

Włodzimierz BINIAŚ

University of Bielsko-Biala, Department of Materials Engineering, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala, Poland

ORCID / e-mail:

0000-0002-7260-7739 / wbinias@ubb.edu.pl

O spektrofotometrii inaczej

Słowa kluczowe:

spektrofotometria, fenomenologia, foton, dualizm korpuskularno-falowy, orbitale molekularne, wiązania chemiczne

About spectrophotometry differently

Keywords:

spectrophotometry, phenomenology, photon, wave-particle duality, molecular orbitals, chemical bond

Abstract

The article is written in a popular science convention. It concerns issues related to generally understood issues that are involved in explaining the principles of the impact of the measurement beam in spectrophotometric research. To explain this, we need to answer basic questions about what a photon is? What is wave-particle dualism? What do chemical bonds look like? What conditions must be met for a photon to be adsorbed by a chemical moiety? There are many inaccuracies in the current theories that do not explain the observed phenomena. The phenomenological models of the photon and chemical bonds that I have created are intended to explain photoelectric and optical phenomena that are not explained by either the wave or particle nature of photons. There is also no clear model of chemical bonds that would explain the phenomena observed in spectrophotometry. Phenomenological considerations are accompanied by several physical considerations and calculations in order to illustrate certain phenomena and proportions prevailing on the atomic scale. The above considerations are of a debatable nature and are an attempt to break away from stereotypical concepts operating in the world of science. Spectrophotometry is an analytical method that combines theories about photons, the structure of matter and phenomena that concern their mutual interactions. The phenomena visible in it can be interpreted more easily using my phenomenological image of matter.

Esej popularnonaukowy / Popular science essay

Published by University of Bielsko-Biala

CC BY 4.0

1. WSTĘP – SPEKTROFOTOMETRIA I ŚWIATŁO

Artykuł napisany jest w konwencji popularnonaukowej. Dotyczy zagadnień związanych z ogólnie rozumianą problematyką związaną z wyjaśnieniem zasad oddziaływania wiązki pomiarowej z preparatami w badaniach spektrofotometrycznych. Aby je wyjaśnić, musimy odpowiedzieć na podstawowe pytania dotyczące tego, czym jest foton, co to jest dualizm korpuskularno-falowy, jak wyglądają wiązania chemiczne, jakie warunki muszą zostać spełnione, aby foton został zaabsorbowany przez resztę chemiczną? We współczesnych teoriach jest wiele nieścisłości, które nie wyjaśniają obserwowanych zjawisk. Stworzone przeze mnie fenomenologiczne modele fotonów i wiązań chemicznych mają na celu wyjaśnienie zjawisk fotoelektrycznych i optycznych, których nie da się wytłumaczyć ani falową, ani cząsteczkową naturą fotonów. Brakuje także jednoznacznego modelu wiązań chemicznych, który wyjaśniałby zjawiska obserwowane w spektrofotometrii. Rozważaniom fenomenologicznym towarzyszy szereg rozważań i obliczeń fizycznych, mających na celu zobrazowanie pewnych zjawisk i proporcji panujących w skali atomowej. Rozważania te mają charakter dyskusyjny i stanowią próbę oderwania się od stereotypowych koncepcji funkcjonujących w świecie nauki.

Spektrofotometria jest metodą analityczną łączącą teorie dotyczące fotonów, budowy materii oraz zjawisk dotyczących ich wzajemnych oddziaływań. Wydaje mi się, że widoczne w niej zjawiska można łatwiej zinterpretować, korzystając z mojego fenomenologicznego obrazu materii.

Spektrofotometria to bardzo szeroki zakres badań obejmujący zjawiska zachodzące pomiędzy fotonami a materiałami. Dlaczego oddziaływania tych dwóch różnych postaci materii są tak szczególne i dlaczego niosą ze sobą znaczne ilości informacji o materiałach? Jak wyjaśnić w sposób przystępny zjawiska absorpcji, emisji oraz zjawiska optyczne, które są nieodłączną składową widm spektroskopowych? W tych rozważaniach spróbuję to wyjaśnić na drodze popularnonaukowej bez skomplikowanych matematycznych obliczeń. Porównam również doniesienia internetowe z moim fenomenologicznym obrazem materii, który postaram się wytłumaczyć. Co na temat konstrukcji materii można znaleźć w popularnych przekazach internetowych? O tym i nie tylko – poniżej.

2. WIADOMOŚCI O ŚWIELE W DONIESIENIACH POPULARNONAUKOWYCH

2.1. Foton i jego opis w literaturze popularnonaukowej

Co to jest foton? Foton, znany również jako kwant światła, to pakiet energii promieniowania elektromagnetycznego. Idea fotonu zrodziła się w 1905 roku z opisu efektu fotoelektrycznego Alberta Einsteina, w którym zasugerował on obecność dyskretnych pakietów energii podczas transmisji światła. Einstein stwierdził, że kwant światła można również powiązać z pędem. Znaczna wartość energii i pęd zdecydowanie wskazywały, że kwant światła może być powiązany z cząstką. Cząstkę tę nazwano później fotonem, zdefiniowanym jako dyskretną wiązkę (lub kwant) energii elektromagnetycznej lub świetlnej. Ponieważ fotony nie mają masy, poruszają się również z prędkością światła.

W doniesieniach literaturowych dotyczących informacji popularnonaukowych, które możemy powiązać z tematyką artykułu pojawiają się następujące spostrzeżenia:

- Zgodnie z fotonową teorią światła możemy podsumować właściwości fotonów jako: każdy foton ma pęd, energię oraz prędkość. Fotony są elektrycznie obojętne i nie są odchylane przez pola elektryczne i magnetyczne. Fotony mogą zostać zniszczone lub wytworzone odpowiednio w wyniku absorpcji lub emisji promieniowania. Całkowity pęd i całkowita ener-

gia są zachowywane w zderzeniu foton-cząstka. Wszystkie fotony światła o określonej częstotliwości i długości fali mają tę samą energię. Fotony mają zerową masę spoczynkową [Witryna 1].

- Istnieje wiele sposobów wytwarzania fotonów, ale wykorzystują one ten sam mechanizm wewnątrz atomu. Mechanizm ten dotyczy zasilania elektronów krążących wokół jądra każdego atomu. Zazwyczaj elektron ma z góry określoną orbitę, na której się znajduje, ale jeśli zasilimy atom energią, możemy przenieść jego elektrony na wyższe orbitale. Foton powstaje, gdy elektron na wyższej niż normalna orbicie wraca na swoją regularną orbitę. Elektron emituje foton o określonej charakterystyce podczas spadku energii z wysokiej do normalnej. Foton ma częstotliwość dokładnie odpowiadającą odległości, na jaką spada elektron [Witryna 1].
- Jesteśmy świadomi faktu, że masa jest po prostu inną formą energii wynikającą ze szczególnej teorii względności Einsteina. Foton ma pęd proporcjonalny do swojej energii, mimo że nie ma masy. Pęd fotonu wyznacza się na podstawie jego energii i częstotliwości, jak opisano zależnością Plancka-Einsteina:

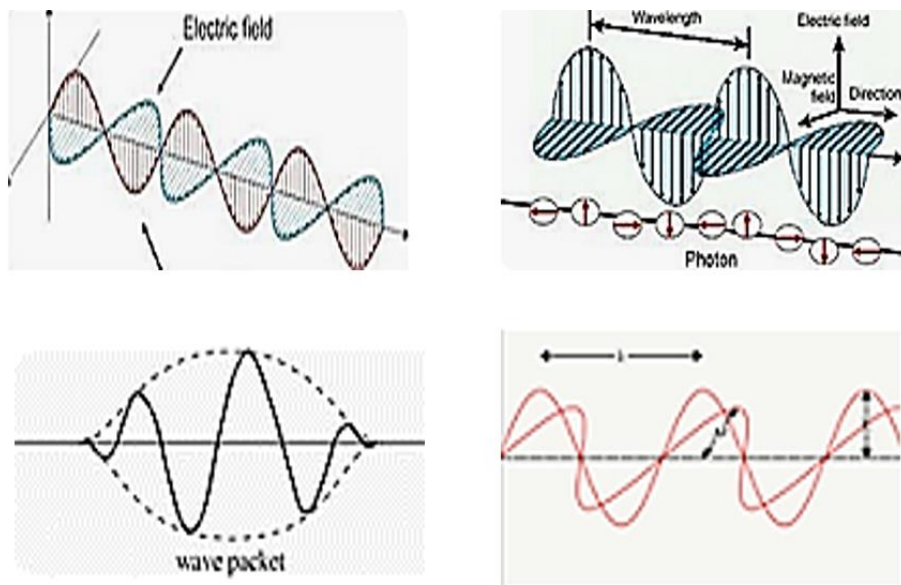
$$E_f = h \cdot \nu \quad (1)$$

$$p_f = h/\lambda \quad (2)$$

gdzie: E_f – energia fotonu, h – stała Plancka, ν – częstotliwość fotonu, p_f – pęd fotonu, λ – długość fali fotonu.

Ponieważ jednak foton zawsze porusza się z prędkością światła, nie może mieć żadnej masy (ze względu na równania Einsteina), ale oczywiście foton mimo wszystko musi mieć energię, w przeciwnym razie nie wywołałby efektu fotoelektrycznego. Naturalny osąd jest zatem taki, że cała energia fotonów ma formę ruchu. To ostatecznie prowadzi do tego, że jeśli foton porusza się i ma energię, to musi także mieć pęd [Witryna 1].

Poniżej (Rys. 1) zamieszczono wybrane schematy dotyczące zobrazowania fotonu, dostępne w źródłach internetowych.



Rys. 1. Schematy zobrazowania fotonu w źródłach internetowych [Witryna 2].

Fig. 1. Photon imaging diagrams in Internet sources [Website 2].

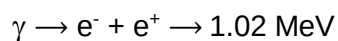
2.2. Zjawisko kreacji par cząstek materii i antymaterii

Fotony mogą oddziaływać z atomami, elektronami i materią na wiele sposobów. Kreacja par należy do tych, dzięki którym foton może oddziaływać z atomami i elektronami. Podczas kreacji par foton tworzy elektron i pozyton w taki sposób, że w trakcie tego procesu foton biorący udział w interakcji znika. Zasadniczo w procesie kreacji pary tworzymy cząstkę elementarną i jej antycząstkę za pomocą fotonu (lub czasami innego neutralnego bozonu). Kreacja par jest w rzeczywistości procesem dokładnie odwrotnym do anihilacji i jest przykładem do wyjaśnienia zasady zachowania ładunków. Kreacja par jest główną metodą obserwacji energii promieniowania gamma w danej skondensowanej materii. Zastanówmy się, czym jest kreacja par [Witryna 3]?

Zanim zaczniemy od kreacji par, przyjrzyjmy się, czym jest proces anihilacji. Zarówno anihilacja, jak i proces kreacji par wyjaśniają oddziaływanie fotonów z materią. Anihilacja elektron-pozyton zachodzi, gdy elektron i pozyton (antycząstka elektronu) zderzą się. Efektem zderzenia jest konwersja elektronu i pozytonu oraz powstanie fotonów promieniowania gamma lub rzadziej innych cząstek. Proces musi koniecznie spełniać szereg praw, w tym: zachowania ładunku (ładunek przed i po procesie kreacji par wynosi zero), zachowania pędu liniowego i energii całkowitej (zabrania tworzenia pojedynczego promienia gamma), zachowania momentu pędu układu.

Skupmy się na tym, czym jest kreacja par za pomocą procesu anihilacji. Kiedy foton promieniowania gamma oddziałuje z dowolnym jądrem, traci swoją energię. Z technicznego punktu widzenia wytwarzanie par to sposób interakcji promieni gamma z materią, który podczas tego procesu powoduje utratę energii fotonu. Podczas kreacji par energia padającego fotonu zostaje przekształcona w materię. Kreacja pary elektron-pozyton może nastąpić wtedy i tylko wtedy, gdy energia fotonu jest większa lub równa 1.02 MeV.

Ponieważ pozyton jest cząstką wysoce niestabilną i ma bardzo krótką żywotność, będzie się rekombinował z dostępnym w otoczeniu elektronem. Połączenie pozytonu i elektronu doprowadzi do powstania promieni gamma rozchodzących się względem siebie pod kątem 180°. Całkowita energia promieni początkowych byłaby rozłożona równomiernie, tj. gdyby energia pierwotna wynosiła 1.02 MeV, wówczas dwa promienie (powstałe w wyniku połączenia pozytonu i elektronu), które są skierowane pod kątem 180° względem siebie, miałyby energię 0.51 MeV każdy. Jakakolwiek dodatkowa dostępna energia zostanie zachowana jako energia kinetyczna w wytworzonych cząstkach. Dlatego reakcję tworzenia pary podaje zasada:



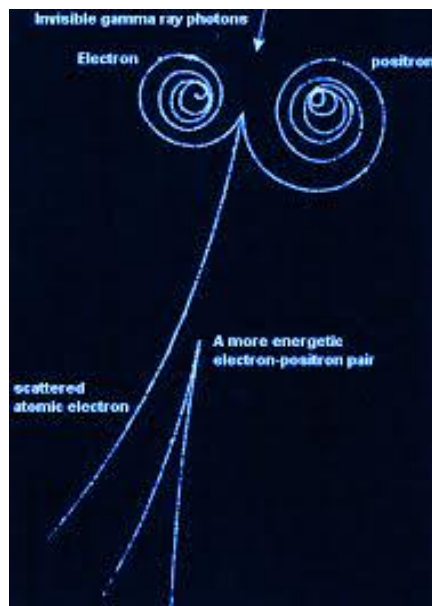
Po zrozumieniu czym jest zjawisko kreacji par możemy zauważyć pewne ważne fakty dotyczące tego procesu:

- Interakcjami kreacji par rządzą trzy główne rodzaje praw, tj. zasada zachowania energii całkowitej, zasada zachowania pędu i wreszcie zasada zachowania ładunku elektrycznego. Niedługo po zderzeniu powstanie para elektron i pozyton (Rys. 2 i 3).
- Pozyton (e^+) jako cząstka ma te same właściwości fizyczne, które ma elektron (e^-) z wyjątkiem spinu ładunku. Te dwie cząstki, elektron i pozyton mają przeciwny ładunek, a zatem ich pęd magnetyczny będzie również miał przeciwny spin. Posiadanie przeciwnego parytetu ładunków oznacza, że całkowita suma ładunku tej pary wynosi zero, co w rzeczywistości jest równe ładunkowi fotonu przed interakcją. Zatem zasada zachowania ładunku elektrycznego będzie zachowana i jest oczywista.

- Pęd w kreacji pary można zignorować, ponieważ jądro atomowe jest tysiące razy masywniejsze niż para elektron i pozyton, w związku z czym pęd fotonu może zostać zaabsorbowany. Można zatem przewidzieć, że absorpcja pędu nastąpi bez pochłaniania dużej ilości energii. Można to zatem przedstawić za pomocą równania opisującego zasadę zachowania energii [Witryna 3]:

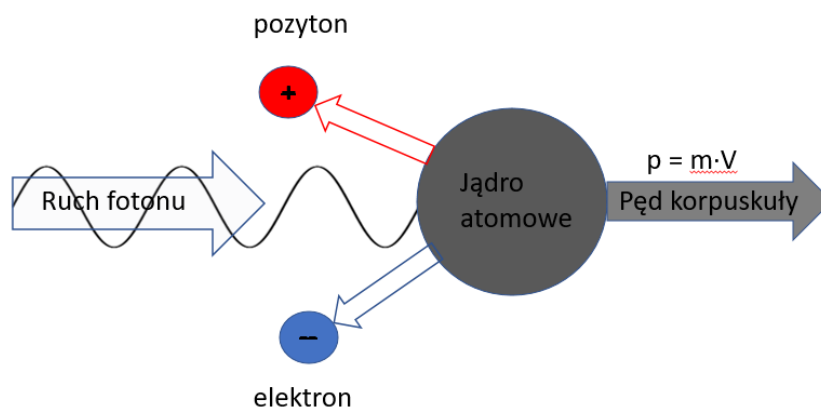
$$E = h\nu = (E+) + (E-) \Rightarrow h\nu = (m_0c^2 + K-) + (m_0c^2 + K+) \Rightarrow h\nu = 2m_0c^2 + (K-) + (K+) \quad (3)$$

gdzie: (E+) – całkowita energia pozytonu, (E-) – całkowita energia elektronu, (K+) – energia kinetyczna pozytonu, (K-) – energia kinetyczna elektronu, m_0 – masa elektronu lub pozytonu, h – stała Plancka, c – prędkość światła w próżni, ν – częstotliwość fotonu.



Rys. 2. Obraz zjawiska kreacji par elektron – pozyton w badaniach z wykorzystaniem akceleratorów. Na rysunku pokazane tory elektronu i pozytonu w polu magnetycznym w postaci spiral [Witryna 4].

Fig. 2. Image of the phenomenon of creation of electron-positron pairs in research using accelerators. The figure shows the paths of the electron and positron in the magnetic field in the form of spirals [Website 4].



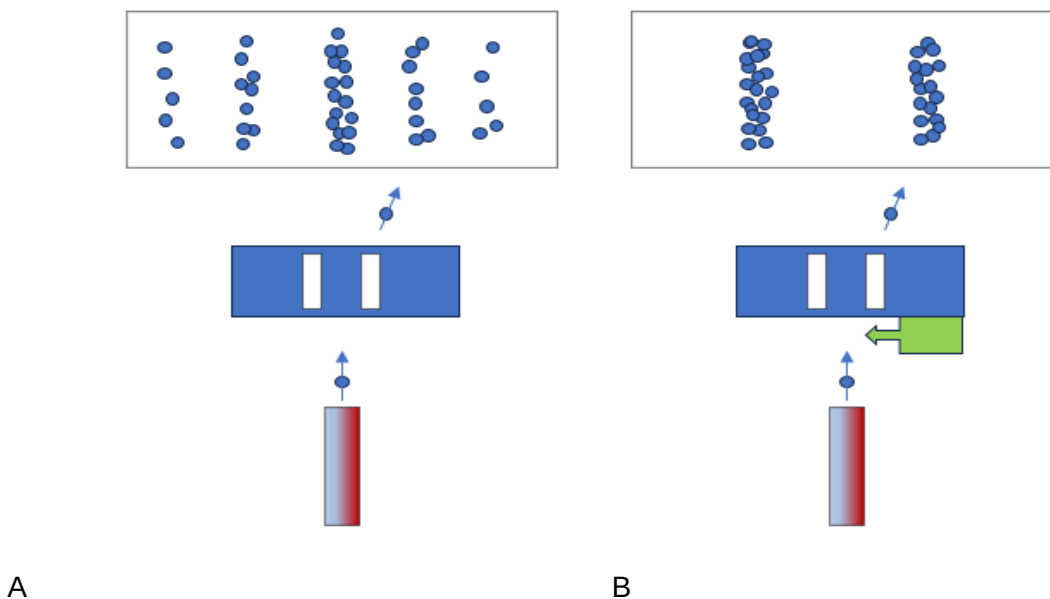
Rys. 3. Schemat zjawiska kreacji par: p – pęd nukleonu uzyskiwany po zderzeniu z fotonem, m – masa jądra atomowego, V – prędkość nukleonu [Witryna 5].

Fig. 3. Diagram of the couple creation phenomenon: p – momentum of the nucleon obtained after collision with a photon, m – mass of the atomic nucleus, V – nucleon velocity [Website 5].

2.3. Foton jest albo falą albo korpuskułą

Uważam, że powyższe opisy zachowania fotonów o znacznych energiach wskazują jednak na spoczynkową masę fotonów. Obserwowane efekty energii i pędu są wynikiem relatywistycznego wzrostu ich mas spoczynkowych. Ale czy foton to fala czy korpuskuła? Żeby odpowiedzieć na to pytanie na wstępie przedstawiam internetowe prezentacje pewnych eksperymentów, o których poniżej.

Na Rysunku 4 pokazano schemat zjawiska obserwowanego przy przepuszczaniu pojedynczych fotonów przez dwie szczeliny. Pojedynczy foton wystrzelony w kierunku ekranu zachowuje się „prawie” jak korpuskuła i dociera do jednego punktu na ekranie. Obraz powstający w wyniku przejścia bardzo dużej ilości fotonów daje obraz zbliżony do interferencji wiązki fal kierowanej w tym samym układzie szczelin. Można by przypuszczać, że foton interferuje z fotonem, który już dotarł do ekranu, lub który nie został jeszcze wyemitowany. Jest to podejście bardzo abstrakcyjne i trudne do przyjęcia. Co się wobec tego dzieje w szczelinach, przez które przechodzi foton? Czym wobec tego jest foton, który jest podstawowym narzędziem w badaniach spektrofotometrycznych? Jego cechy wpływają na charakterystyczne oddziaływanie z materią, które jest zapisywane w postaci widm. Czy dotychczasowe teorie na temat struktury fotonu spełniają warunki zjawisk, które obserwujemy z ich udziałem? Czy można pogodzić ze sobą teorię korpuskularną i falową fotonu? Czy teorie te tłumaczą wszystkie zjawiska zarówno optyczne, jak i absorpcyjne lub emisyjne obserwowane w badaniach spektrofotometrycznych? Spróbuję wykonać kilka eksperymentów fenomenologicznych, aby odpowiedzieć na te pytania.



Rys. 4. Ilustracja eksperymentu z przepuszczaniem pojedynczych fotonów przez szczeliny; każdy dawał osobny pojedynczy ślad na ekranie [Witryna 6]: A – efekt sumaryczny zbliżony do efektów interferencyjnych dla wiązki fotonów, które mają charakter falowy, B – przed szczelinami umieszczono detektor zliczania przejścia fotonu przez jedną lub drugą szczelinę (zielony prostokąt), efekt sumaryczny zbliżony do efektów przejścia fotonów, które mają charakter korpuskuł.

Fig. 4. Illustration of an experiment with passing single photons through slits. Each gave a separate single trace on the screen [Website 6]: A – the total effect is similar to interference effects for a beam of photons, which have a wave nature, B – in front of the slits there is a detector for counting the passage of a photon through one or the other slit (green rectangle), the total effect is similar to the effects of photon transitions, which have the character of corpuscles.

Założmy, że foton jest falą, jaką obserwujemy w otaczającym nas środowisku na przykład na powierzchni wody. Założmy również, że w danym ośrodku spotykają się dwie fale o tych samych amplitudach i fazach ruchu (Rys. 5). Efektem nałożenia się fal (interferencji) będzie fala o wyższej amplitudzie oraz związanej z tym zjawiskiem wyższej energii.



Rys. 5. Interferencja fal mechanicznych w tych samych fazach ruchu. Powstaje fala wypadkowa o zsumowanej amplitudzie i energii.

Fig. 5. Interference of mechanical waves in the same phases of motion. A resultant wave is created with the summed amplitude and energy.

Zastanówmy się, jaki efekt powinien wiązać się ze zjawiskiem interferencji fotonów – gdyby miały charakter falowy i zjawisko miało podobny przebieg jak na Rysunku 5. Energia fotonu jest zapisywana w postaci:

$$E_f = h \cdot \nu = h \cdot \left(\frac{c}{\lambda}\right) \quad (4)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (5)$$

gdzie: E_f – energia fotonu, h – stała Plancka, ν – częstotliwość fotonu, c – prędkość światła w próżni, λ – długość fali.

Interferencja fotonu przy założeniach, że jest falą powinna prowadzić do wzrostu energii fali wypadkowej. Nałożenie się na siebie dwóch fotonów o długości fali na przykład 740 nm powinno dać foton wypadkowy o zsumowanej energii czyli dwukrotnie większej. Foton po interferencji powinien zmienić częstotliwość na dwukrotnie większą a jego długość fali powinna zmaleć dwukrotnie. Przy założeniu interferencji tylko fal czerwonych zjawisko powinno skutkować przesunięciem barwy zinterferowanej wiązki do długości fali 370 nm czyli w okolice bliskiego ultrafioletu. Wiązka światła laserowego, która jest strumieniem fotonów drgających w tej samej fazie, powinna mieć barwę (długość fali i związaną z tym częstotliwość) zależną od mocy lasera. Im większa moc wiązki tym bardziej dążylibyśmy do krótszych fal, a co się z tym wiąże fotonów o proporcjonalnie wyższych energiach. Zjawisk takich nie obserwujemy to znaczy, że foton prawdopodobnie nie jest falą w rozumieniu mechanicznym.

Inne obserwowane zjawisko charakterystyczne dla fal mechanicznych w materiałach dotyczy ich prędkości rozchodzenia się. Prędkość fal jest tym większa im gęstszy jest ośrodek. W powietrzu w zależności od ciśnienia, temperatury i innych czynników prędkość ta wynosi około 330 m/s; w wodzie około 1500 m/s; w betonie około 4000 m/s a w stali około 5000 m/s. Każdy z dźwięków (niskie lub wysokie) w danym ośrodku rozchodzą się z tą samą prędkością. W przypadku fotonów jest inaczej. Rozchodzą się z różnymi prędkościami w ośrodku o stałej gęstości. Przykładem jest rozszczepienie światła białego na poszczególne barwy w pryzmacie szklanym.

Z tych obserwacji wynika, że sposób oddziaływania fotonu z ośrodkiem w porównaniu do fal mechanicznych jest różny i zależy od charakterystyki fotonu jak i ośrodka, a nie wyłącznie ośrodka. Prędkość fotonów w różnych ośrodkach jest znacząco różna. W próżni to około $3 \cdot 10^8$ m/s, a w diamencie około $1.25 \cdot 10^8$ m/s – inaczej jak to ma miejsce w przypadku fal mechanicznych, a wręcz odwrotnie.

Zjawisko zogniskowania wiązki fotonów jest możliwe na określonej powierzchni nie mniejszej od długości fali (na przykład zjawiska związane z rozdzielczością pomiarową w spektrofotometrii i mikroskopii). W momencie rozpatrywania fotonu jako fali elektromagnetycznej trudno wyjaśnić ten efekt. Zarówno pole elektryczne jak i magnetyczne nie posiadają ostrej granicy w przestrzeni. Trudno w takim razie wskazać początek i koniec amplitudy fotonu, o ile możemy taką przypisać na schematach fotonów (Rys. 1), co jest wysoce dyskusyjne. Dodatkowo pole elektryczne rozchodzi się w przestrzeni we wszystkich kierunkach od źródła, a pole magnetyczne indukowane ruchem pola elektrycznego jest warunkowane torem ruchu ładunku elektrycznego. Pole magnetyczne bez ruchu ładunków elektrycznych nie istnieje, a jest jedynie zjawiskiem wynikającym z zaburzenia przestrzeni przez ruchome ładunki elektryczne. Wobec tego foton nie powinien posiadać składowych pól elektrycznej i magnetycznej bez elementów, które by je indukowały. Znalezienie w tym układzie deformacji przestrzeni (obu pól) płaskich efektów przypisywanych kierunkowej polaryzacji fotonu jest jeszcze trudniejsze. Natomiast cecha fotonów jaką jest ich polaryzacja jest powszechnie wykorzystywana w życiu codziennym.

Trudno również na podstawie teorii korpuskularno-falowej wyjaśnić zjawiska odbicia światła od powierzchni oraz polaryzacji fali odbitej i załamanej. Fala odbita polaryzuje się równolegle do powierzchni a załamana prostopadle do powierzchni – dlaczego?

Foton rozpatrywany jako fala poprzeczna w danym ośrodku nie powinien być (jako nie posiadający masy) przyciągany przez na przykład czarne dziury i powinien spokojnie opuszczać obszar poza horyzontem zdarzeń. Światło jest natomiast więzione poniżej horyzontu zdarzeń lub jest zakrzywiane przez masywne obiekty w kosmosie. Można powiedzieć, że posiada on masę spoczynkową nie tylko jako relatywistyczny efekt samego ruchu.

Możemy na podstawie powyżej opisanych zjawisk przyjąć, że foton nie jest falą w potocznym rozumieniu tego zjawiska. Czy zatem jest korpuskułą, czyli bardzo małą cząstką materii? W tym przypadku nie posiadałby długości fali ani częstotliwości drgań. Cząstka posiadałaby masę, której foton ponoć nie ma, ale posiada pęd jak korpuskuła i jest w stanie go przekazać – czyli w ujęciu klasycznej fizyki powinien mieć masę. Łatwiej w tym przypadku wyjaśnić zjawiska fotoelektryczne lub kwantową budowę fotonu a nawet prostoliniowy tor ruchu fotonu w przestrzeni. Nie ulegałby natomiast zjawiskom interferencji czy dyfrakcji, które obserwujemy z udziałem światła. Przede wszystkim przy tym założeniu trudno byłoby wyjaśnić zjawisko polaryzacji światła w różnych zjawiskach optycznych czy dyfrakcji.

2.4. Fenomenologia w budowie schematu fotonu

Czym wobec tego jest podstawowe narzędzie pracy w badaniach spektrofotometrycznych skoro moje obserwacje fenomenologiczne wskazują, że nie jest falą i nie jest korpuskułą? Z opisywanych wcześniej zjawisk możemy się dowiedzieć, że foton ma częstotliwość, długość fali, energię, pęd, płaszczyznę polaryzacji, nie ma tak zwanej masy spoczynkowej, ma prostoliniowy tor lotu, ulega zjawisku kreacji par, interferuje z innymi fotonami, ulega dyfrakcji, prędkość fotonu jest uzależniona zarówno od jego parametrów jak i ośrodka, ma określony rozmiar przestrzenny warunkujący ogniskowanie. W wyjaśnieniu tych zagadek może pomóc moja fenomenologia.

Zakładam, że gdyby foton promieniowania, na przykład czerwonego, o długości fali 750 nm miał mieć pęd i energię, to na podstawie wzoru (1) możemy obliczyć jego energię w jednostkach SI, a ze wzoru Einsteina obliczymy jego względną, relatywistyczną masę. Przyjmuję stałą Plancka $h=6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s; prędkość światła $c=3 \cdot 10^8$ m/s; długość fali $\lambda=7.5 \cdot 10^{-7}$ m.

$$E_f \approx [(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})] / (7.5 \cdot 10^{-7} \text{ m}) \approx 2,65 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1)$$

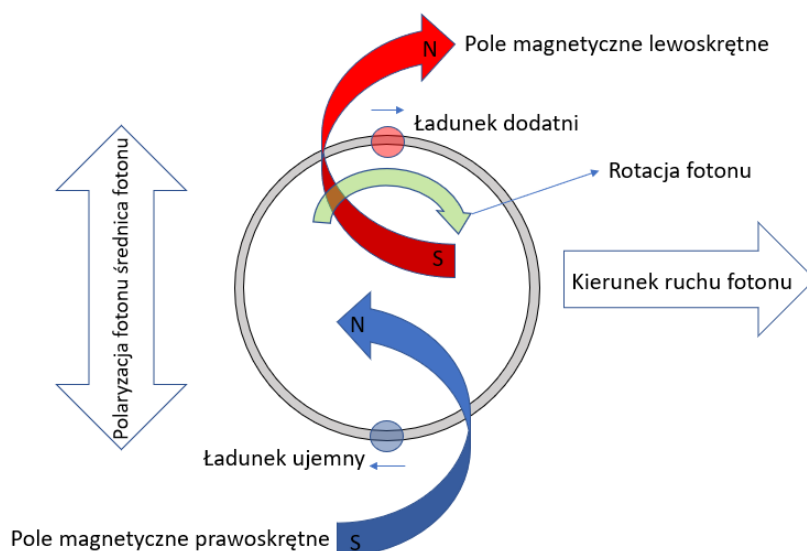
$$E = m_f c^2 \quad (3)$$

$$m_f = (2,65 \cdot 10^{-19} \text{ J}) / (9 \cdot 10^{16} \text{ m}^2/\text{s}^2) = 2,9448 \cdot 10^{-36} \text{ kg} \quad \text{gdzie } m_f = \text{masa fotonu}$$

Czyli masa relatywistyczna fotonu o długości fali 750 nm w ruchu musiałaby wynosić około $3 \cdot 10^{-36}$ kg. Masa elektronu wynosi około $m_e \approx 9 \cdot 10^{-31}$ kg. Musimy pamiętać, że masa fotonu to jest masa relatywistyczna w zależności od faktycznej prędkości tych mas w stosunku do prędkości „c”. Być może foton, jako taki, nie jest obiektem poruszającym się z maksymalną prędkością możliwą w przestrzeni a jedynie bardzo bliską hipotetycznej „c”. Wiemy, że fotony w różnych ośrodkach poruszają się znacznie wolniej. Jeżeli prędkość fotonu jest nieco mniejsza niż rozchodzenie się indukcji elektromagnetycznej w przestrzeni, wówczas masa spoczynkowa fotonu byłaby bardzo niska ale nie zerowa. Zatrzymanie fotonów o znacznych energiach powyżej $1,022 \text{ MeV} = 1,635 \cdot 10^{-13} \text{ J}$ tworzy pary elektron/pozyton. Porównując energie fotonu umożliwiającego kreację par i fotonu o długości fali 750 nm musiałby on posiadać masę rzędu $2,77 \cdot 10^{-6} m_e$, czyli masę około $1,25 \cdot 10^{-38} \text{ kg}$. Jak widać z szybkich obliczeń masa teoretycznie powstałych z fotonu relatywistycznych cząstek materii i antymaterii jest o około $2,4 \cdot 10^2$ razy mniejsza od ich masy relatywistycznej w ruchu. Obliczenia zależności mas relatywistycznych z wszelkimi konsekwencjami należy jednak pozostawić fizykom.

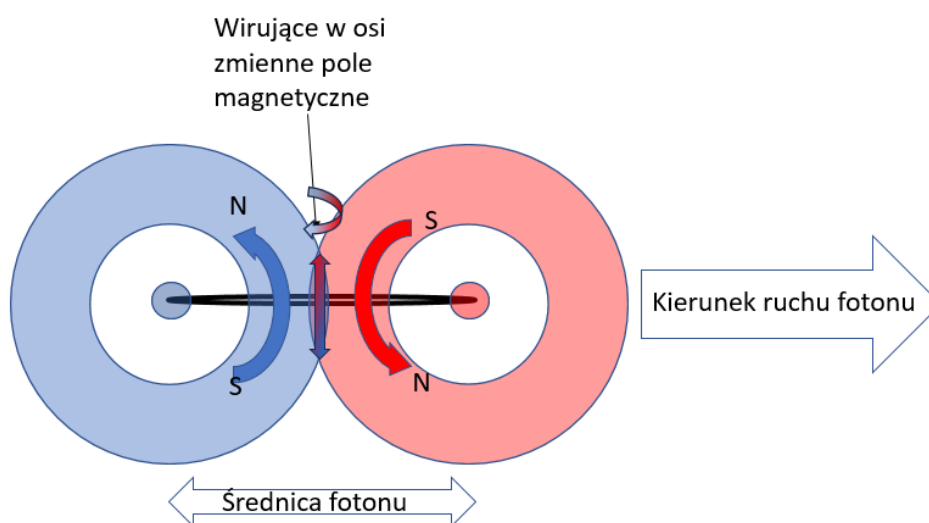
Skoro udowodniono, że fotony mogą kreować materię i antymaterię można spróbować stworzyć model fotonu, który mógłby pogodzić wszystkie powyższe zjawiska oraz zjawiska, które są podstawą spektrofotometrii. W opisie tych zjawisk posłużę się już własnym fenomenologicznym modelem fotonu.

Założmy, że foton to nadprzewodzący obwód elektryczny w kształcie koła, po którym krąży „zaburzenie przestrzeni” w postaci materii i antymaterii o ładunkach „(-)”, i „(+)



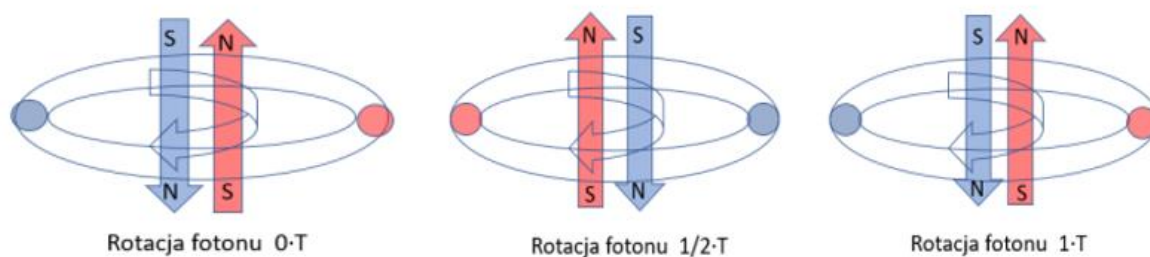
Rys. 6. Schemat fotonu, którego płaszczyzna wirowania elektrostatycznych pól leży w płaszczyźnie rysunku. Orientacja linii pól magnetycznych jest do niej prostopadła; N i S – lokalne bieguny pola magnetycznego.

Fig. 6. Diagram of a photon whose plane of rotation of electrostatic fields lies in the plane of the drawing. The orientation of the magnetic field lines is perpendicular to it; N and S – local poles of the magnetic field.



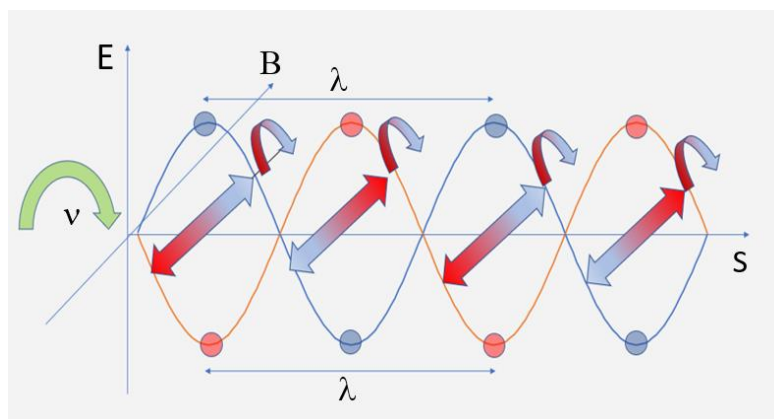
Rys. 7. Schemat fotonu, którego płaszczyzna wirowania elektrostatycznych pól leży w płaszczyźnie prostopadłej do rysunku. Orientacja linii pól magnetycznych jest do niej równoległa w tej chwili czasu; N i S – lokalne bieguny pola magnetycznego.

Fig. 7. Diagram of a photon whose plane of rotation of electrostatic fields lies in a plane perpendicular to the drawing. The orientation of the magnetic field lines is parallel to it at this moment in time; N and S – local poles of the magnetic field.



Rys. 8. Schemat fotonu, którego płaszczyzna wirowania elektrostatycznych pól leży w płaszczyźnie prostopadłej do rysunku. Orientacja linii pól magnetycznych jest do niej w tej chwili czasu równoległa. Schemat wskazuje na rotację pól magnetycznych fotonu w osi symetrii fotonu przechodzącej przez środek okręgu ruchu ładunków; N i S – lokalne bieguny pola magnetycznego, T – okres obrotu pól elektrycznych fotonu.

Fig. 8. Diagram of a photon whose plane of rotation of electrostatic fields lies in a plane perpendicular to the drawing. The orientation of the magnetic field lines is parallel to it at this moment in time. The diagram indicates the rotation of the photon's magnetic fields in the photon's symmetry axis passing through the center of the circle of charge motion; N and S – local poles of the magnetic field, T – rotation period of the photon's electric fields.



Rys. 9. Schemat rzutu ruchu obrotowego fotonu, którego płaszczyzna wirowania pól elektrostatycznych „E” leży w płaszczyźnie rysunku. Orientacja linii pól magnetycznych „B” jest do niej prostopadła i wiruje wraz z polami elektrostatycznymi. Linie niebieska i czerwona stanowią rzut chwilowego położenia pól elektrostatycznych w danych momentach ruchu obrotowego fotonu na linię toru ruchu fotonu „s”. Cały obrót fotonu w rzucie na oś „s” odpowiada wirtualnej długości fali fotonu „λ” i możemy go wyznaczyć dla dowolnego położenia chwilowego pól elektrostatycznych.

Częstotliwość obrotów fotonu to „v”.

Fig. 9. Scheme of the projection of the rotational motion of a photon whose plane of rotation of electrostatic fields “E” lies in the plane of the drawing. The orientation of the magnetic field lines is perpendicular to it “B” and rotates with the electrostatic fields. The blue and red lines represent the projection of the instantaneous position of electrostatic fields at given moments of the photon's rotational motion onto the photon path line “s”. The entire rotation of the photon projected on the “s” axis corresponds to the virtual wavelength of the photon “λ” and we can determine it for any instantaneous position of the electrostatic fields. The rotation frequency of the photon is “v”.

Czy te schematy mogą coś wyjaśnić w zachowaniu fotonów w badaniach spektrofotometrycznych? Zrobię parę fenomenologicznych eksperymentów.

Masa fotonów w ruchu jest warunkowana ich prędkością i ma wymiar w większości relatywistyczny. Gdyby foton nie posiadał w ogóle masy spoczynkowej, to jego masa relatywistyczna również byłaby równa zero. Prawdopodobnie zależność pomiędzy masą spoczynkową (małą) a relatywistyczną (dużą) jest znaczna. Przyjmując, że masa fotonu o obwodzie 750 nm w spoczynku jest około 240 razy mniejsza od relatywistycznej, to korzystając z zależności (6) możemy

obliczyć, że w takim przypadku prędkość fotonu wynosiłaby około $0,9999913194067c$. Zależność masy relatywistycznej „ m_r ” do spoczynkowej „ m_0 ” w danym ośrodku odniesienia, dla którego prędkość w stosunku do punktu odniesienia wynosi „ v ” [Witryna 7].

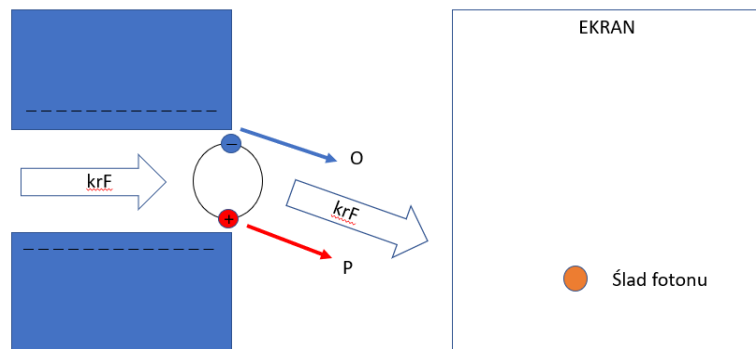
$$m_r = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (6)$$

gdzie: m_r – masa relatywistyczna, m_0 – masa spoczynkowa, v – prędkość materii w danym układzie, c – prędkość światła w próżni.

Gdyby założyć odwrotnie, że masa spoczynkowa do relatywistycznej jest w stosunku 240/1 i przyjęlibyśmy, że v to prędkość fotonów w próżni wynosząca c , a c_i to prędkość rozchodzenia się efektów indukcyjnych w przestrzeni, to korzystając z tego samego wzoru (6) obliczymy c_i . Przyjmując $c = 299\,792\,458$ m/s, $c_i = 1,000008680668 \cdot c$, czyli $299\,795\,060$ m/s. W doniesieniach literaturowych nie znalazłem informacji na temat szybkości z jaką zachodzi zjawisko indukcji elektromagnetycznej lub sygnałów w „przestrzeni magnetycznej”. Może to obliczenie podsunie jakieś rozwiązania?

Jeżeli foton to (jak w przypadku zjawiska kreacji par) para masa i antymasa, wówczas $(m^+) + (m^-) = 0$ (m), to znaczy, że masa spoczynkowa takiego układu jest równa zero. Ponieważ sumarycznie masa obu ładunków (pól elektrostatycznych) ulega zjawisku anihilacji! Jednocześnie ładunki $(+)$ i $(-)$ w sumie dają brak ogólnego ładunku fotonu – co jest obserwowane.

Jakie może być wyjaśnienie zjawiska efektu interferencji pojedynczych fotonów przechodzących przez parę szczelin? Czy interferują ze sobą czy ze szczeliną? Czy dyfrakcja to pojęcie optyczne (falowe) czy fotoelektryczne? Schematy moich fenomenologicznych eksperymentów przedstawiłem na Rysunkach 10a–10d.

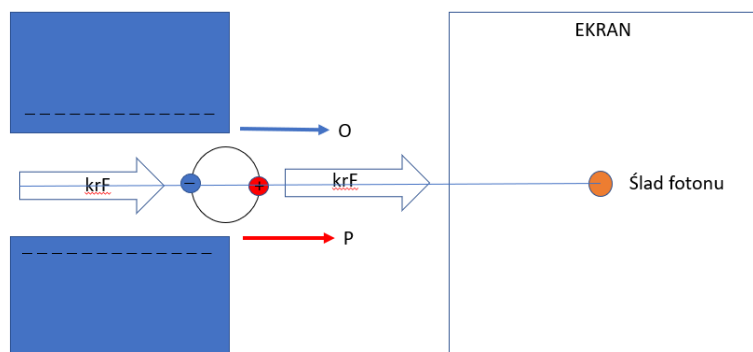


Rys. 10a. Chwilowe położenie fotonu w momencie opuszczania szczeliny.

Ugięcie pojedynczego fotonu w kierunku dołu ekranu. Szczeliny w przegrodzie bez dodatkowego ładunku elektrostatycznego są na powierzchni ładunkami ujemnymi; O – odpychanie, P – przyciąganie, krF – kierunek ruchu fotonu.

Fig. 10a. The instantaneous position of the photon as it leaves the slit.

The deflection of a single photon towards the bottom of the screen. Gaps in the partition without additional electrostatic charge have negative charges on the surface; O – repulsion, P – attraction, krF – direction of photon motion.

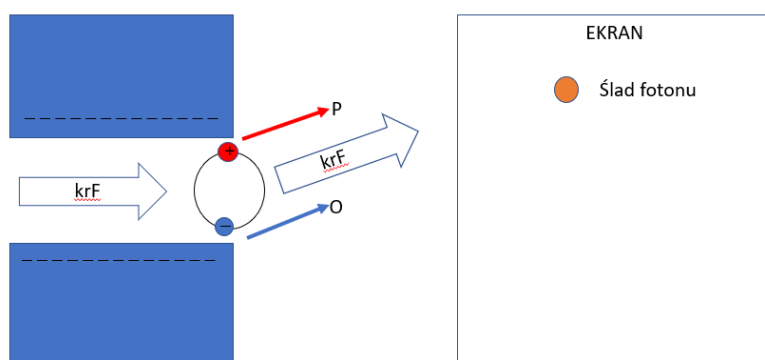


Rys. 10b. Chwilowe położenie fotonu w momencie opuszczania szczeliny.

Ugięcie pojedynczego fotonu bez zmiany kierunku ruchu. Szczeliny w przegrodzie bez dodatkowego ładunku elektrostatycznego są na powierzchni ładunkami ujemnymi; O – odpychanie, P – przyciąganie, krF – kierunek ruchu fotonu.

Fig. 10b. The instantaneous position of the photon as it leaves the slit.

Deflection of a single photon without changing the direction of motion. Gaps in the partition without additional electrostatic charge have negative charges on the surface; O – repulsion, P – attraction, krF – direction of photon motion.



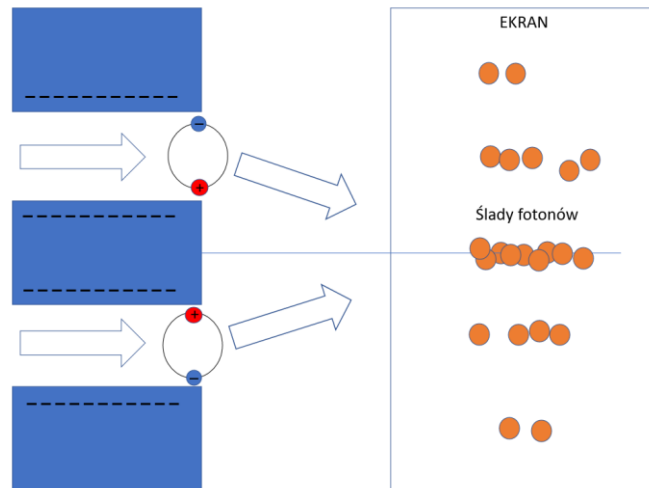
Rys. 10c. Chwilowe położenie fotonu w momencie opuszczania szczeliny.

Ugięcie pojedynczego fotonu w kierunku góry ekranu. Szczeliny w przegrodzie bez dodatkowego ładunku elektrostatycznego są na powierzchni ładunkami ujemnymi; O – odpychanie, P – przyciąganie, krF – kierunek ruchu fotonu.

Fig. 10c. The instantaneous position of the photon as it leaves the slit.

The deflection of a single photon towards the top of the screen. Gaps in the partition without additional electrostatic charge have negative charges on the surface; O – repulsion, P – attraction, krF – direction of photon motion.

Jeżeli fenomenologicznie założymy, że foton to para „ujemnych i dodatnich zaburzeń przestrzeni” w ruchu obrotowym, to wyjaśnienie zjawiska zbliżonego efektami do interferencji pojedynczych fotonów przechodzących przez parę szczelin jest już intuicyjne, co pokazałem na powyższych rysunkach (Rys. 10a–10d). Pomiar przejścia fotonu prawdopodobnie polaryzuje (ujednolica) jego położenie przestrzenne (Rys. 4). W tym zjawisku, w wyniku oddziaływania detektora określającego przejście fotonu przez konkretną szczelinę, wszystkie fotony używają prawdopodobnie tą samą fazę obrotu. Efekt „interferencji” zanika i pozostaje ślad na ekranie jak w przypadku korpuskuł. Nie wyjaśniono w tym przykładzie sposobu interakcji fotonów i detektora. Najprawdopodobniej pomiar wpływa na stan fotonu co może wyjaśnić to zjawisko. Ten sam model interferencji w zjawisku przejścia elektronów przez parę szczelin można wytłumaczyć rotacyjną strukturą elektronów, które indukują własne pole magnetyczne. Są moim zdaniem prawdopodobnie również jak foton rotacyjną magnetyczną deformacją przestrzeni. Wymienię kilka zjawisk, które tłumaczą mój model fenomenologiczny fotonu.



Rys. 10d. Ugięcie serii fotonów w kierunku środka ekranu.

Szczeliny w przegrodzie bez dodatkowego ładunku elektrostatycznego są na powierzchni ładunkami ujemnymi. Efekt odkładania się śladów jest efektem prawdopodobieństwa ugięcia się fotonu pod danym kątem zależnym od fazy obrotu orbity fotonu w szczelinie i zsumowaniu tych efektów na ekranie.

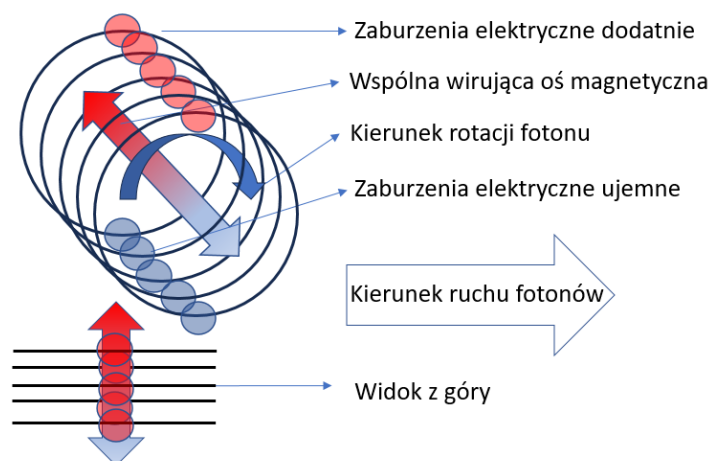
Fig. 10d. The deflection of a series of photons towards the center of the screen.

Gaps in the partition without additional electrostatic charge have negative charges on the surface. The trace deposition effect is the result of the probability of a photon bending at a given angle depending on the phase of rotation of the photon's orbit in the slit and the summation of these effects on the screen.

1. Polaryzacja fotonu związana z określonym kierunkiem drgań w powyższym modelu jest oczywista, ponieważ stanowi płaszczyznę orbity obrotu relatywistycznych ładunków.
2. Częstotliwość fotonu to ilość obrotów relatywistycznych ładunków w ciągu sekundy.
3. Długość fali fotonu można wyjaśnić jako obwód orbity ładunków. Jeżeli orbita ma średnicę „d” to długość fali będzie równa $\lambda = \pi d$.
4. Możliwość ogniskowania fotonów (skupienia w najmniejszym obszarze) w tym przypadku powinna być nie mniejsza niż λ/π . Rozdzielczość optyczna jest związana z oddziaływaniem fotonu z materią i może mieć większy zasięg niż nasza fenomenologiczna średnica fotonu oraz mieć związek z zasięgiem pól elektrycznych i magnetycznych fotonu jednocześnie. Oddziaływania pól magnetycznych mają przestrzennie większy zasięg niż oddziaływania elektrostatyczne ponieważ są zależne od toru ruchu ładunków, który bywa wielokrotnie większy od rozmiaru ładunków.
5. Zjawiska polaryzacji fotonów przy przejściu i odbiciu od granicy faz można opisowo wyjaśnić porównując nasz fenomenologiczny foton do płaskiego kamienia, którym puszczamy „kaczki” na powierzchni wody. Kamień rzucony równolegle do powierzchni wody odbija się od niej, a rzucony prostopadle zawsze wpada do wody. Fotony odbite polaryzują się równolegle do płaszczyzny granicy faz a ulegające załamaniu prostopadle.
6. Foton można by porównać do toczącego się po „powierzchni przestrzeni” koła. Droga przebyta przez foton w jednostce czasu jest równa częstotliwości obrotów razy obwód koła – czyli „długości fali”. Prędkość fotonu to zatem $v \cdot \lambda$. Im większa średnica koła tym wolniej się kręci. Ograniczeniem prędkości fotonów w różnych ośrodkach jest prawdopodobnie szybkość rozchodzenia się pól w indukcji elektromagnetycznej. Możliwa szybkość rozchodzenia się zaburzeń przestrzeni w postaci pola magnetycznego we wnętrzu fotonu determinuje zjawisko jego przemieszczania się w przestrzeni. Jeżeli ośrodek w którym porusza się foton stawia opór indukcji elektromagnetycznej (zwalnia deformację przestrzeni) w postaci rozchodzenia się pola magnetycznego i elektrycznego, wówczas foton w tym ośrodku porusza

się wolniej czyli $v \cdot \lambda' = c$, gdzie $v = \text{const}$; $\lambda' < \lambda$; $c' < c$. Średnica koła fotonu maleje. Foton w ośrodku o większej gęstości optycznej ma mniejszą długość fali.

7. Interferencja fotonów czyli nakładanie się fotonów i wzmocnienie energii ich strumienia można wytłumaczyć w sposób następujący: jeżeli foton to wirujące zaburzenia pola elektrostatycznego i gdy spotkają się w tej samej płaszczyźnie oraz fazie ruchu, wówczas możemy powiedzieć, że rotują (oscylują) w tej samej fazie Rysunek 11. Większa ilość zinterferowanych fotonów „wyglądałaby” jak uzwojenie transformatora, w którym ładunki poruszają się dokładnie w ten sam sposób w każdym uzwojeniu indukując „wspólne” pole magnetyczne, które w środku rdzenia ma równoległy przebieg linii sił pola, które wiruje wraz z obrotami „relatywistycznych ładunków” (zaburzeń przestrzeni).



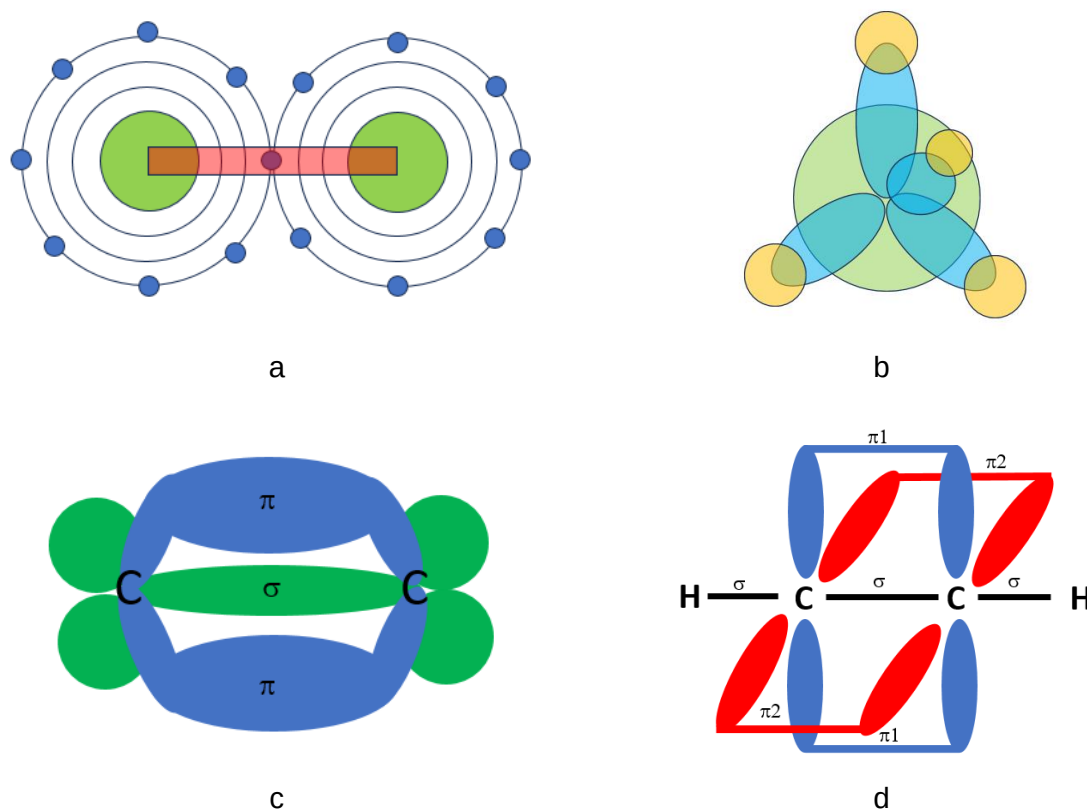
Rys. 11. Obraz zinterferowanych fotonów w ruchu zobrazowany w różnych kierunkach obserwacji.
Fig. 11. Image of interfering photons in motion, imaged in different observation directions.

3. ZJAWISKA KWANTOWE W SPEKTROFOTOMETRII

Po tych kilku fenomenologicznych doświadczeniach dotyczących mojego modelu fotonu można przejść do zjawisk zachodzących w badaniach spektrofotometrycznych. Podstawowym efektem jest to, że określone fotony rezonują z wiązaniami chemicznymi i są przez nie „wchłaniane” - czyli absorbowane. Jak to się dzieje i co musi się wydarzyć w przestrzeni próbki aby doszło do wyżej wymienionego zjawiska? Stworzę swój model wiązań chemicznych i struktury elektronowej związków chemicznych. Ale wcześniej zobaczmy na doniesienia internetowe w powyższym temacie.

Oglądając różne prezentacje w popularnonaukowych doniesieniach (Rys. 12) trudno wyobrazić sobie jak faktycznie „wygląda” wiązanie chemiczne. Wyraz „wygląda” umieściłem w cudzysłowie, ponieważ wiązanie chemiczne nie istnieje jako fizyczny twór. Jest to efekt pewnych zjawisk na poziomie atomowym. W rezultacie „związane” atomy są od siebie odseparowane silnymi oddziaływaniami elektrostatycznymi powłok (orbitali) elektronowych. Po prostu jednoimienne ładunki się odpychają. Efekt ten zapobiega ściśnięciu gazów, cieczy i ciał stałych. Bez dodatkowych sił, które odpowiadają za kohezję materiałów wszystkie atomy i związki chemiczne powinny występować w stanie gazowym jak na przykład gazy szlachetne. Który z poniższych modeli jest prawidłowy? Na Rysunku 12a elektrony umieszczone są na jednym orbitalu atomowym i w jednej płaszczyźnie. Jest to wobec znanych doniesień obraz wysoce uproszczony. Na Rysunkach 12b i 12c orbitale elektronowe są pokazane jako przestrzenne baloniki a wiązania chemiczne są efektem nałożenia się baloników w przestrzeni. Orbitale elektronowe wystają tylko z jednej strony atomu, co sugeruje, że elektrony nie okrążają jądra

atomowego. Chyba jednak tak nie jest? Na Rysunku 12d orbitale elektronowe „ π ” są pokazane jako przestrzenne pałeczki a wiązania chemiczne jako czerwone i niebieskie kreseczki. Czy te modele atomów i wiązań chemicznych odpowiadają temu co obserwujemy w spektrofotometrii? Nie.



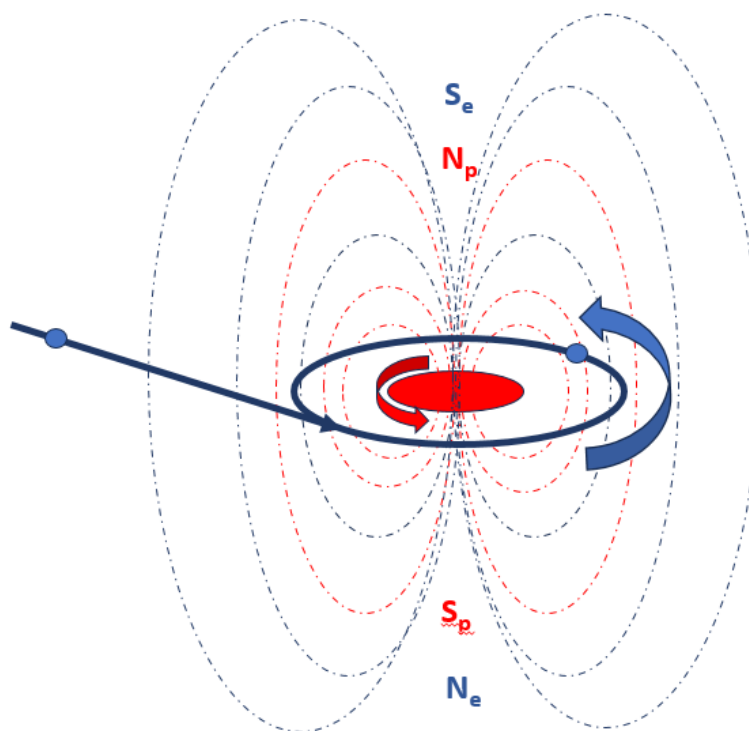
Rys. 12. Wizualizacje wiązań kowalencyjnych: a – w cząsteczce chloru Cl_2 [Witryna 8], b – w metanie CH_4 [Witryna 9], c – w etylenie C_2H_4 [Witryna 9], d – w acetylenie C_2H_2 [Witryna 10].

Fig. 12. Visualizations of the covalent bond: a – in the chlorine Cl_2 molecule [Website 8], b – in methane CH_4 [Website 9], c – in ethylene C_2H_4 [Website 9], d – in acetylene C_2H_2 [Website 10].

3.1. Fenomenologiczny model atomu

Stworzę model fenomenologicznego atomu, który pomoże wyobrazić sobie jego strukturę i zjawiska zachodzące pomiędzy fotonami a związkami chemicznymi w badaniach spektrofotometrycznych.

Wiemy, że protony w jądrach atomowych indukują silne pole magnetyczne. Prawdopodobnie są więc rotującymi obiektami obdarzonymi rotującym ładunkiem elektrycznym. Masa spoczynkowa jąder to około 2% ich masy relatywistycznej. Szybkość wirowania elementów strukturalnych jąder jest bliska prędkości światła. Pole magnetyczne jąder atomowych sięga „daleko” poza ich fizyczny rozmiar. Gdyby sobie wyobrazić, że jądro atomowe, którego rozmiar wynosi około 10^{-15} m ma rozmiar kuli o średnicy 10 cm a elektrony krążą w odległości średnic atomów czyli około 10^{-10} m to w przeskalowaniu taki atom miałby średnicę około 10 km. Proporcjonalnie większy zasięg ma pole magnetyczne nukleonów jądra atomowego. Z doświadczeń fizycznych i elektrotechnicznych wiemy, że elektrony poruszają się w jednorodnym polu magnetycznym po spiralnych torach (Rys. 2). Zarówno budowę atomu, jak i to, że elektron nie spada na jądro atomowe mogą zobrazować Rysunkiem 13.



Rys. 13. Obraz budowy magnetycznej atomu dla przypadku para proton/elektron.

Czerwony okrąg w środku to wirujący proton. Niebieskie punkty to elektron.

Kierunki wirowania i bieguny pól magnetycznych zaznaczone w odpowiednich kolorach:

niebieski to kierunek wirowania elektronów oraz linie pola i bieguny magnetyczne indukowane ruchem elektronów, **czerwony** to kierunek wirowania protonu oraz linie pola i bieguny magnetyczne indukowane ruchem protonu.

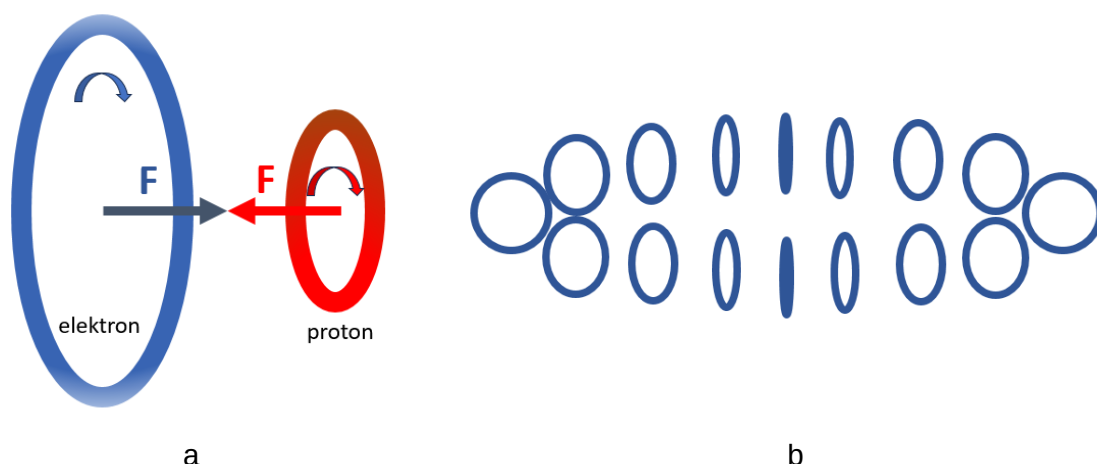
Fig. 13. Image of the magnetic structure of the atom for the case of a proton/electron pair.

The red circle in the center is a spinning proton. The blue points are the electron.

Spinning directions and poles of magnetic fields marked in appropriate colors:

blue is the direction of electron spin and field lines and magnetic poles induced by the movement of electrons, **red** is the direction of proton spin and field lines and magnetic poles induced by the movement of the proton.

Zbliżający się do jądra elektron jest wylapywany przez pole magnetyczne protonu i zaczyna wirować. Tor wirowania elektronu powinien leżeć w tej samej płaszczyźnie co płaszczyzna wirowania protonu lecz jego średnica jest większa o pięć rzędów wielkości. Pola magnetyczne elektronu i protonu powinny mieć przeciwnie skierowane bieguny magnetyczne, co powoduje, że wzajemnie się przyciągają stabilizując wzajemny układ przestrzenny. Na zewnątrz atomu znajduje się magnetyczna deformacja przestrzeni, która jest indukowana przez nadprzewodzący obwód elektryczny jakim jest orbital elektronowy stabilizowany jądrowym momentem magnetycznym. Model ten jest nieco zbliżony do wizualizacji na temat atomu prezentowanej przez Pavla Werner'a (Rys. 14).

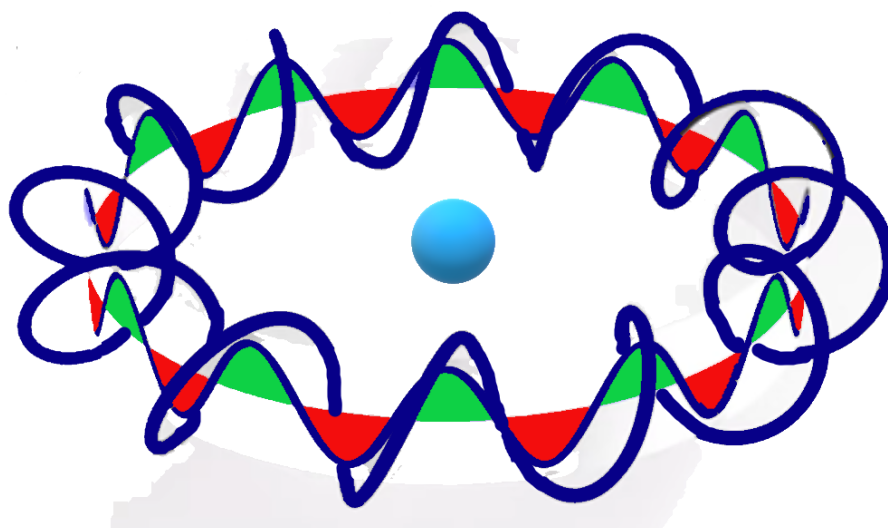


Rys. 14. Obrazy budowy atomu na podstawie prezentacji internetowej [Witryna 11]:
a – struktura położenia proton i elektron w modelu atomu (elektron jest torusem koloru niebieskiego, proton jest torusem koloru czerwonego); b – teoria budowy orbitali atomowych w postaci kręgów różnej średnicy na obwodzie orbitalu; F siła magnetyczna.

Fig. 14. Images of the structure of the atom based on an online presentation [Website 11]:
a – structure of proton and electron positions in the atomic model (the electron is a blue torus, the proton is a red torus); b – theory of the structure of atomic orbitals in the form of circles of different diameters around the orbital; F magnetic force.

3.2. Fenomenologiczny model orbitalu elektronowego

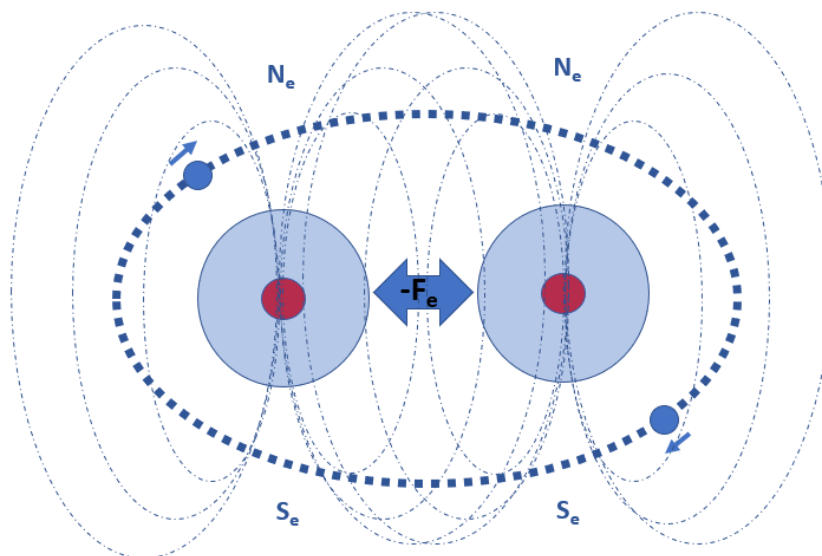
Orbital elektronowy uważam za (Rys. 14 i 15) kołowy obwód elektryczny o koniecznie zerowym oporze elektrycznym. Według mojego modelu fenomenologicznego wszystkie orbitaly atomowe mają pierścieniowy, płaski kształt. Czy możemy wobec tego obliczyć jaki prąd płynie w takim obwodzie? Jeżeli szybkość elektronu w atomie wodoru to około $2.18 \cdot 10^6$ m/s, a średnica atomu to około $0.5 \cdot 10^{-10}$ m, to jeden obrót elektronu trwa około $0.72 \cdot 10^{-16}$ s. Częstotliwość obrotów elektronu to około $1.39 \cdot 10^{16}$ s⁻¹. Prąd to sumaryczny ładunek przepływający w czasie jednej sekundy przez dany przekrój obwodu. Jeżeli w ciągu sekundy przepływa tyle samo ładunków (e⁻) co 1 culomb [$1C = 6.241 \cdot 10^{18}(e^-)$], to prąd płynący w orbitalu elektronowym wodoru wynosi około 4.5 mA w obwodzie o średnicy szacowanej na 10^{-10} m.



Rys. 15. Orbital elektronowy w atomie według prezentacji internetowej Lloyd Watts'a [Witryna 12] dla pojedynczego elektronu.

Fig. 15. Electronic orbital in an atom according to an online presentation Lloyd Watts [Website 12] for a single electron.

Jeżeli w tym modelu budowy atomu orbital elektronowy to płaski pierścień, to w jaki sposób można wyobrazić sobie wiązanie chemiczne? Dla mnie to również płaski pierścień, po którym, jak w przypadku orbitalu atomowego, krąży para elektronów. Różnica jest jedynie taka, że ten orbital okrąża dwa atomy jednocześnie. Fenomenologiczny schemat na Rysunku 16.



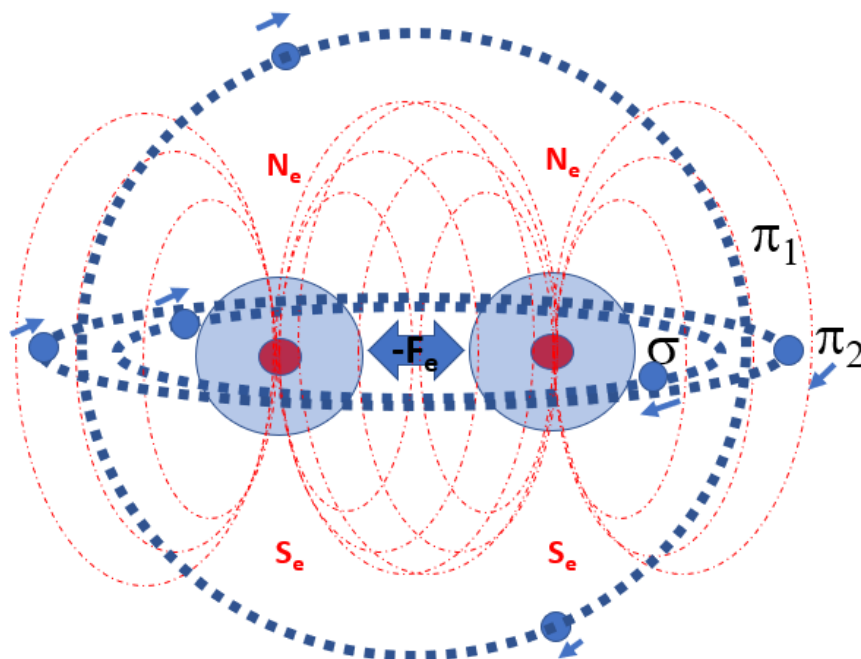
Rys. 16. Fenomenologiczny obraz struktury wiązania chemicznego: czerwone pola to jądra atomowe (proporcja niezachowana), niebieskie to pole elektryczne wewnętrznych orbitali atomowych, „-Fe” to siła odpychania elektrostatycznego, niebieski kropkowany pierścień to obwód toru elektronów wiążących poruszających się prostokątnie w polach magnetycznych jądrowych.

Fig. 16. Phenomenological picture of the structure of a chemical bond: the red fields are atomic nuclei (proportion not conserved), the blue fields are the electric field of internal atomic orbitals, “-Fe” is the force of electrostatic repulsion, the blue dotted ring is the circuit of the path of bonding electrons moving perpendicular in the magnetic fields of atom nucleus.

Orbitę elektronów wiążących w odróżnieniu od orbity atomowej nazywam orbitą molekularną. Wiemy, że orbitale molekularne mogą być tylko trzy. Z obserwacji wiemy, że między atomami mogą powstać maksymalnie trzy wiązania, jedno „ σ ” i dwa „ π ”. Wiazania „ π ” między atomami mają różny poziom energetyczny. W acetylenie wiązania chemiczne można zobrazować schematycznie na Rysunku 17.

Wiazania „ π ” są prawdopodobnie prostopadłe do siebie. Wiazanie „ π_2 ” jest, jak myślę, w płaszczyźnie wiazania „ σ ” i w związku z tym jest najslabsze i najbardziej reaktywne. W przypadku orbitali molekularnych orbitę przedstawiłem w postaci kropkowanej. Ciemne miejsce symbolizuje maksimum fali de Broglie’a, jasne minimum – czyli lokalne położenia ładunku ujemnego w fenomenologicznym elektronie jako wirującym pierścieniu. Długość orbitalu molekularnego to całkowita wielokrotność fali de Broglie’a - (obwodu elektronu). Elektron, który posiada moment magnetyczny również uważam za wirujące zaburzenie przestrzeni podobnie jak proton czy przede wszystkim foton. Z moich obserwacji widm w badaniach spektrofotometrycznych w podczerwieni wynika, że orbita molekularna może składać się z całkowitej wielokrotności obwodu elektronu jako wirującego pierścienia. Fotony absorbowane przez elektrony wiązań chemicznych mają ściśle określone wartości energii, które rosną wraz z energią elektronów a różnice energii fotonów maleją wraz z kolejnymi porcjami skwantowanej energii elektronów. W przypadku fotonu im większa jest jego energia tym mniejszy jest jego obwód. W przypadku elektronu jest prawdopodobnie tak samo. Im większa energia elektronu tym jego obwód jest mniejszy. Dlatego musi wykonać więcej obrotów aby pokonać dystans orbitalu molekularnego. Podobnie jest w orbitalach atomowych. Aby układ był stabilny rezonansowo i nie ulegał rozchwianiu to kolejne porcje energii wzbudzającej elektron muszą przenosić go w taki

stan aby ilość obrotów na drodze orbitalu molekularnego była również całkowitą wielokrotnością obwodu elektronu wzbudzonego. Każde kolejne wzbudzenie energii elektronu wywoła efekt w postaci jego krótszego obwodu. Wzbudzenie energii elektronów wiążących zmniejsza ich średnicę i muszą się szybciej obracać wokół własnej osi. Te osie obrotów dla pary elektronów wiążących mają przeciwne kierunki czyli spin. Zjawiska te są bardzo dobrze widoczne w odpowiednio zarejestrowanych widmach spektrofotometrycznych z odpowiednio dużą rozdzielczością.



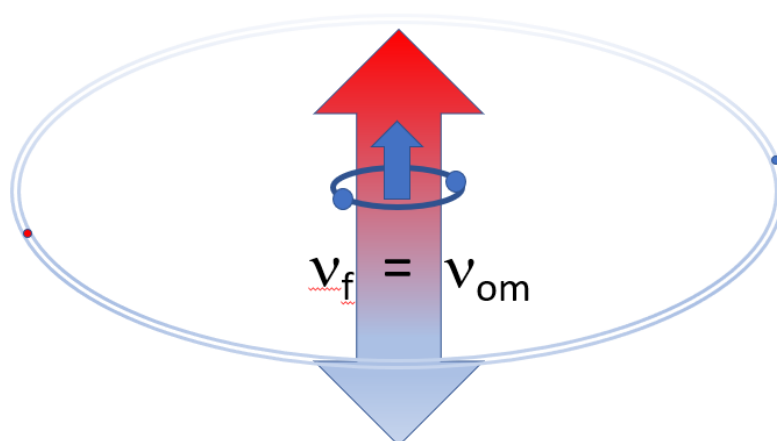
Rys. 17. Obraz struktury potrójnego wiązania chemicznego. Czerwone koła to jądra atomowe (proporcja niezachowana), niebieskie koła to pole elektryczne wewnętrznych orbitali atomowych, „-Fe” to siła odpychania elektrostatycznego, niebieskie kropkowane pierścienie to obwody toru elektronów wiążących w wiązaniach („σ”, „π₁”, „π₂”) poruszających się w polach magnetycznych atomów.

Cienkie czerwone pionowe elipsy (N_e i S_e) to lokalne pola magnetyczne atomów.

Fig. 17. Image of the structure of a triple chemical bond. The red circles are atomic nuclei (proportion not preserved), blue circles are the electric field of internal atomic orbitals, “-Fe” is the electrostatic repulsion force, the blue dotted rings are bonding electron track circuits in bonds („σ”, „π₁”, „π₂”) moving in the magnetic fields of atoms. The thin red vertical ellipses (N_e and S_e) are local magnetic fields of atoms.

3.3. Charakterystyka oddziaływań foton – ugrupowanie chemiczne

W jaki sposób fotony w badaniach spektrofotometrycznych oddziałują z orbitalami molekularnymi? Weźmy prosty przykład. Długość wiązania C=O to około 116 pm. Liczba falowa fotonu wchodzącego w rezonans z tym wiązaniem dla ugrupowania w grupie amidowej to około 1650 cm⁻¹. Długość fali rezonującego fotonu to około 6.06 μm. Biorąc pod uwagę założenie, że średnica fotonu to λ/π , wówczas jego średnica wynosi 1.93 μm. Proporcja średnicy fotonu 1650 cm⁻¹ do długości wiązania C=O to 1.93 μm / 116 pm, czyli około $1.66 \cdot 10^4$. Gdybyśmy proporcjonalnie zwiększyli długość wiązania chemicznego C=O do 1 m to foton wchodzący w rezonans z elektronami tego wiązania musiał by mieć średnicę 16.6 km. W takim przypadku wewnątrz fotonu mogło by się znaleźć $2.75 \cdot 10^8$ podobnych wiązań chemicznych. Ale rozważmy model fotonu z wewnętrzną osią pola magnetycznego wirującego z częstotliwością fotonu. Orbital molekularny również indukuje wirujące pole magnetyczne z częstotliwością obiegu elektronów (Rys. 18).



Rys. 18. Oddziaływanie fotonu z orbitalem molekularnym (proporcje niezachowane):
 v_f – częstotliwość wirowania pola magnetycznego fotonu, v_{om} – częstotliwość wirowania pola magnetycznego orbitalu molekularnego, niebieska elipsa to orbital molekularny, podwójna elipsa to orbita fenomenologicznego fotonu.

Fig. 18. Interaction of a photon with a molecular orbital (proportions not preserved):
 v_f – rotation frequency of the photon's magnetic field, v_{om} – rotation frequency of the magnetic field of the molecular orbital, the blue ellipse is the molecular orbital, the double ellipse is the orbit of the phenomenological photon.

Oddziaływanie pola magnetycznego fotonu z orbitalami (atomowym lub molekularnym) możemy porównać do wzbudzenia prądu w uzwojeniu wtórnym transformatora lub do oddziaływania pola magnetycznego stojana silnika elektrycznego na wirnik w osi silnika. Kreacja i emisja fotonów w takim modelu wyglądała by jak prądnica elektryczna, która powoduje poprzez ruch pól magnetycznych wirnika indukcję wirową prądu elektrycznego w uzwojeniach stojana. Czas jaki ma foton na spotkanie i przekazanie energii do elektronów w orbitalach molekularnych to około 10^{-18} s. W tym czasie pola magnetyczne obu obiektów muszą się znaleźć dokładnie w tej samej linii (centralnej osi magnetycznej). Częstotliwości pól magnetycznych obu obiektów muszą być jednakowe i w odpowiedniej przeciwnej fazie drgań. Płaszczyzna fotonu i orbitalu musi być jednakowa. Jeden obrót elektronów do tej samej pozycji to około $0.36 \cdot 10^{-16}$ s. Wynika z tego, że foton spotyka drgania magnetyczne orbitalu molekularnego w położeniu w około dwa rzędy wielkości mniejszej części obwodu wiązania molekularnego, co odpowiada możliwemu odchyleniu faz obu drgań. Foton musi posiadać energię równą całkowitej wielokrotności przejść kwantowych energii elektronów. Energia fotonu musi zmniejszyć średnicę elektronu w taki sposób aby ilość obrotów elektronu wokół własnej osi na długości orbity molekularnej zmieniała się o 1, 2, 3 itd. do poziomu maksymalnej możliwej do skumulowania energii kinetycznej. W następnej kolejności dochodzi do rozproszenia energii w postaci fotonów lub oderwania się elektronu od orbity molekularnej. Kilka jednocześnie występujących warunków koniecznych do absorpcji fotonu przez orbital molekularny to podstawowy mechanizm dla obu obiektów. Jeżeli fotony mają wyższe harmoniczne drgań podstawowych, czyli oscylują dwa razy szybciej, cztery razy szybciej lub osiem razy szybciej, to zjawisko absorpcji również może nastąpić przy spełnieniu wszystkich wcześniej wymienionych warunków. Natomiast prawdopodobieństwo takiego zjawiska spada gwałtownie.

4. SPEKTRALNA BUDOWA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

Związki chemiczne to układy połączonych orbitalami molekularnymi atomów. Różnią się rodzajem atomów, ich ilością, rodzajami wiązań chemicznych oraz konfiguracją i konformacją cząsteczek. W tym układzie przestrzennym orbitali molekularnych możemy wyróżnić układy trzech sąsiadujących atomów związanych dwoma lub wieloma orbitalami zwane ugrupowaniami. Ugrupowania znajdują się w sąsiedztwie innych atomów, ugrupowań, sąsiednich cząsteczek, w zróżnicowanych warunkach termicznych, ciśnienia, układach przestrzennych i wielu innych. Wszystkie wymienione czynniki wpływają na oscylacje elektronów wiążących (Tab. 1), a nawet tych elektronów, które znajdują się poniżej powłoki walencyjnej atomów. Wirujące elektrony w orbitalach położonych względem siebie pod różnymi kątami i z różnymi okresami rotacji tworzą chwilowe konfiguracje przestrzenne oscylatorów elektrycznych, które indukują własne osie wirujących pól magnetycznych, które są w stanie oddziaływać z fotonami. Ten rodzaj chwilowych układów przestrzennych pól elektrostatycznych i ich oscylacji nazywa się oscylacjami deformacyjnymi. Krótko na ich temat.

Przedstawione powyżej informacje dotyczą oddziaływań, nazwijmy to, zjawisk fotoelektrycznych, których skutkiem jest pochłanianie lub w odwrotnym kierunku emisja fotonów przez orbitale ugrupowań związków chemicznych. Żeby foton mógł znaleźć swój układ oscylujących pól magnetycznych musi go „zobaczyć”, inaczej mówiąc musi dotrzeć do niego. Wchodzimy zatem do świata oddziaływań optycznych, które są bezpośrednio uwarunkowane średnicą „moich fenomenologicznych” fotonów. Kilka podstawowych informacji o złożoności zjawisk optycznych w komorach pomiarowych spektrofotometrów i nie tylko.

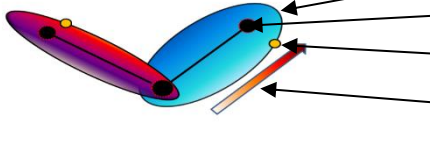
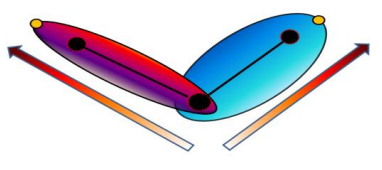
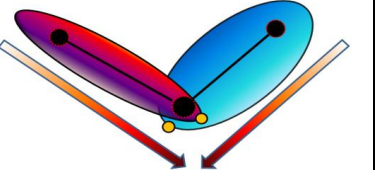
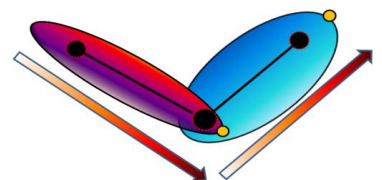
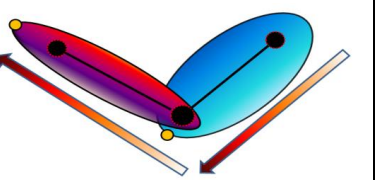
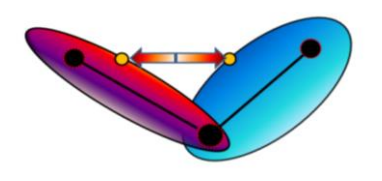
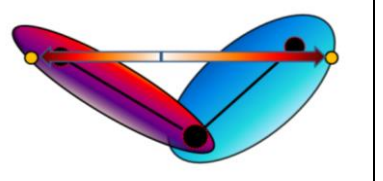
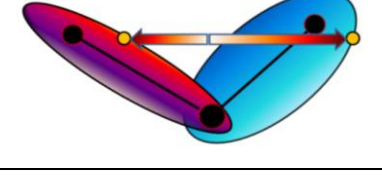
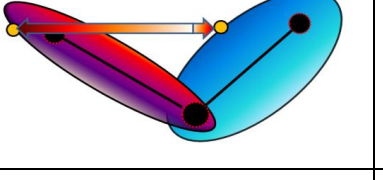
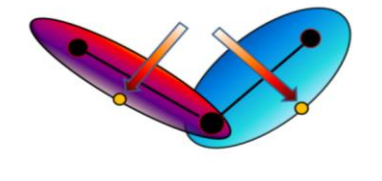
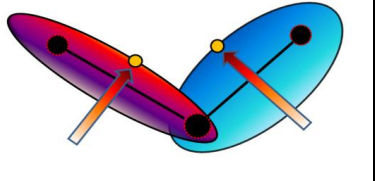
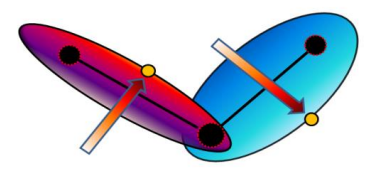
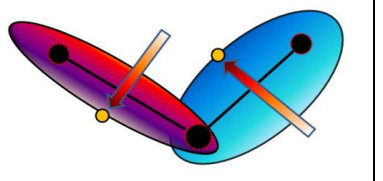
5. ZJAWISKA OPTYCZNE W KOMORACH POMIAROWYCH SPEKTROFOTOMETRÓW

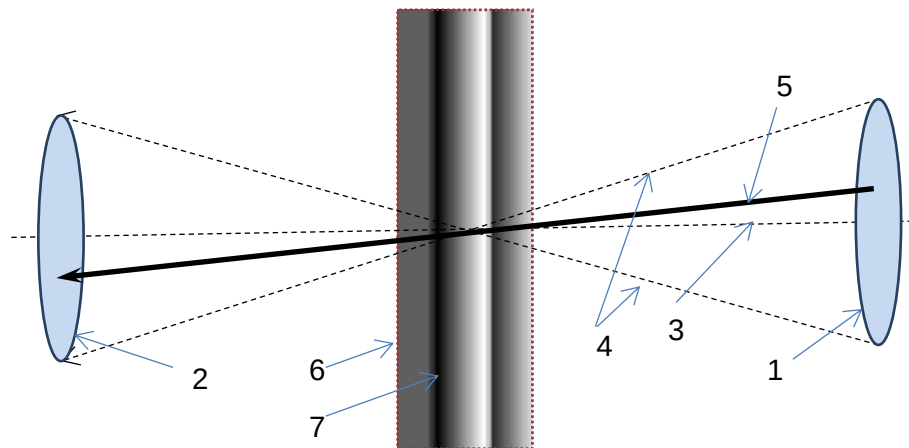
Zjawiskami optycznymi możemy nazwać wszelkie zmiany zachodzące w strumieniu fotonów. Zmiany te mogą być związane ze wszystkimi parametrami fotonu, które są opisane wcześniej. Może dochodzić do zmiany kierunku poruszania się fotonu, zwrotu i wartości prędkości, absorpcji części energii całkowitej, zmiany kąta i płaszczyzny polaryzacji. Do wszystkich tych zjawisk dochodzi na granicy ośrodków różniących się między sobą wartością gęstości optycznej lub występowania w ośrodku substancji oddziałujących w sposób absorpcyjny. Gęstość optyczną możemy sobie wyobrazić jako nagromadzenie deformacji elektrycznych przestrzeni. W związku z tym, że związki chemiczne na zewnątrz zbudowane są z elektronów to możemy gęstość optyczną porównać z gęstością elektronową ośrodka. Ponieważ foton jest obdarzony potencjałem dodatnim i ujemnym będzie to w sposób naturalny wymuszało szereg specyficznych zjawisk na granicy optycznej (skokowej różnicy gęstości elektronowej). Z reguły w badaniach spektrofotometrycznych mamy do czynienia z wieloma zjawiskami optycznymi i fotoelektrycznymi zachodzącymi jednocześnie. W pomiarach spektroskopowych używa się raczej prostych układów optycznych. Zjawiska optyczne zachodzące w tych układach powodują wpływ na sygnał detektora i nie są proste do interpretacji.

W najprostszym eksperymencie spektrofotometrycznym wiązka promieniowania przechodzi przez folię lub pastylkę z bromku potasu (KBr). Standardowa forma do pastylek ma średnicę 13 mm i przekrój około 133 mm². Krótko scharakteryzowana geometria wiązki pomiarowej w spektrofotetrze "Nicolet 6700": kąt bryłowy wiązki wynosi około 10°, a gęstość energii przy okienkach komory pomiarowej i w jej ognisku zmienia się około 11krotnie. Przy średnicy uchwytu 12.5 mm przez próbkę przechodzi maksymalnie 13.75 jw (jednostek względnych energii wiązki) w stosunku do 14.15 jw dla całej wiązki. Można powiedzieć, że uchwyt i skupienie wiązki dobrano w taki sposób, aby nie tracić energii na przesłonie, którą stanowi metalowy uchwyt pastylki. Schemat przejścia wiązki pomiarowej przez próbkę w postaci płaskiej folii lub pastylki pokazano na (Rys. 19).

Tab. 1. Schematy ugrupowania i oscylacji oraz kierunku zmian położenia pozornych biegunów pola elektrycznego generowanego przez krążące po orbitalach molekularnych elektrony.

Tab. 1. Schemes of grouping and oscillation as well as the direction of changes in the position of the apparent poles of the electric field generated by electrons circulating in molecular orbitals.

 Orbital molekularny atomy związku chemicznego elektrony wiązania chemicznego kierunek i płaszczyzna zmian położenia chwilowych (oscylacji) pola elektrycznego		
		Oscylacje rozciągające symetryczne w płaszczyźnie kartki
		Oscylacje rozciągające asymetryczne w płaszczyźnie kartki
		Oscylacje nożycowe w płaszczyźnie kartki
		Oscylacje wahające w płaszczyźnie kartki
		Oscylacje wachlarzowe prostopadle do płaszczyzny kartki, pionowo
		Oscylacje rotacyjne prostopadle do płaszczyzny kartki, poziomo



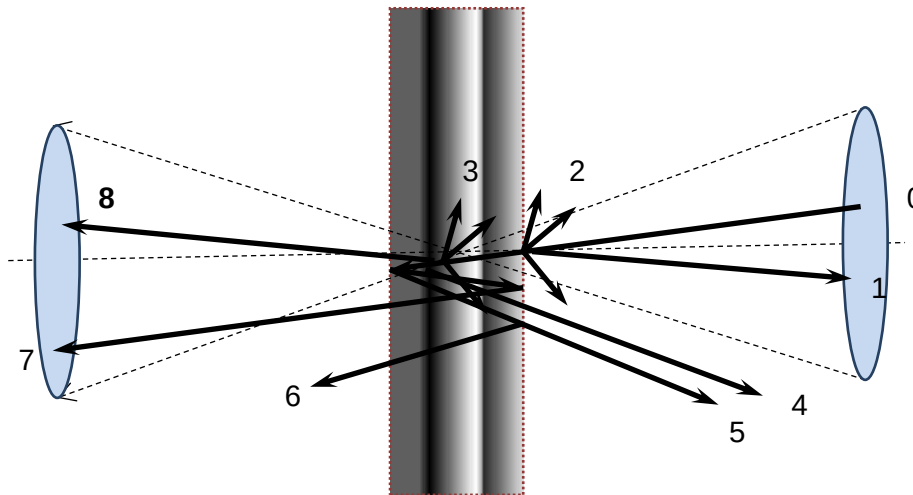
Rys. 19. Schemat optyczny komory pomiarowej przy przejściu wiązki pomiarowej przez płaską próbkę w metodzie transmisyjnej: 1 – okienko wejściowe od strony interferometru, 2 – okienko wyjściowe od strony detektora, 3 – oś optyczna, 4 – kąt bryłowy wiązki pomiarowej, 5 – foton docierający do okienka wyjściowego zawarty w kącie bryłowym wiązki, który zostanie zarejestrowany w detektorze w postaci sygnału odpowiedzi detektora w jw., 6 – niejednorodna powierzchnia próbki, 7 – niejednorodna struktura wewnętrzna próbki (warstwowa, zorientowana, krystaliczno-amorficzna itd.

z wewnętrznymi różnicami gęstości optycznej).

Fig. 19. Optical diagram of the measurement chamber when the measurement beam passes through a flat sample in the transmission method: 1 – entrance window from the interferometer side, 2 – exit window from the detector side, 3 – optical axis, 4 – solid angle of the measurement beam, 5 – a photon reaching the exit window contained in the solid angle of the beam, which will be registered in the detector in the form of a detector response signal as above, 6 – non-uniform sample surface, 7 – non-uniform internal structure of the sample (layered, oriented, crystal-amorphous, etc. with internal differences in optical density).

Pomiaru widma możemy dokonać wówczas, gdy odpowiednia dla detektora ilość fotonów zawarta w kącie bryłowym wiązki (oznaczona nr "4" na Rysunku 19) dotrze do niego i umożliwi ich pomiar oraz zapis. Wszystkie pozostałe fotony mogą zostać albo zaadsorbowane przez oscylatory w próbce albo zostać rozproszone poza wiązkę pomiarową. Pierwsze i drugie zostaną zarejestrowane jako różnica pomiędzy pomiarem energii fotonów widma próbki i energii fotonów widma porównawczego (tła) w jw i przeliczone na jeden z możliwych sposobów zapisu energii wiązki pomiarowej w postaci absorpcji "A" (bezwymiarowej), transmitancji "T" (w skali bezwymiarowej w %) lub innych. Należy pamiętać, że widmo w swoim zapisie sumarycznym zawiera efekty wszystkich zjawisk zarówno tych, które nas interesują pod względem analitycznym jak i tych, które stanowią zakłócenia optyczne czy też aparaturowe. Do detektora musi dotrzeć odpowiednia ilość fotonów niezaadsorbowanych na oscylatorach i nie rozproszonych poza obszar pomiarowy. Na podstawie schematu (Rys. 20) omówimy niektóre ze zjawisk zachodzących w najprostszym układzie pomiarowym. Pokazano wybrane możliwe efekty odbicia się fotonów wiązki pomiarowej w czasie oddziaływania z próbką. Kierunek fotonu jest zaznaczony strzałką "0". Foton może odbić się zwierciadlanie od powierzchni próbki "1"; może ulec rozproszeniu na powierzchni zewnętrznej "2" lub na wewnętrznych elementach próbki w postaci wtrąceń, powierzchni laminatu, mikropełknięciach, pustych komorach itp. "3"; może ulec odbiciu od wewnętrznej powierzchni próbki stanowiącej jej niejednorodność "4" lub wewnętrznej powierzchni "5"; może ulec kilkukrotnemu wewnętrznemu odbiciu "6". We wszystkich z opisanych wcześniej zjawisk odbicia 1÷6 foton wydostaje się poza przestrzeń wiązki pomiarowej. W związku z tym energia tych fotonów będzie uwzględniona przez układ pomiarowy jako pozytywny sygnał w widmie ale nie niosący analitycznej informacji o próbce. Jednocześnie będzie ujęty jako wzrost absorpcji lub spadek transmitancji. Fotony te będą więc jedną ze składowych szeroko pojętego "tła widma". Foton może odbić się wielokrotnie od zewnętrznych lub wewnętrznych warstw próbki i wydostać się w przestrzeni wiązki pomiarowej w kierunku

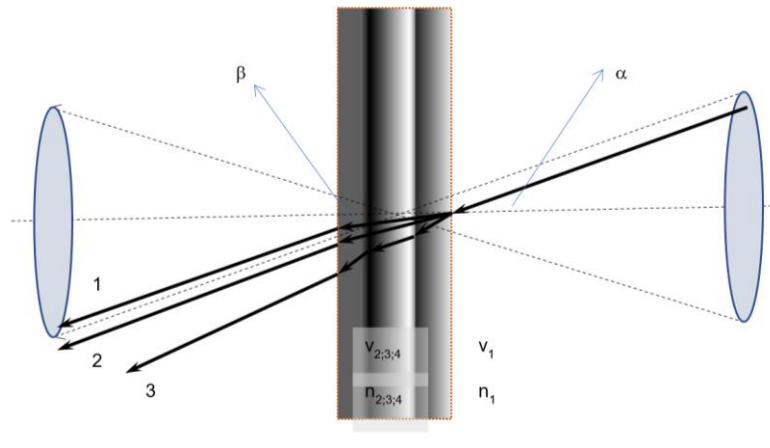
detektora. Fotony w wiązce oznaczonej nr „7” mogą ulegać w sprzyjających warunkach interferencji. Na widmach będą się ujawniały jako przebiegający z różną intensywnością (amplitudą) sinusoidalny sygnał wpisany (nałożony) w kształt linii pomiarowej. W wyniku odbić od elementów struktury próbki fotony mogą docierać w przestrzeni wiązki pomiarowej do detektora „8”. W tym przypadku fotony te tak jak pozostałe, które nie uległy oddziaływaniu z próbką dotrą do detektora i będą stanowiły sygnał pomiarowy.



Rys. 20. Schemat optyczny komory pomiarowej przy przejściu wiązki przez płaską próbkę w metodzie transmisyjnej z uwzględnieniem możliwości odbicia i rozproszenia się fotonów. 1 – foton odbity w sposób zwierciadlany pod kątem padania, 2 – foton rozproszony na powierzchni zewnętrznej, 3 – foton rozproszony na wewnętrznych elementach strukturalnych, 4 – foton odbity od powierzchni wewnętrznej w objętości próbki, 5 – foton odbity od powierzchni wewnętrznej próbki, 6 – foton odbity wielokrotnie od powierzchni wewnętrznych próbki, 7 – foton odbity wielokrotnie od powierzchni wewnętrznych próbki docierający do detektora niosąc sygnał interferencyjny w postaci sinusoidy o zmiennej amplitudzie, 8 – fotony po serii odbić docierające do detektora.

Fig. 20. Optical diagram of the measurement chamber when the beam passes through a flat sample in the transmission method, taking into account the possibility of reflection and scattering of photons: 1 – photon reflected spectrally at the angle of incidence, 2 – photon scattered on the outer surface, 3 – photon scattered on internal structural elements, 4 – photon reflected from the internal surface in the sample volume, 5 – photon reflected from the internal surface of the sample, 6 – a photon reflected many times from the internal surfaces of the sample, 7 – a photon reflected many times from the internal surfaces of the sample, reaching the detector, carrying an interference signal in the form of a sinusoid with variable amplitude, 8 – photons reach the detector after a series of reflections.

Przy przejściu fotonów wiązki pomiarowej przez płaską równoległościenną próbkę (Rys. 21) pokazano tylko nieliczne zjawiska zachodzące pomiędzy fotonami a materiałem próbki. Możliwość wielokrotnego załamania może doprowadzać do opuszczenia przestrzeni wiązki pomiarowej przez foton. Jednakże przy stosunkowo niewielkich kątach padania " α " około 5° kąty ugięcia " β " różnią się niewiele. Można przyjąć, że wiązka pomiarowa penetruje próbkę prostopadłe, a wszelkie nierówności powierzchni, które są większe lub równe długości fali fotonów będą powodowały silniejsze efekty ugięcia promieniowania i wówczas prawdopodobieństwo opuszczenia przestrzeni wiązki pomiarowej przez foton istotnie rośnie. Oczywiście fotony opuszczające wiązkę będą wpływać na podniesienie tła widma.



Rys. 21. Schemat optyczny komory pomiarowej przy przejściu wiązki przez płaską próbkę w metodzie transmisyjnej z uwzględnieniem możliwości załamania się fotonów na granicy różnych gęstości optycznych. α – kąt padania, β – kąt załamania, n_1 – względny współczynnik załamania światła w ośrodku "1", $n_{2,3,4}$ – względne współczynniki załamania światła w ośrodku "2", v_1 – prędkość fotonów w ośrodku "1", $v_{2,3,4}$ – prędkości fotonów w ośrodku "2", 1 – fotony po podwójnym załamaniu na zewnętrznych powierzchniach docierają do detektora, 2 – fotony po podwójnym załamaniu na wewnętrznych powierzchniach opuszczają przestrzeń wiązki pomiarowej i nie docierają do detektora, 3 – fotony po wielokrotnym załamaniu na wewnętrznych powierzchniach opuszczają przestrzeń wiązki pomiarowej i nie docierają do detektora.

Fig. 21. Optical diagram of the measurement chamber when the beam passes through a flat sample in the transmission method, taking into account the possibility of photon refraction at the border of different optical densities. α – angle of incidence, β – angle of refraction, n_1 – relative refractive index in medium "1", $n_{2,3,4}$ – relative refractive indices in medium "2", v_1 – photon speed in medium "1", $v_{2,3,4}$ – photon velocities in medium "2", 1 – after double refraction on the outer surfaces, photons reach the detector, 2 – after double refraction on the outer surfaces the photons leave the space of the measurement beam and do not reach the detector, 3 – after repeated refraction on the internal surfaces the photons leave the space of the measurement beam and do not reach the detector.

W wyniku pokonywania granicy gęstości optycznych poprzez foton możemy opisać kilka dodatkowych zjawisk, które będą towarzyszyły temu procesowi. Wymieńmy zależności fizyczne pomiędzy wiązką padającą a ugiętą.

Dla kątów padania " α " i załamania " β " oraz ośrodków "1" i "2" możemy zapisać:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad (7)$$

gdzie:

n_1 – względny współczynnik załamania światła dla ośrodka "1", w którym prędkość fotonu wynosi v_1 i jest obliczony z zależności $n_1 = c/v_1$ (c – prędkość światła w próżni).

n_2 – względny współczynnik załamania światła dla ośrodka "2", w którym prędkość fotonu wynosi v_2 i jest obliczony z zależności $n_2 = c/v_2$.

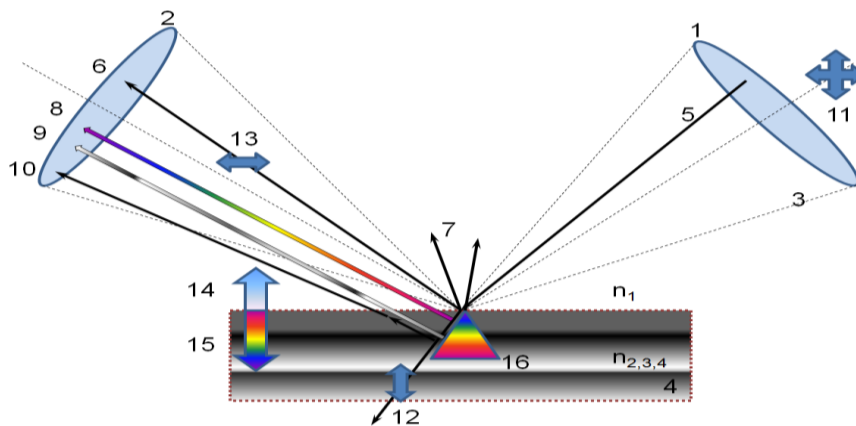
Pamiętając o zależności pomiędzy częstotliwością fotonu, długością jego fali i prędkością możemy zapisać równanie:

$$v_1 = v_1 / \lambda_1 \quad (8)$$

gdzie: v_1 – częstotliwość fotonu, v_1 – prędkość fotonu, λ_1 – długość fali.

Parametry fotonu zmieniają się w momencie przejścia przez granicę gęstości optycznych. Zmieniają się również wobec tego zależności pomiędzy oscylatorami w próbce a częstotliwością fotonu. Dalszą konsekwencją będzie przesuwanie się częstotliwości rezonansowych, a w zapisie widmowym będzie to skutkowało przesuwaniem się pasm absorpcyjnych.

Rozpatrując prosty eksperyment z rozszczepieniem promieniowania przez pryzmat dowiadujemy się, że kąty załamania promieniowania są zależne od długości fali (w powiązaniu z ich częstotliwością). W najmniejszym stopniu w świetle widzialnym załamują się fotony czerwone a najsilniej fioletowe. Zjawisko to przy stosunkowo niewielkich kątach padania ma mały wpływ na wyniki badań spektroskopowych w konfiguracji transmisyjnej, jednakże przy eksperymentach odbiciowych i ATR (Attenuated Total Reflection) lub z wykorzystaniem kryształu diamentu ma istotne znaczenie (Rys. 22). W diamentcie prędkość fotonów spada do około $1.25 \cdot 10^8$ m/s. Rozpatrując wielowarstwowe układy, przez które przechodzi wiązka pomiarowa te zjawiska będą się mnożyć. Oddziaływanie fotonów z oscylatorami próbki będzie się komplikowało, a zapis widmowy będzie zawierał superpozycję wszystkich tych zjawisk (Rys. 22).



Rys. 22. Schemat optyczny komory pomiarowej przy odbiciu wiązki od płaskiej próbki w metodzie odbiciowej: n_1 – współczynnik załamania światła dla otoczenia próbki (otoczeniem miejsca odbicia promieniowania może być powietrze lub inna substancja, w tym diament, jodochlorek talu, chlorek srebra itp., w tym przypadku mówimy o technikach ATR), $n_{2,3,4}$ – współczynniki załamania światła w anizotropowej próbce.

Fig. 22. Optical diagram of the measuring chamber when the beam is reflected from a flat sample in the reflection method: n_1 – refractive index for the sample surroundings (the surroundings of the radiation reflection site may be air or another substance, including diamond, thallium iodochloride, silver chloride, etc., in this case, we are talking about ATR techniques), $n_{2,3,4}$ – refractive indices in an anisotropic sample.

Opis zjawisk w konfiguracji pomiarowej w odbiciu wiązki pomiarowej od powierzchni próbki:

- (1) Układ ogniskujący od strony źródła.
- (2) Układ ogniskujący od strony detektora.
- (3) Przestrzeń wiązki pomiarowej.
- (4) Próbkę o niejednorodnej lub warstwowej budowie wewnętrznej i chropowatej powierzchni.
- (5) Foton padający na próbkę.
- (6) Fotony odbite od powierzchni próbki w sposób zwierciadlany bez zmiany parametrów falowych. Ta część promieniowania wpływa na obniżenie wartości absorpcji widma i wzrost transmitancji. Nie niesie również żadnych informacji o budowie chemicznej próbki. W przypadku próbek o powierzchni nierównomiernej, której faktura powierzchni rozmiarami zbliżona jest do długości fali, wówczas tło rozpraszania nie jest liniowe i płaskie tylko przebiega w widmie w postaci krzywych o złożonym kształcie.

(7) Fotony rozproszone poza przestrzeń wiązki pomiarowej. Zjawisko rozpraszania fotonów po odbiciu od powierzchni jest w większości próbek dominujące. Rozproszone promieniowanie niesie z sobą informacje o budowie chemicznej próbki. Dlatego układy optyczne w pomiarach odbiciowych rozbudowuje się o duże zwierciadła zbierające promieniowanie rozproszone lub umieszcza się próbki wewnątrz tzw. sfer całkujących, które po wielokrotnym wewnętrznym odbiciu kierują fotony do detektora.

(8) Wiązka promieniowania, które weszło w interakcję z oscylatorami próbki i docierając do detektora niesie informację o próbce.

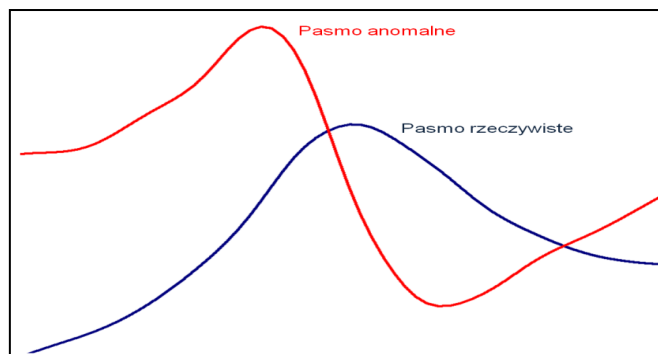
(9) Promieniowanie odbite od powierzchni próbki w sposób anomalny. Zjawisko to jest efektem zmian współczynnika załamania światła w pobliżu częstotliwości własnej oscylatora rezonującego z fotonami. Zjawisko to nasila się w kierunku dłuższych fal (mniejszych energii). Można je zaobserwować również w eksperymentach transmisyjnych i ATR. Kształt pasm anomalnych przypomina ujemną pierwszą pochodną pasma rzeczywistego i w taki sposób można je rozpoznać na fragmencie widma i wydzielić z pozostałego "niezdeformowanego anomalnie" zakresu pomiarowego (Rys. 23).

(10) Promieniowanie odbite od głębszych warstw próbki. W przypadku interferencji fotonów na widmie może pojawiać się sygnał sinusoidalnej linii o zmiennej amplitudzie, podobnie jak w pomiarach transmisyjnych (Rys. 24).

(11) W przypadku gdy na powierzchnię próbki pada wiązka niespolaryzowana w efekcie odbicia i załamania wiązka odbita (13) będzie się częściowo lub całkowicie polaryzować równolegle do płaszczyzny próbki a załamana (12) prostopadłe do niej. Efekty polaryzacji fotonów wiązki odbitej będą również efektem anizotropii optycznej próbki, orientacji wewnętrznej cząsteczek lub kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji na centrach chiralnych. Wszystkie te efekty będą się nakładać.

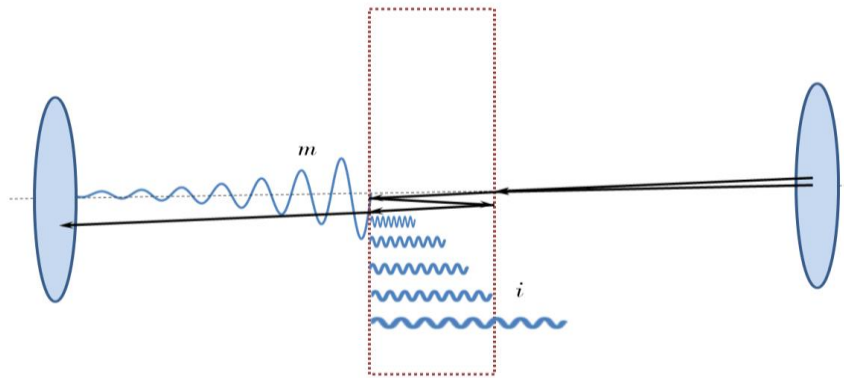
(14) (15) Widmo rejestrowane przez układ pomiarowy będzie pod względem ilościowym reprezentowane przez fotony, które dotarły do detektora (14) w stosunku do tych, które zostały pochłonięte lub rozproszone (15). Wypadkowa tych drugich niesie z sobą informacje o próbce.

(16) Schematycznie pokazane zjawisko głębokości penetracji powierzchni próbki. Generalnie im większa długość fali fotonu tym głębiej wnika on pod powierzchnię próbki. W tym konkretnym przypadku dotyczy fotonów opisanych jako nr 6, 8, 9, 10, które decydują o kształcie widma. Głębokość penetracji jest również zależna od współczynników załamania fotonów dla danego ośrodka i ich długości fali (obwodu) oraz współczynnika absorpcji dla oscylatorów próbki. Jest to więc efekt nałożenia się wielu cech próbki i fotonów. Zjawisko głębokości penetracji próbki od długości fali możemy wytłumaczyć fenomenologicznym modelem pokazanym na (Rys. 25).



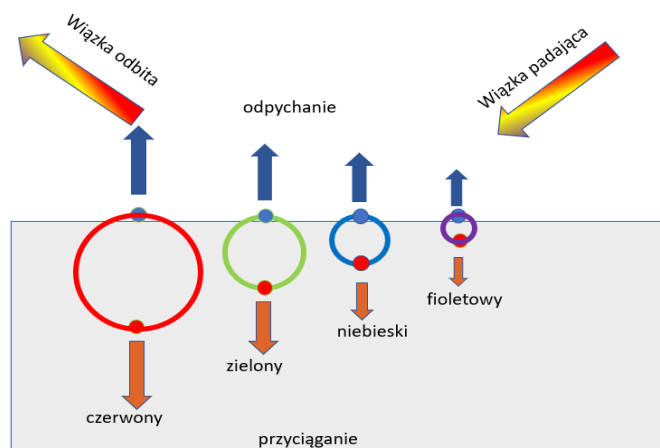
Rys. 23. Obraz pasma anomalnego oraz rzeczywistego na przykładzie oscylatora C=O w grupie estrowej granulatu PET. Pasma anomalne zarejestrowane za pomocą przystawki dyfuzyjnej, rzeczywiste za pomocą przystawki fotoakustycznej.

Fig. 23. Image of the anomalous and real bands on the example of the C=O oscillator in the ester group of PET granules. Anomalous band recorded with a diffusion device, real band with a photoacoustic device.



Rys. 24. Schemat optyczny komory pomiarowej przy przejściu wiązki przez płaską próbkę w metodzie transmisyjnej z uwzględnieniem możliwości interferencji fotonów po wielokrotnym odbiciu na granicy różnych gęstości optycznych: "i" – interferujący foton w wizualizacji falowej, "m" – efekt interferencji fotonów "i".

Fig. 24. Optical diagram of the measurement chamber when the beam passes through a flat sample in the transmission method, taking into account the possibility of photon interference after multiple reflection at the border of different optical densities: "i" – interfering photon in wave visualization, "m" – interference effect of "i" photons.



Rys. 25. Schemat odbicia fenomenologicznych fotonów od powierzchni materiału w zależności od średnicy fotonu λ/π .

Fig. 25. Scheme of reflection of phenomenological photons from the material surface depending on the photon diameter λ/π .

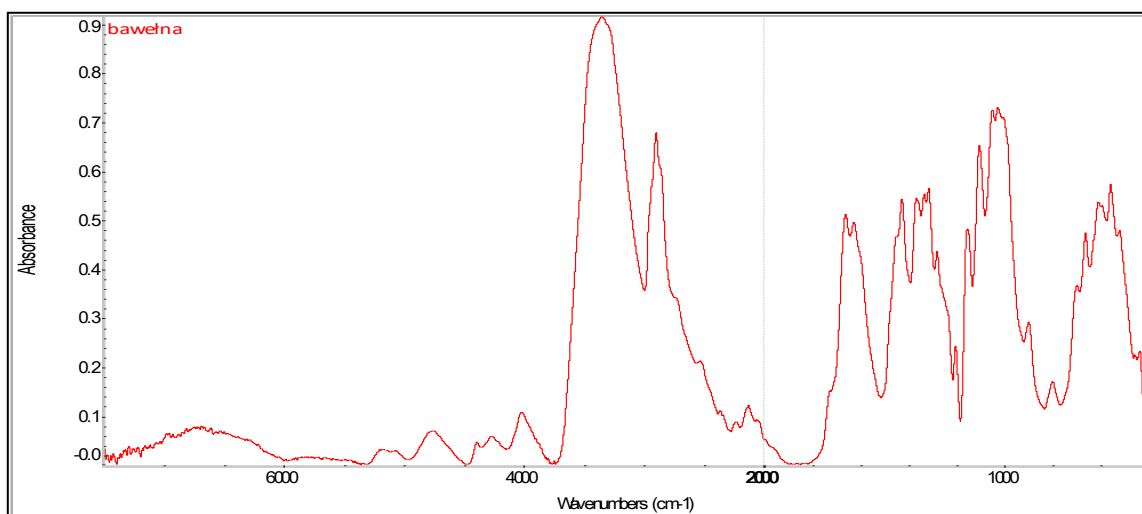
Przy przejściu przez płaski obiekt fotony wiązki pomiarowej mogą ulegać wielokrotnemu odbiciu od ścianek preparatu. W wyniku odbicia we wnętrzu preparatu będą się spotykać odbite fotony. Jeżeli spotkają się w tej samej fazie ruchu i kierunku propagacji wówczas lokalnie energia wiązki wzrośnie. Jeżeli spotkają się w przeciwnych fazach ruchu wówczas lokalnie energia wiązki zmaleje. Efekt interferencji fotonów na powierzchniach próbki jest największy jeżeli długość interferującej fali jest równa odległości między płaszczyznami powierzchni próbki. W przypadku preparatów, które badamy za pomocą zakresu promieniowania w średniej podczerwieni mamy z reguły do czynienia z większymi grubościami próbki od maksymalnej długości fali fotonów. Zakres pomiarowy zawiera się pomiędzy $2.5\div 25\text{ }\mu\text{m}$. Biorąc pod uwagę zakres pomiarowy rozpoczynający się z lewej strony wartością długości fali $2.5\text{ }\mu\text{m}$ (4000 cm^{-1}), wpisany w kształt widma efekt interferencji wygląda jak linia "m" na schemacie (Rys. 24). Na podstawie odległości pomiędzy maksimami lokalnymi efektu interferencji foto-

nów możemy wyznaczyć z dużą dokładnością odległość między powierzchniami próbki. Zjawisko interferencji w badaniach transmisyjnych jest szczególnie uciążliwe w przypadku cienkich folii, pastylek lub kuwet o małym odstępie ścianek. Nawet stosowanie podobnych kuwet pomiarowej i odniesienia w badaniach spektrofotometrycznych cieczy nie wyklucza ujawnienia się efektów interferencyjnych z uwagi na różne właściwości optyczne cieczy badanej i odniesienia.

Powierzchnia próbek w warunkach klimatu normalnego zawsze jest pokryta warstewką zaadsorbowanej z powietrza wilgoci. Woda oraz para wodna bardzo silnie absorbują promieniowanie w zakresie średniej podczerwieni. Zjawiska optyczne i fotoelektryczne w związku z tym będą obarczone wpływem absorpcji wody wraz z silnymi zjawiskami anomalnymi. Jest to zjawisko szczególnie uciążliwe w przypadku rejestracji widm o bardzo słabym sygnale fotoelektrycznym a silnym wpływie zjawisk optycznych.

Uwzględniając powyższe informacje możemy przystąpić do rejestracji widm dobierając w sposób szczególny preparatykę i parametry pomiarowe oraz sposób prezentacji widma. Wiedza na temat tych parametrów to temat na następne opracowanie. Efekt rejestracji widma włókien bawełny oraz podstawowe dane pomiarowe zamieszczono poniżej (Rys. 26).

Parametry pomiaru widma bawełny: zakres pomiarowy $8000 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$, rozdzielczość $4,0 \text{ cm}^{-1}$, liczba skanów 16, pomiar transmisyjny w kolimatorze wiązki, tło odniesienia – powietrze, widmo po rejestracji znormalizowano poprzez odjęcie liniowego tła rozpraszania w punktach 5300;4462;3752;1820;404 liczb falowych, korekcja zakłóceń ujemnymi drugimi pochodnymi, powierzchnia widma skorelowana do 1000 ju (jednostek umownych).



Rys. 26. Widmo transmisyjne włókien bawełny w kolimatorze wiązki po normalizacji.

Fig. 26. Transmission spectrum of cotton fibers in the beam collimator after normalization.

6. ZAMIAST PODSUMOWANIA

Praca powinna otworzyć horyzonty fenomenologiczne szerszej grupy naukowców i może posłużyć innemu spojrzeniu na świat promieniowania. Udowadnianie naukowe i eksperymentalne teorii fotonu jako wirujących ładunków elektrycznych oraz pomiar ich pola magnetycznego może nie być możliwy jeszcze w długim okresie czasu, ale jeżeli te przypuszczenia pozwolą wyjaśnić choć jedną cechę światła i zachodzących zjawisk pomiędzy fotonami a materią, wówczas korzyść zostanie osiągnięta.

MATERIAŁY ŹRÓDŁOWE

Witryna 1: <https://byjus.com/physics/photon/>

Witryna 2: https://www.google.com/imgres?imgurl=https%3A%2F%2Fxnxx.com%2FImages%2FPhysics%2FPhotons%2FEMWave.png&tbid=eqOJIEUN85IEFM&vet=12ahUKEWjAj8XS_OOCaXVki_0HHfJQATsQMygBegQIARBU..i&imgrefurl=https%3A%2F%2Fxnxx.com%2FPhotons.html&docid=jasU32ta4o0RoM&w=318&h=192&q=photon%20wave&client=firefox-b-d&ved=2ahUKEWjAj8XS_OOCaXVki_0HHfJQATsQMygBegQIARBU

Witryna 3: <https://www.vedantu.com/physics/pair-production>

Witryna 4: https://www.google.com/imgres?imgurl=x-raw-image%3A%2F%2F726b027dfbf7bc22d0036a913362fc6a40baa-abd91281dce0637d9f7181edd82&tbid=lrz3-30Ca3LCNM&vet=12ahUKEWjvgKSV2dKCAxVa3gIHHct7CsgQMyhkegUIARCoAg..i&imgrefurl=https%3A%2F%2Fphysics.unm.edu%2FCourses%2FFields%2FPhys2310%2FLectures%2Flecture34.pdf&docid=f9qGows_19kknM&w=324&h=450&q=pair%20creation%20process&client=firefox-b-d&ved=2ahUKEWjvgKSV2dKCAxVa3gIHHct7CsgQMyhkegUIARCoAg

Witryna 5: <https://www.google.com/imgres?imgurl=https%3A%2F%2Feduinput.com%2Fwp-content%2Fuploads%2F2022%2F07%2Fimage-of-pair-production.png&tbid=ExkXNeVMwrEi0M&vet=12ahUKEWjvgKSV2dKCAxVa3gIHHct7CsgQMygJegQIARBk..i&imgrefurl=https%3A%2F%2Feduinput.com%2Fpair-production-definition-and-example%2F&docid=6RxZ0RGLq-cLoM&w=1024&h=630&q=pair%20creation%20process&client=firefox-b-d&ved=2ahUKEWjvgKSV2dKCAxVa3gIHHct7CsgQMygJegQIARBk>

Witryna 6: <https://www.youtube.com/watch?v=r8xBSRkzImg>

Witryna 7: https://pl.wikipedia.org/wiki/Masa_relatywistyczna

Witryna 8: <https://www.youtube.com/watch?v=g-tE6MN-wrE>

Witryna 9: <https://www.youtube.com/watch?v=vHXViZTxLXo>

Witryna 10: <https://www.youtube.com/watch?v=nTujP4jCbsg>

Witryna 11: <https://www.youtube.com/watch?v=60tmjXmzRco>

Witryna 12: <https://www.youtube.com/watch?v=gTdlvG1FVxc>