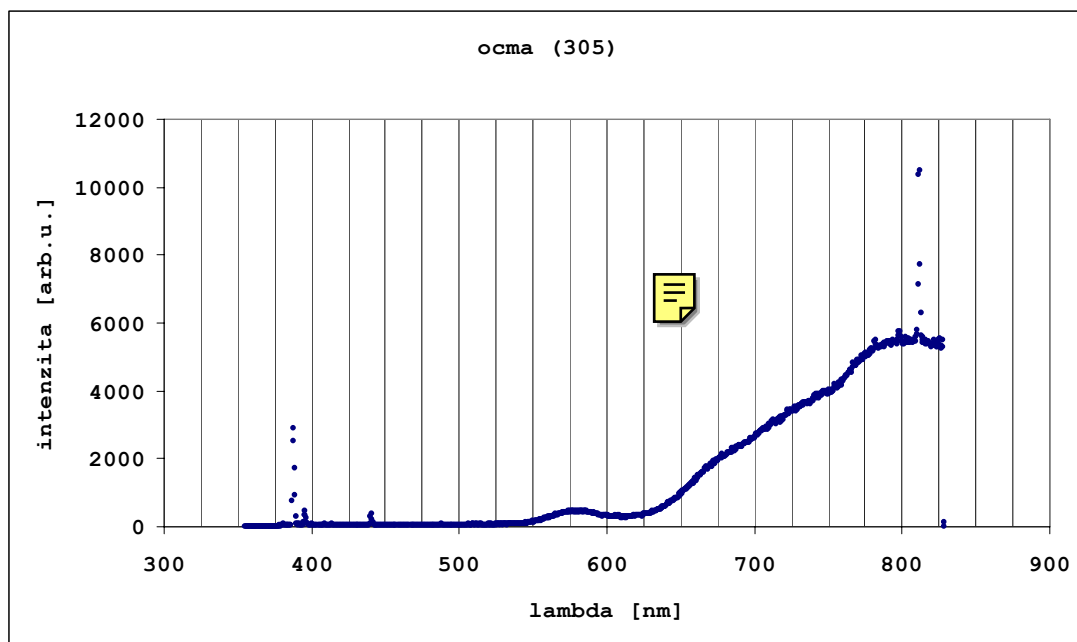
Prehľad ďalších grafov nediskutovaných v texte:



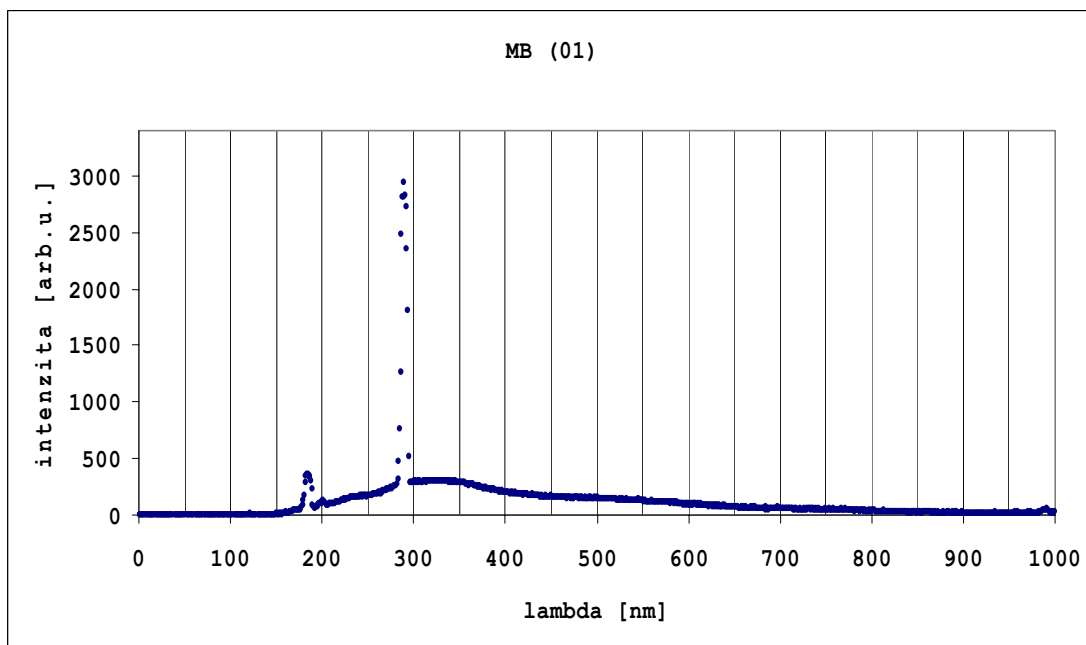
Graf č.5: Vermikulit s hositeľom metylénovej červene, excitačná vlnová dĺžka $\lambda=442\text{nm}$



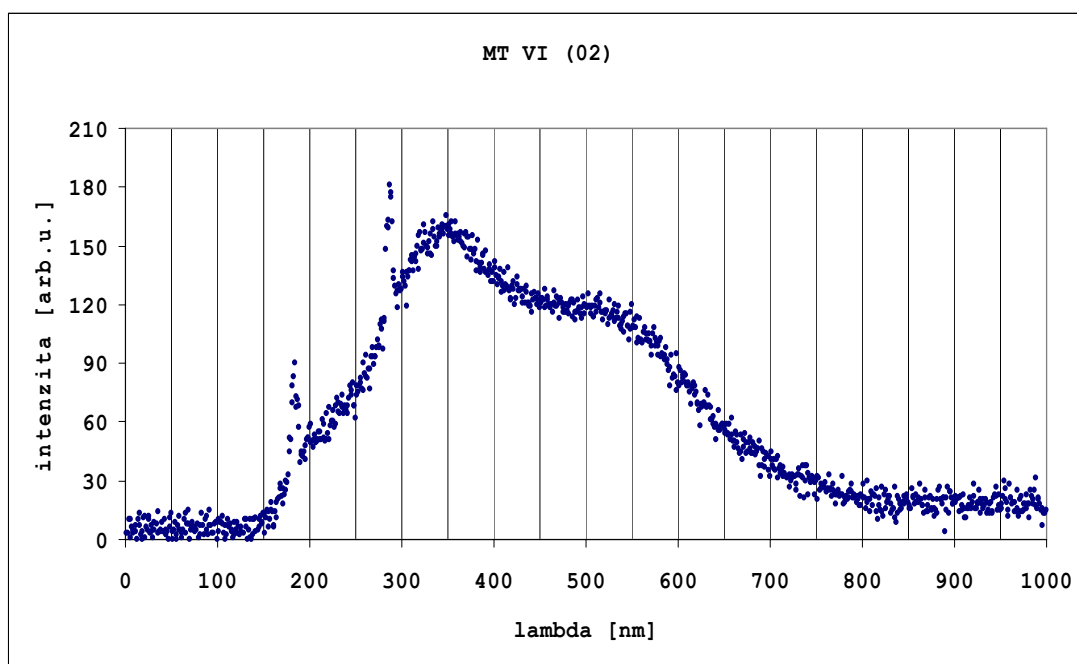
Graf č.6: Metylénová červená zabudovaná do montmorillonitu excitovaná vlnovou dĺžkou $\lambda=325\text{nm}$



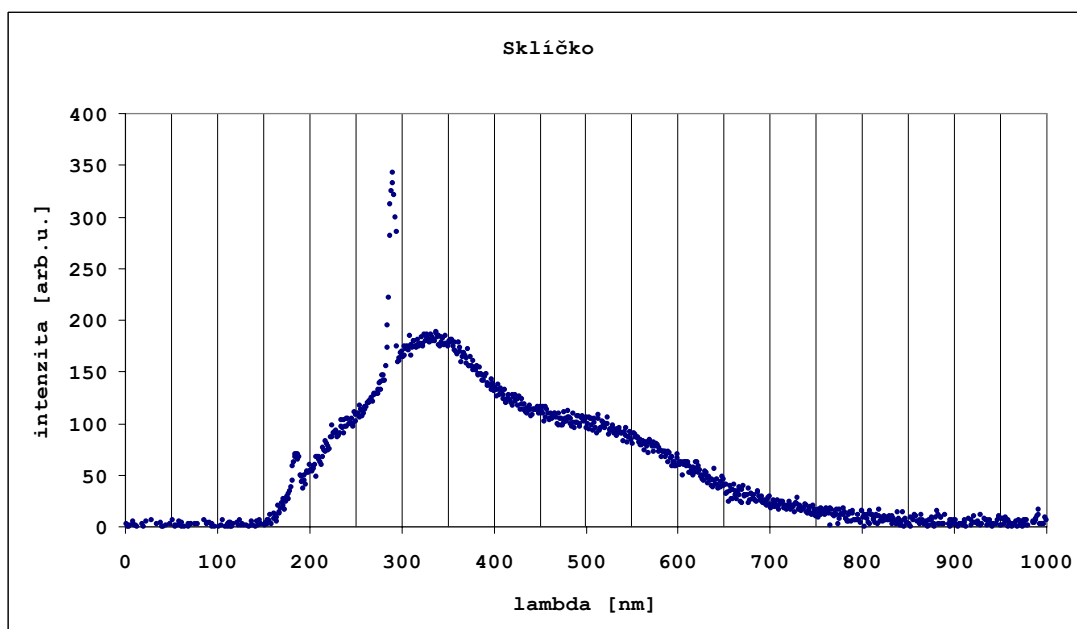
Graf č.7: Metylénová červená zabudovaná do montmorillonitu excitovaná vlnovou dĺžkou $\lambda=325\text{nm}$ pre iné spektrum vlnových dĺžok



Graf č.8: Metylénová modrá excitovaná vlnovou dĺžkou $\lambda=325\text{nm}$

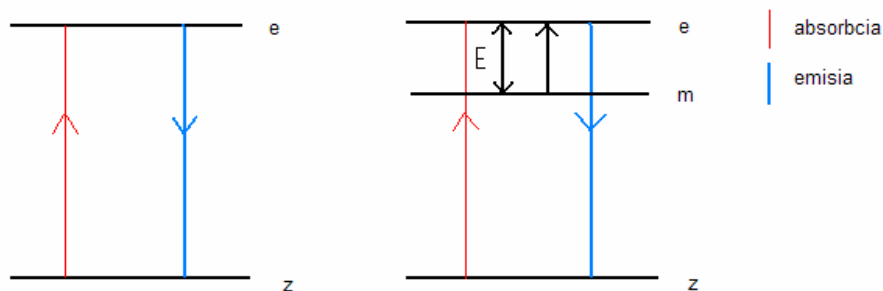


Graf č.9: Metylénová modrá zabudovaná do montmorillonitu z oblasti CHETO s koncentráciou $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l excitovaná vlnovou dĺžkou $\lambda=325$ nm



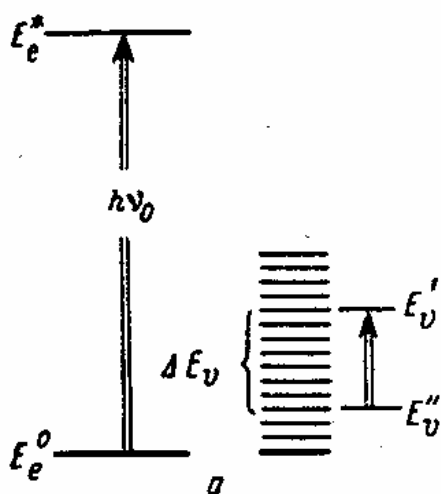
Graf č.10: luminiscenčné spektrum kremenného sklička pri vlnovej dĺžke $\lambda=325$ nm

Prehľad obrázkov:

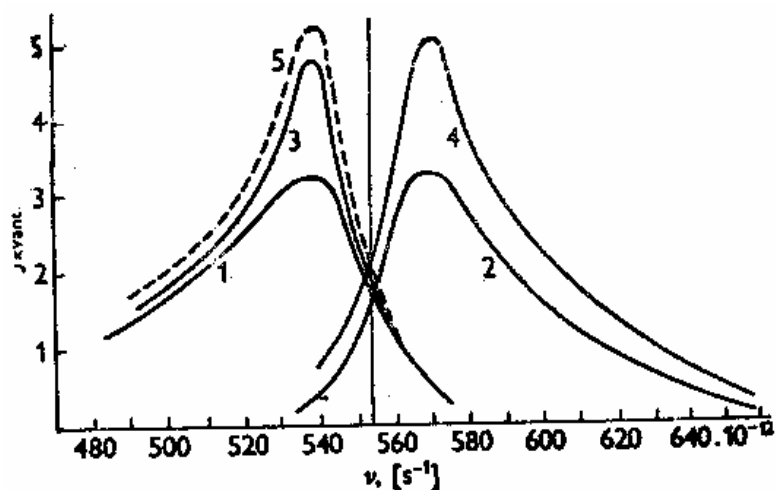


Obrázok č.1

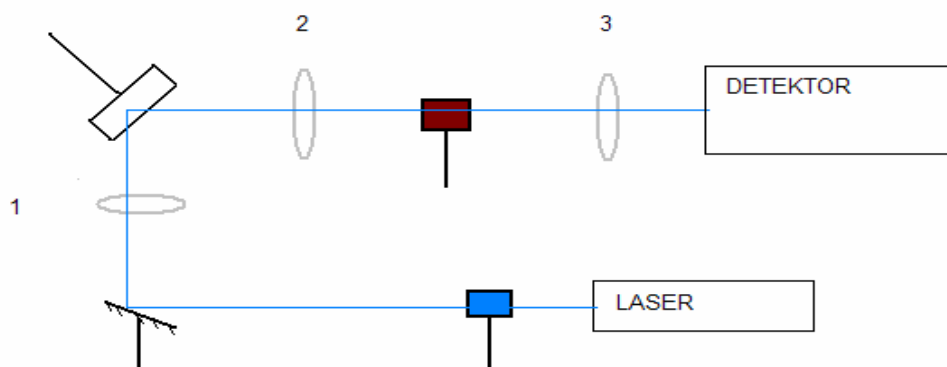
Obrázok č.2



Obr.č.3: Znázorňuje možné excitácie molekuly (prevzatý z [3])



Obr.č.4: Stokesov posun (prevzatý z [3])



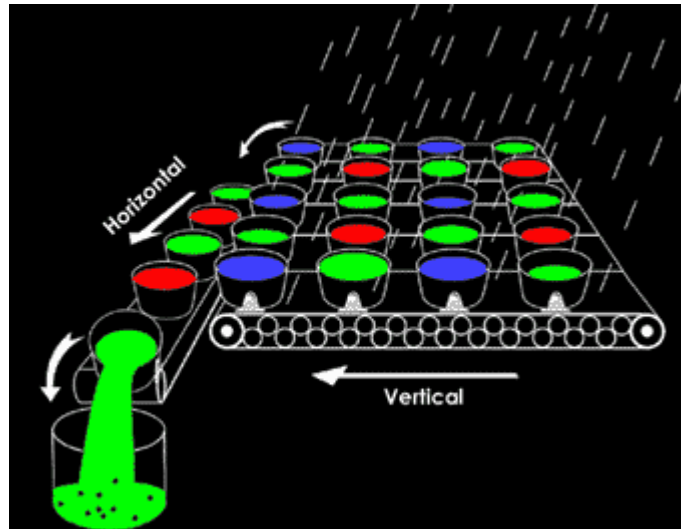
Obrázok č.5: Znázorňuje schematicky usporiadanie aparátúry. Modrými čiarami je vyznačený chod laserových lúčov. Šedé elipsy predstavujú spojky a farebné obdĺžniky reprezentujú usporiadanie farebných filtrov (viz. tiež obr.č.7)



Obrázok č.6: Vzorok pripravené na meranie



Obrázok č.7: Usporiadanie aparátúry



Obrázok č.8: Názorne zobrazuje princíp CCD detektoru

- [1] Makoto O., Kazuyuki K.: *Photofunctions of Intercalation Compounds*, Chemical Revue **95**, 399-438, (1995).
- [2] Karel Vacek,: *Luminiscence I*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1972
- [3] Karel Vacek,: *Luminiscence II*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1972
- [4] Petr Malý: pracovní text k přednášce z optiky
- [5] Pavla Čapková: *CHEMagazín*, 2004
- [6] Michael Bass: *Handbook of Optics*, McGraw Hill, New York 1995
- [7] www.garafka.cz
- [8] [http:\\automatizace.hw.cz](http://\automatizace.hw.cz)