

---

# 3

## Metody, których podstawą są widma molekularne

---

### 3.1. Podstawy teoretyczne spektroskopii molekularnej (cząsteczkowej)

#### 3.1.1. Energia cząsteczki

W odróżnieniu od atomów, w których emisja i absorpcja promieniowania są związane wyłącznie ze zmianą energii optycznie czynnych elektronów, w cząsteczce mamy jeszcze energie związane z ruchami oscylacyjnymi i rotacyjnymi. *Ruch oscylacyjny* polega na tym, że jądra atomów wchodzących w skład cząsteczki drgają z określonymi częstotliwościami wzdłuż wiązań i w różnych kierunkach w stosunku do nich. *Ruch rotacyjny* polega na obrocie cząsteczki jako całości wokół osi przechodzącej przez jej środek masy. W cząsteczce występują więc trzy rodzaje ruchów [3.1].

Całkowitą energię cząsteczki  $E$  można w przybliżeniu przedstawić jako sumę trzech składników odpowiadających trzem rodzajom ruchu w cząsteczce

$$E = E_e + E_{os} + E_{rot} \quad (3.1)$$

gdzie:  $E_e$  – energia elektronowa (związana z ruchem elektronów),  $E_{os}$  – energia oscylacyjna (związana z ruchem oscylacyjnym),  $E_{rot}$  – energia rotacyjna (związana z ruchem rotacyjnym).

Istotnym czynnikiem, który umożliwia rozdzielenie energii całkowitej na te trzy składniki, jest różna wartość poszczególnych rodzajów energii.

Energia elektronowa w cząsteczce (wartości podobnej jak w atomie) jest wielokrotnie większa od energii oscylacyjnej, a ta z kolei jest większa od energii rotacyjnej. Można to schematycznie zapisać

$$E_e \gg E_{os} > E_{rot}$$

Różnice energii między poziomami elektronowymi wynoszą kilka elektronowoltów, między poziomami oscylacyjnymi dziesiąte i setne części eV, a między poziomami rotacyjnymi tysięczne części eV. Stosu-

ra)  $S$ . Oś ta leży bliżej cięższego z dwóch atomów, tj. bliżej atomu B. Należy zwrócić uwagę, że przez środek masy rotatora przechodzą dwie prostopadłe do siebie osie o jednakowych parametrach obrotów (oś  $OO'$  i prostopadła do niej). Obrót zachodzi wokół jednej z tych osi.

Energię rotacji rotatora sztywnego [3.2] określa wzór

$$E_{rot} = 2\pi^2\nu_{rot}^2 I \quad (3.2)$$

gdzie:  $\nu_{rot}$  – częstotliwość obrotów (liczba pełnych obrotów na sekundę),  $I$  – moment bezwładności.

Zmianom energii rotatora sztywnego odpowiada widmo ciągłe. Nie jest to zgodne z doświadczeniem, które wykazuje, że widmo rotacyjne cząsteczek składa się z pojedynczych linii. Energia rotacji cząsteczki jest więc skwantowana i nie może być opisana zgodnie z mechaniką klasyczną.

Przy stosowaniu teorii mechaniki kwantowej [3.1] energia rotatora

$$E_{rot} = h\nu_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (3.3)$$

gdzie:  $h$  – stała Plancka,  $\nu_{rot}$  – częstotliwość rotacji,  $J$  – kwantowa liczba rotacji, która może przyjmować wartość zero lub liczb całkowitych.

W obu wzorach występuje moment bezwładności  $I$ , który jest miarą bezwładności ciała w jego ruchu obrotowym wokół osi i równa się sumie iloczynów mas wszystkich cząstek układu przez kwadraty ich odległości od osi obrotu, czyli

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad (3.4)$$

Dla cząsteczki dwuatomowej AB moment bezwładności

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 \quad (3.5)$$

Dwie masy  $m_A$  i  $m_B$  zastępuje się jedną masą zredukowaną (efektywną)  $\mu$ , określoną na podstawie dwóch równań  $r_0 = r_A + r_B$  i  $m_A r_A = m_B r_B$ , wtedy

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r_0^2 = \mu r_0^2 \quad (3.6)$$

A zatem cząsteczka obracająca się wokół swego środka ciężkości może być uznana za równoważną cząsteczkę o masie  $\mu$  zakreślającej okrąg o promieniu  $r_0$ .

Energię rotacji wyrażoną wzorem (3.3) w jednostkach energii można także wyrażać w liczbach falowych po podzieleniu jej wartości przez iloczyn  $hc$

$$\bar{\nu} = \frac{E_{rot}}{hc} = \frac{h^2}{8\pi^2 I hc} J(J+1) = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) \quad (3.7)$$

gdzie  $\bar{\nu}$  – liczby falowe linii rotacyjnych w widmie w  $\text{cm}^{-1}$ .

Wyrażenie ułamkowe we wzorze (3.7) jest dla danej cząsteczki stałe i charakterystyczne, nazywa się je *stałą rotacyjną*, oznacza literą  $B^{1)}$  i wyraża w  $\text{cm}^{-1}$

$$\frac{h}{8\pi^2 I c} = B \quad (3.8)$$

Po podstawieniu  $B$  do wzoru (3.7) otrzymuje się dla liczb falowych

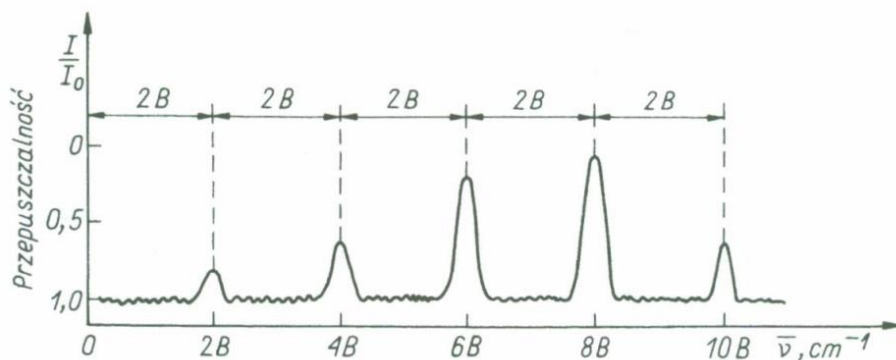
$$\bar{\nu} = BJ(J+1) \quad (3.9)$$

Aby wyrazić energię rotacji w zależności od stałej rotacyjnej, należy pomnożyć równanie (3.9) przez iloczyn  $hc$

$$E_{\text{rot}} = hcBJ(J+1) \quad (3.10)$$

### Widmo rotacyjne chlorowodoru

Na rysunku 3.2 przedstawiono obraz absorpcyjnego widma rotacyjnego cząsteczki HCl; składa się ono z szeregu równoległych pasm. Wynika to z tego, że rotacyjna reguła wyboru  $\Delta J = \pm 1$ , czyli możliwe są tylko przejścia między sąsiednimi poziomami. Energia rotacji w cząsteczce zmienia się nie w sposób ciągły, lecz skokowy, w zależności od wartości kwantowej liczby rotacji  $J$  (wzory (3.3) i (3.10)). Uzasadnienie odległości sąsiednich linii widma  $2B$  jest w poz. [7.11].



Rysunek 3.2. Absorpcyjne widmo rotacyjne cząsteczki HCl

Największe natężenie pasma o częstotliwości  $8B$  wskazuje, że najwięcej cząsteczek ma energię odpowiadającą poziomowi  $J = 3$  i przejście  $3 \rightarrow 4$  jest najbardziej prawdopodobne (patrz rozdz. 3.1.4). Znając odle-

<sup>1)</sup> Należy jednak zwrócić uwagę, że są autorzy, którzy stałą rotacyjną określają wzorem  $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$  [1.4] lub  $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$  [2.5], [2.9]. W pierwszym przypadku stała  $B$  jest wyrażona w jednostkach energii (J/cząsteczka), w drugim w hercach. Najczęściej jednak ([2.6], [3.1], [3.2]) jest wyrażona w  $\text{cm}^{-1}$  ze względu na określenie położenia linii w widmie. Profesor Kęcki w swojej monografii [1.10] dla stałej wyrażonej w  $\text{cm}^{-1}$  stosuje symbol  $\bar{B}$ .

głość między sąsiednimi liniami widma, wynoszącą  $2B$ , można wyznaczyć moment bezwładności  $I$ , a następnie – znając masy atomów – odległość między atomami  $r_0$ , co jest bardzo ważne. Na przykład wartość stałej rotacyjnej  $B$  dla chlorowodoru wynosi  $10,59 \text{ cm}^{-1}$ , zmierzony odstęp dwóch sąsiednich linii w widmie rotacyjnym HCl wynosi  $21,18 \text{ cm}^{-1}$ . Obliczony moment bezwładności  $I = 2,64 \cdot 10^{-47} \text{ kg/m}^2$ , masa zredukowana  $\mu$  cząsteczki HCl  $1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  [1.4]. Odległość między atomami chloru i wodoru obliczona na podstawie wzoru (3.6) wynosi

$$r_0 = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2,64 \cdot 10^{-47}}{1,63 \cdot 10^{-27}}} = 1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,127 \text{ nm}$$

Widmo oscylacyjno-rotacyjne chlorowodoru omówiono w rozdz. 3.1.4.

Natężenie poszczególnych linii rotacyjnych jest ściśle związane z liczbą cząsteczek o wartości energii rotacji odpowiadającej danemu poziomowi (co zwyczajowo nazywa się obsadzeniem przez cząsteczki danej substancji poziomów rotacyjnych) w stanie równowagi termicznej. Największe natężenie linii wskazuje, że najwięcej cząsteczek ma energię rotacji odpowiadającą poziomowi rotacyjnemu „wyjściowemu” dla tej linii.

### Model rotatora nieszywnego

Dokładniejsze badania linii widma rotacyjnego wskazują, że odległości między liniami dla większych wartości kwantowej liczby rotacji są coraz mniejsze. Cząsteczka wzbudzona do wyższych stanów rotacyjnych bowiem kręci się prędzej i wiązanie pod wpływem siły odśrodkowej nieco się rozciąga. W modelu rotatora sztywnego zakłada się stałą odległość między atomami w cząsteczce i pomija działanie siły odśrodkowej powodujące rozsuwanie jąder. Cząsteczkę realną należy przedstawić za pomocą modelu, w którym atomy są połączone rozciągliwą sprężyną. Wskutek zwiększenia się odległości między atomami moment bezwładności cząsteczki także się zwiększa, a odległości między liniami maleją (energia się zmniejsza).

Przybliżone wartości energii rotacji rotatora nieszywnego [3.1] określa wzór

$$E_{rot} = hc [BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2] \quad (3.11)$$

gdzie  $D$  – stała odkształcenia odśrodkowego (około 10 tysięcy razy mniejsza niż stała  $B$ ).

Dla małych wartości liczby  $J$  można pominąć drugi składnik wzoru. Poza tym wprowadzenie poprawki na „nieszywność rotatora” wywiera niewielki wpływ na wartości stałych rotacyjnych wyznaczonych doświadczalnie.

### Warunki powstawania widma rotacyjnego

Jak wspomniano, energia rotacji jest związana z obrotem cząsteczki (jako całości) dookoła osi prostopadłej do prostej łączącej atomy i przechodzącej przez środek ciężkości układu. Cząsteczka obraca się w wyniku zde-

rzeń z inną cząsteczką. Zderzenia takie mogą zachodzić, jeżeli cząsteczki mają swobodę ruchu, a więc w stanie gazowym. I rzeczywiście tylko dla par i gazów występują widma rotacyjne w postaci pojedynczych linii. Przy wzroście ciśnienia struktura rotacyjna zanika. W fazie ciekłej rotacje cząsteczek są zahamowane z powodu ich bliskości i wzajemnych oddziaływań.

Drugim warunkiem powstawania widma jest moment dipolowy. Cząsteczka ma moment dipolowy, jeżeli środki ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych się nie pokrywają. Zgodnie z zasadami elektrodynamiki klasycznej taki obracający się dipol jest źródłem emitującym falę elektromagnetyczną o częstotliwości równej częstotliwości jego obrotów. Natomiast padająca na ten rotator fala elektromagnetyczna o częstotliwości drgań równej częstotliwości jego obrotów ulegnie osłabieniu wskutek absorpcji. Cząsteczki niemające trwałego momentu dipolowego, np. cząsteczki składające się z dwóch jednakowych atomów  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  mające symetryczny rozkład ładunku, nie wykazują absorpcji w zakresie przemian czysto rotacyjnych.

### 3.1.3. Widmo oscylacyjne

#### Typy drgań (oscylacji)

Cząsteczka nie jest sztywnym zbiorem atomów. Modelowo może być przedstawiona jako układ kulek o różnej masie odpowiadających poszczególnym atomom oraz sprężyn o różnej sile odpowiadających wiązaniom chemicznym. W najprostszym modelu zakłada się, że izolowane fragmenty mogą oscylować niezależnie od pozostałej części cząsteczki. Rozróżnia się dwa podstawowe typy drgań w cząsteczce:

*drżania walencyjne* (rozciągające), podczas których odległość między dwoma atomami zwiększa się lub zmniejsza bez zmiany pierwotnej osi wiązania, czyli kąty między wiązaniami nie ulegają zmianom;

*drżania deformacyjne*, podczas których pozycje atomów zmieniają się w stosunku do pierwotnej osi wiązania, a długości wiązań praktycznie nie ulegają zmianie.

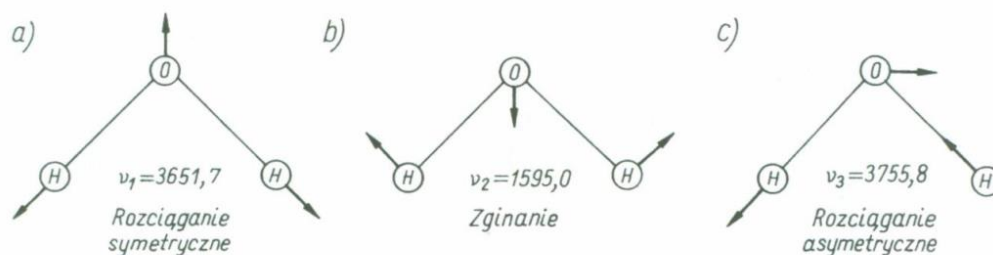
Drgania deformacyjne mogą być różnych rodzajów:

- drżania zginające (ang. bending) jest to ruch atomów w płaszczyźnie, podczas którego kąt między wiązaniami ulega zmianie. Mogą one mieć charakter drgań nożycowych (ang. scissoring), atomy poruszają się w fazach przeciwnych lub kołyszących (ang. rocking) atomy poruszają się w fazie,
- drżania wahadłowe (ang. wagging) jest to ruch atomów w fazie zgodnej nad i pod płaszczyzną,
- drżania skręcające (ang. twisting), w których atomy poruszają się poza płaszczyzną, jeden nad, a drugi pod płaszczyzną, jeden do przodu, a drugi do tyłu.

Drgania rozciągające i deformacyjne zachodzą z różną, ale określoną skwantowaną częstotliwością. Gdy na cząsteczkę pada promieniowanie podczerwone o częstotliwości takiej samej jak częstotliwość tych drgań, wówczas pochłania ona to promieniowanie i zwiększa się amplituda jej drgań. Cząsteczka, powracając ze stanu wzbudzenia do pierwotnego stanu podstawowego, wydziela pochłoniętą energię w postaci ciepła.

Aby nastąpiła absorpcja promieniowania, musi być spełniony jeszcze jeden warunek: drganie cząsteczki musi wywoływać zmianę momentu dipolowego cząsteczki.

Podstawowe drgania typowych cząsteczek trójatomowych ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ) przedstawiono na rys. 3.3 i 3.4. Dla cząsteczki wody są charakterystyczne trzy rodzaje drgań: symetryczne rozciągające (ruch jest w przybliżeniu symetrycznym rozciąganiem obu wiązań OH, rys. 3.3a), asymetryczne rozciągające (wiązania OH rozciągają się i skracają na zmianę, rys. 3.3c), drgania zginające (odległości między atomami są w przybliżeniu stałe, a ruch doprowadza głównie do zmiany kątów między wiązaniami, rys. 3.3b). Częstotliwość<sup>1)</sup> drgań deformacyjnych jest dużo mniejsza niż drgań rozciągających. Drgania deformacyjne wymagają na ogół mniejszej energii i dają pasma absorpcji leżące w zakresie fal dłuższych (mniejsze liczby falowe), natomiast pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym występują w zakresie fal krótszych; są to najczęściej intensywne pasma w podczerwieni [3.2]. Drgania rozciągające asymetryczne mają częstotliwość zbliżoną do drgań symetrycznych (na ogół nieco większą).



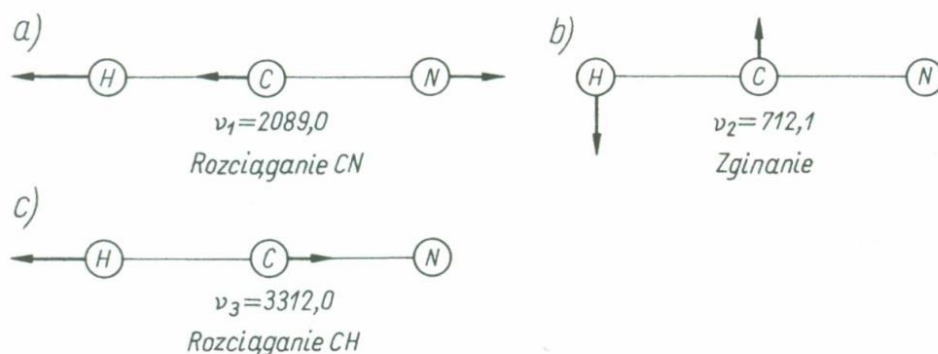
Rysunek 3.3. Drgania podstawowe atomów w cząsteczce  $\text{H}_2\text{O}$

Dla liniowej cząsteczki  $\text{HCN}$  są charakterystyczne cztery rodzaje drgań:

- rozciągające wiązanie CN (odległość atomów C i N zmienia się znacznie, podczas gdy odległość atomów C i H tylko nieznacznie, rys. 3.4a),
- rozciągające wiązanie CH (odległość atomów C i H zmienia się znacznie, podczas gdy odległość atomów C i N pozostaje w przybliżeniu stała, rys. 3.4c),
- zginające, usiłujące zmienić liniowy układ atomów (rys. 3.4b),

<sup>1)</sup> Podane wartości liczbowe nazywa się zwykle częstotliwością i oznacza symbolem  $\nu$ , choć właściwie są to liczby falowe ( $\bar{\nu}$ ) promieniowania odpowiadające danemu drganiu.

- czwartego rodzaju są podobne do zginających, ale zachodzą w płaszczyźnie prostopadłej do rysunku (rys. 3.4). Drgania te mają jednakową częstotliwość i dlatego nazywa się je *zdegenerowanymi*. Ruch rzeczywisty jest liniową kombinacją obu tych przypadków. Należy zwrócić uwagę na znacznie większe częstotliwości drgań rozciągających wiązanie CH niż wiązanie CN, co jest spowodowane znacznie mniejszą masą atomu wodoru niż azotu.



Rysunek 3.4. Drgania podstawowe atomów w cząsteczce HCN

Oprócz rodzajów drgań istotna jest ich liczba w cząsteczce. Każdy atom ma trzy stopnie swobody odpowiadające ruchom w kierunku trzech osi  $x, y, z$ . Cząsteczka złożona z  $n$  atomów ma  $3n$  stopni swobody. W cząsteczce można w przybliżeniu odróżnić ruchy oscylacyjne, rotacyjne i translacyjne. *Translacje*, tj. przesunięcie całej cząsteczki w stosunku do trzech osi, opisują trzy stopnie swobody. Następne trzy stopnie swobody odpowiadają rotacji – obrotowi cząsteczki wokół trzech osi. Pozostałe  $3n - 6$  są to oscylacyjne stopnie swobody odpowiadające *drzaniom podstawowym*. Cząsteczki liniowe mają  $3n - 5$  oscylacyjnych stopni swobody, ponieważ do opisu rotacji cząsteczek liniowych wystarczą dwa stopnie swobody [1.10].

Liczba drgań cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  wynosi

$$3n - 6 = 9 - 6 = 3 \text{ (patrz rys. 3.3)}$$

Liczba drgań cząsteczki HCN

$$3n - 5 = 9 - 5 = 4$$

Dwa drgania zginające cząsteczki HCN są zdegenerowane, dlatego na rys. 3.4 przedstawiono trzy rodzaje drgań.

### Energia oscylacji

Oscylację, podobnie jak rotację, można badać na modelach mechanicznych, posługując się prawami mechaniki klasycznej i dodając jedynie kwantowanie energii. W mechanice klasycznej najprostszy rodzaj drgań cząsteczki dwuatomowej przedstawia model *oscylatora harmonicznego*. Oba atomy drgają zwykłym ruchem harmonicznym, który jest sinusoidalną

funkcją czasu. Działająca siła  $F$  jest wprost proporcjonalna do wychylenia  $x$ , a współczynnik proporcjonalności  $k$  nazywa się *stałą siłową*. Zapisuje się to wzorem

$$F = -kx \quad (3.12)$$

Znak minus w równaniu wynika stąd, że siła jest zawsze skierowana przeciwnie do wychylenia  $x$ . W cząsteczce dwuatomowej działają siły przyciągania i odpychania. W położeniu równowagi siły przyciągania i odpychania równoważą się i siła wypadkowa równa się zero. Położenie równowagi odpowiada odległości atomów  $r_0$ . Jeżeli nastąpi oddalenie lub zbliżenie atomów na odległość  $r$ , to wychylenie  $x$  będzie miało wartość  $r_0 - r$ , a działająca siła

$$F = -k(r_0 - r) \quad (3.13)$$

Jeżeli  $r > r_0$ , to siła ma znak dodatni, co odpowiada przyciąganiu między atomami, a gdy  $r < r_0$ , wówczas siła ma znak ujemny, co odpowiada odpychaniu między atomami. W obu przypadkach siła jest proporcjonalna do wychylenia, a stała siłowa zależy od natury wiązania chemicznego. Dla wiązania pojedynczego wynosi kilka niutonów na cm, np.  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $HCl$  około  $5 \text{ N/cm}$  ( $5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ ), a dla wiązania podwójnego lub potrójnego jest odpowiednio dwu- lub trzykrotnie większa [2.24], [3.3].

Oscylator harmoniczny można opisać prawem Hooke'a

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.14)$$

gdzie:  $\nu_{osc}$  – częstotliwość drgań,  $k$  – stała siłowa wiązania,  $\mu$  – masa zredukowana oscylatora.

Zależność pomiędzy stałą siłową, masą i częstotliwością drgań jest skomplikowana. Obserwuje się duże częstotliwości drgań w cząsteczkach zbudowanych z atomów lekkich, dla związków o podobnym typie wiązania.

Po rozwiązaniu równania Schrödingera dla oscylatora harmonicznego otrzymuje się wzór na energię oscylacji

$$E_{osc} = k\nu_{osc} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.15)$$

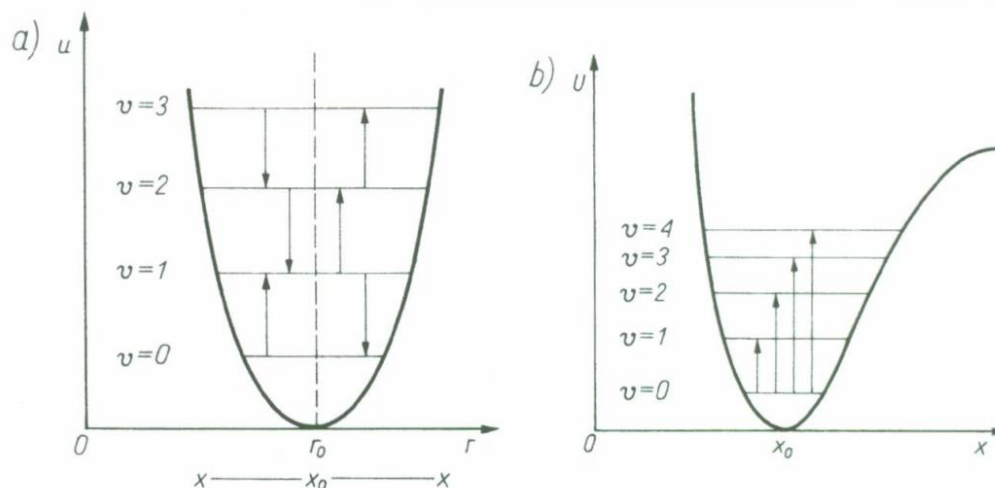
gdzie  $v$  – kwantowa liczba oscylacji, która może przyjmować wartości: 0, 1, 2, 3, ...

Ze wzoru tego wynika, że energia oscylatora harmonicznego może zmieniać się tylko skokowo wraz ze zmianą kwantowej liczby oscylacji  $v$ .

W odróżnieniu od energii rotacji, która dla  $J = 0$  równa się zero, energia oscylacji dla  $v = 0$  równa się  $1/2 h \nu_{osc}$ . Oznacza to, że w żadnych warunkach, nawet w temp. 0 K, oscylacje jąder atomowych nie ustają. Ten zasób energii oscylacyjnej, której cząsteczka nie może się pozbyć, nazywa się *energiją punktu zerowego* (zerową energią oscylacji) lub *kwantem półówkowym*. Reguła wyboru dla kwantowej liczby oscylacji  $\Delta v = \pm 1$  zezwa-



la tylko na zmiany energii równe różnicy dwóch sąsiednich poziomów energetycznych, co oznacza przejście między tymi poziomami. Dlatego odległości poziomów oscylacyjnych w oscylatorze harmonicznym są jednakowe. Wynika to ze wzoru (3.15). Krzywe energii potencjalnej oscylatora harmonicznego i dozwolone poziomy energetyczne przedstawiono na rys. 3.5a. Im większe jest wychylenie  $x$  z położenia równowagi  $x_0$ , tym większa energia potencjalna układu [1.10].



**Rysunek 3.5.** a) Krzywa energii potencjalnej oscylatora harmonicznego i dozwolone przejścia absorpcyjne i emisyjne między poziomami energii oscylacji, b) krzywe energii potencjalnej oscylatora anharmonicznego i dozwolone przejścia absorpcyjne

Energia oscylacji składa się z dwóch rodzajów energii: energii potencjalnej i energii kinetycznej. Podczas drgania następuje ciągła zamiana energii potencjalnej w kinetyczną i na odwrót, z tym że całkowita energia oscylacji danego poziomu jest stała. W punkcie  $x = x_0$  (na osi symetrii krzywej) energia potencjalna równa jest zero, a cała energia oscylacji występuje w postaci energii kinetycznej. Na przecięciu poziomych linii z krzywą energii potencjalnej cała energia oscylatora występuje w postaci energii potencjalnej. Na poziomych liniach wewnątrz krzywej część energii oscylacji występuje jako energia potencjalna (którą wyraża się wzorem  $U = \frac{1}{2}kx^2$ , gdzie  $k$  – stała siłowa,  $x$  – wychylenie), a część jako energia kinetyczna. Krzywą energii potencjalnej jest parabola. Odległości sąsiednich poziomów energetycznych są jednakowe [1.10] i wynoszą

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.16)$$

a energia oscylacji danego poziomu (por. wzory (3.14) i (3.15))

$$E_{osc} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.17)$$

Dla cząsteczki HCl stała siłowa  $k = 5,16 \text{ N/cm}$ , a masa zredukowana  $\mu = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ . Kwant energii potrzebny na wzbudzenie ruchu oscylacyjnego cząsteczki ze stanu podstawowego  $v = 0$  do stanu  $v = 1$ , obliczony na podstawie wzoru (3.16), wynosi [1.4]

$$\Delta E = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2 \cdot 3,14} \sqrt{\frac{516 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{1,63 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 5,933 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

co odpowiada liczbie falowej  $\bar{\nu} = 2987 \text{ cm}^{-1}$  (por. s. 170). Różnica energii jest więc dosyć duża w porównaniu z energią kinetyczną cząsteczek, która w temperaturze pokojowej wynosi ok.  $2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Powoduje to, że w temperaturze pokojowej tylko bardzo nieliczne cząsteczki będą się znajdować w stanach oscylacyjnych wyższych niż stan podstawowy. Odmiennie niż w przypadku rotacji, gdy cząsteczki znajdują się w stanach energetycznych odpowiadających różnym poziomom rotacyjnym.

Rozważanie możliwych przemian energii oscylacyjnej cząsteczek dwuatomowych na podstawie mechanicznego modelu oscylatora harmonicznego często daje wyniki niezgodne z doświadczeniem. Obserwowane doświadczalnie widma cząsteczek dwuatomowych wykazują – zamiast jednego – obecność kilku pasm, tzw. *pasma podstawowego* i *pasm harmonicznych* (nadtonów) o coraz mniejszym natężeniu.

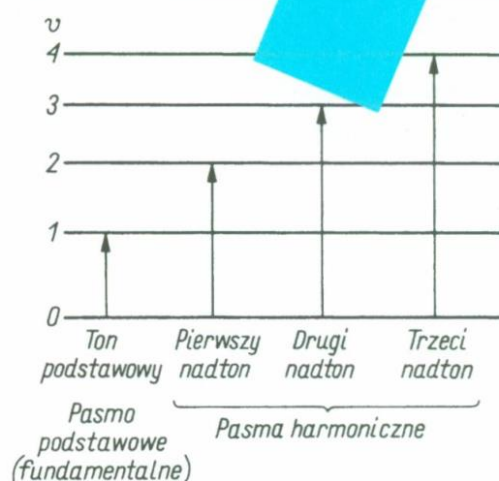
Opierając się na modelu oscylatora harmonicznego, nie można również wytłumaczyć zjawiska dysocjacji cząsteczek. Dlatego przedstawiony model oscylatora harmonicznego może być stosowany do badania jedynie najniższych energetycznych stanów oscylacyjnych cząsteczek dwuatomowych.

Wyższe energetyczne stany oscylacyjne mogą być opisane z dobrym przybliżeniem za pomocą oscylatora niespełniającego prawa Hooke'a, tzw. *oscylatora anharmonicznego*, którego energię określa wzór

$$E_{osc\,anh} = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 \chi \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.18)$$

gdzie:  $\chi$  – współczynnik anharmoniczności,  $\nu_0$  – częstotliwość drgań na poziomie zerowym (dla  $v = 0$ ).

Krzywa energii potencjalnej oscylatora anharmonicznego nie jest parabolą (rys. 3.5b). W odróżnieniu od oscylatora harmonicznego w oscylatorze anharmonicznym odległości poziomów energetycznych nie są jednokowe. Dla coraz większych wartości liczby kwantowej  $v$  poziomy coraz bardziej zbliżają się do siebie, różnice energii między sąsiednimi poziomami są coraz mniejsze i maleją tym szybciej, im większą wartość ma współczynnik anharmoniczności [7.25]. Kwantowa reguła wyboru jest w oscylatorze anharmonicznym rozszerzona. Stają się możliwe przejścia,



Rysunek 3.6. Nazwy przejść absorpcyjnych dla oscylatora anharmonicznego

podstawowym i charakteryzuje się największym natężeniem. Kolejne przejścia nazywane *nadtonami* przedstawiono schematycznie na rys. 3.6.

Pasma, dla których liczba  $v$  jest coraz większa, mają coraz mniejsze natężenie. W temperaturze pokojowej, w której najczęściej rejestruje się widma, prawie wszystkie cząsteczki znajdują się w zerowym stanie oscylacyjnym. Bardzo rzadko obserwuje się przejścia absorpcyjne z poziomu pierwszego (i dalszych) na poziomy wyższe. W odpowiednio wysokich temperaturach, gdy zwiększa się tzw. obsadzenie wyższych poziomów oscylacyjnych, pojawiają się w widmie pasma przejść z poziomu dolnego  $v = 1$ ,  $v = 2$  itd. Są to tzw. *pasma gorące* o bardzo małych natężeniach.

### 3.1.4. Widmo oscylacyjno-rotacyjne

#### Oscylacyjno-rotacyjne poziomy energetyczne

Podczas zmiany energii oscylacji cząsteczki zachodzą jednocześnie zmiany jej energii rotacji. Samo wzbudzenie oscylacyjne jest możliwe jedynie wyjątkowo. A więc podczas analizy widma oscylacyjno-rotacyjnego cząsteczkę należy uważać za rotator i oscylator jednocześnie. Energia oscylatora, który jednocześnie wykonuje rotacje, jest w przybliżeniu sumą energii rotacji i oscylacji

$$E_{oscrot} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} - hcDJ^2(J+1)^2 +$$

$$+ hv_{osc} \left( v + \frac{1}{2} \right) - hv_{osc} \chi \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.19)$$

Suma tych dwóch rodzajów energii daje energię ustalonego poziomu energetycznego zwanego poziomem oscylacyjno-rotacyjnym. Oba rodzaje energii w równaniu (3.19) są skwantowane, czego wyrazem są kwantowe liczby rotacji i oscylacji. Tak więc dany poziom oscylacyjno-rotacyjny

określają kwantowe liczby oscylacji i rotacji. Dla małych wartości tych liczb kwantowych człony anharmoniczności oscylatora i nieszytywności rotatora mogą być pominięte, ponieważ cząsteczka zachowuje się jak oscylator harmoniczny i rotator sztywny.

We wzorze (3.19) nie uwzględniono wzajemnych wpływów pomiędzy ruchem rotacyjnym i oscylacyjnym cząsteczki.

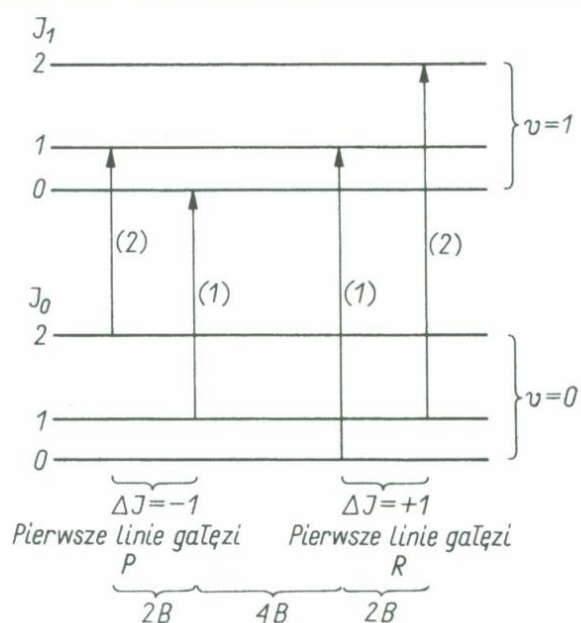
Pomiędzy zespołami poziomów rotacyjnych dwóch poziomów oscylacyjnych ( $v = 0$  i  $v = 1$ ) mogą następować przejścia spektralne, które doprowadzają do powstawania dwóch gałęzi widma. Jest to spowodowane możliwością zmiany podczas tych przejść kwantowej liczby rotacji o  $+1$  lub o  $-1$ . Dlatego kwantowa liczba rotacji  $J_1$  może przyjmować dwie wartości:

$$J_1 = J_0 + 1, \quad \text{czyli} \quad \Delta J = +1$$

$$J_1 = J_0 - 1, \quad \text{czyli} \quad \Delta J = -1$$

W wyniku przejść, w których kwantowa liczba rotacji zwiększa się o jeden ( $\Delta J = +1$ ), powstaje gałąź  $R$  widma nazywana także gałęzią dodatnią [2.5].

W wyniku przejść, w których kwantowa liczba rotacji zmniejsza się o jeden ( $\Delta J = -1$ ), powstaje gałąź  $P$  (ujemna).



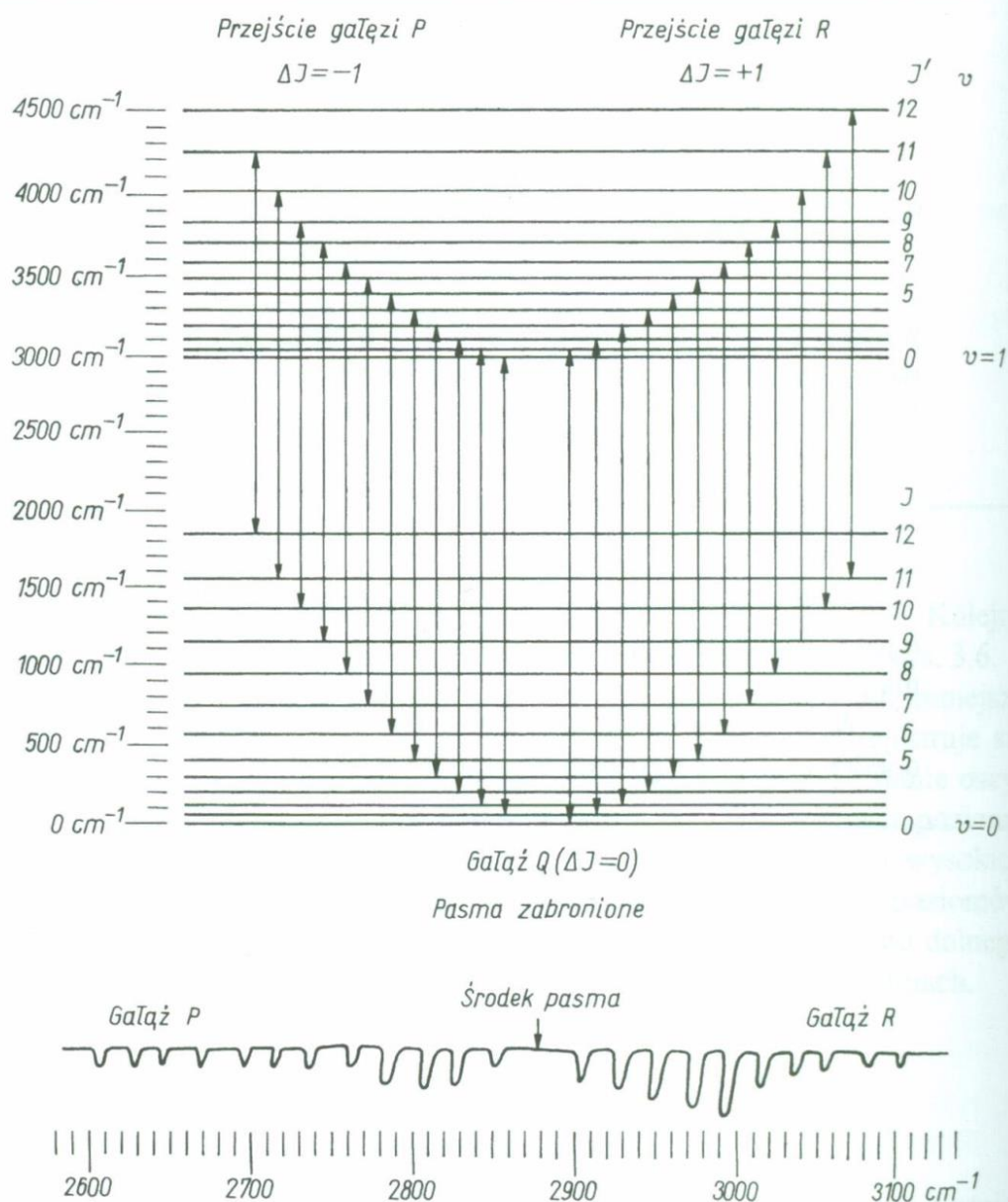
Rysunek 3.7. Schemat przejść odpowiadający pierwszym dwóm liniom gałęzi  $P$  i  $R$

Odległość pierwszej linii gałęzi  $R$  od pierwszej linii gałęzi  $P$  wynosi  $4B$ . Odległość sąsiednich linii w gałęziach  $P$  i  $R$  wynosi  $2B$  (rys. 3.7).

Wyprowadzenie tych odległości jest w poz. [7.11].

### Schemat powstawania i obraz widma

Na rysunku 3.8 przedstawiono poziomy energetyczne i widmo podstawowego pasma oscylacyjno-rotacyjnego cząsteczki  $\text{HCl}$ .

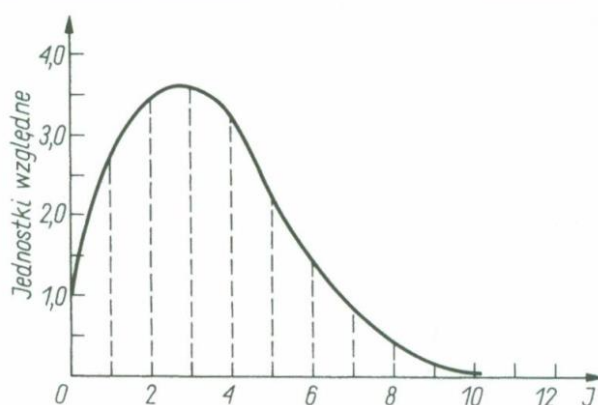


**Rysunek 3.8.** Schemat poziomów energetycznych i widmo podstawowego pasma oscylacyjno-rotacyjnego cząsteczki HCl, Bair [2.7]

Jak wspomniano, podstawowy poziom oscylacyjny ( $v = 0$ ) i pierwszy poziom wzbudzony ( $v = 1$ ) rozpadają się na kilka poziomów rotacyjnych. W temperaturze ok.  $25^\circ\text{C}$  energia cząsteczek chlorowodoru odpowiada podstawowemu poziomowi oscylacyjnemu, ale należącym do niego różnym poziomom rotacyjnym. Liczba cząsteczek o stanach energii odpowiadających tym poziomom, czyli tzw. *rozkład obsadzenia stanów rotacyjnych* przez cząsteczki, jest uzależniona od temperatury gazu i stałej rotacyjnej. Rozkład ten dla cząsteczek HCl w temp.  $25^\circ\text{C}$  przedstawiono na rys. 3.9. Obsadzenie poziomów rotacyjnych (oś  $y$ ) jest wyrażone stosunkiem liczby cząsteczek  $n_J$  o energii rotacyjnej wyznaczonej liczbą kwantową  $J$  do liczby cząsteczek  $n_0$  o energii rotacyjnej wyznaczonej liczbą kwantową  $J = 0$ , przy czym obsadzenie poziomu o energii rotacji 0 przyjmuje się za 1. Na osi  $x$

podano wartości kwantowej liczby rotacji  $J$  kolejnych poziomów rotacyjnych.

Natężenie określonej absorpcyjnej linii rotacyjnej jest bardzo ściśle związane z obsadzeniem poziomu, od którego ona pochodzi. Cząsteczki HCl najliczniej obsadzają poziom  $J = 4$  [1.4] (według danych innych autorów poziom  $J = 3$  [1.10], [2.7]), co potwierdza rys. 3.9. Ze wzrostem temperatury maksimum obsadzenia przesuwa się na wyższe poziomy rotacyjne i w  $1000^\circ\text{C}$  najliczniej jest obsadzony poziom  $J = 6$ . A zatem, im wyższa temperatura, tym większą wartość energii rotacji ma stan, w którym znajduje się największa liczba cząsteczek.



Rysunek 3.9. Rozkład obsadzeń poziomów rotacyjnych cząsteczki HCl w temp.  $25^\circ\text{C}$

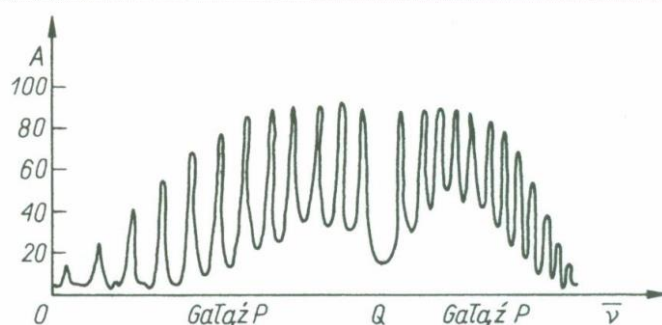
Na rysunku 3.8 przedstawiono także schematycznie powstawanie linii gałęzi  $P$  (linie widma o mniejszej częstotliwości, gałąź ujemna), dla których  $\Delta J = -1$  i linii gałęzi  $R$  (linie o większej częstotliwości, gałąź dodatnia), które wynikają z przemian  $\Delta J = +1$ . Gałąź  $Q$  wynikłaby z przemian energetycznych, w których  $\Delta J = 0$ , ale przejścia te dla cząsteczek dwuatomowych, takich jak HCl się nie pojawiają.



Rysunek 3.10. Widmo podstawowego pasma absorpcji HCl rejestrowane przy średniej zdolności rozdzielczej aparatu

Obraz widma HCl będzie zależał od zdolności rozdzielczej aparatu i ciśnienia gazu. Podstawowe pasmo absorpcji HCl zarejestrowane przy średniej zdolności rozdzielczej aparatu przedstawiono na rys. 3.10, a zarejestrowane przy małych ciśnieniach i dużej zdolności rozdzielczej – na rys. 3.11.

Na rysunku 3.11 zamiast szerokiej obwiedni z dwoma maksimumami (rys. 3.10) występują serie licznych rozdzielonych linii.



**Rysunek 3.11.** Widmo podstawowego pasma absorpcji HCl rejestrowane przy dużej zdolności rozdzielczej aparatu, Alpert, Keiser i Szymański [3.2]

Jak wspomniano, energia oscylacji jest dużo większa niż energia rotacji. Dlatego w widmie oscylacyjno-rotacyjnym położenie pasm określają zmiany energii oscylacji. Położenie pasma podstawowego określa środek pasma ( $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Zmiany energii rotacji ujawniają się jako subtelna struktura widma w postaci pojedynczych linii rotacyjnych tworzących wokół środka pasma podstawowego gałęzie *P* i *R*. Odległości między liniami obu gałęzi są równe w przybliżeniu odległości w widmie rotacyjnym ( $2B$ , ok.  $21 \text{ cm}^{-1}$ ), nie są jednak stałe i w gałęzi *P* nieco się zwiększają, a w gałęzi *R* zmniejszają się w miarę oddalania od środka pasma [2.7]. Wynika to m.in. z tego, że cząsteczka nie jest rotatorem sztywnym, zwłaszcza w wyższych stanach energetycznych.

Cząsteczki dwuatomowe mają tylko jedno podstawowe pasmo absorpcji i szereg nadtonów będących wielokrotnością pasma podstawowego. W widmie HCl, oprócz pasma podstawowego o największym natężeniu ( $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ ;  $3,465 \text{ }\mu\text{m}$ ), stwierdzono występowanie nadtonów: pierwszego ( $\Delta v = +2$ ;  $5668 \text{ cm}^{-1}$ ), drugiego ( $\Delta v = +3$ ;  $8347 \text{ cm}^{-1}$ ), trzeciego ( $\Delta v = +4$ ;  $10423 \text{ cm}^{-1}$ ) i czwartego ( $\Delta v = 5$ ;  $13396 \text{ cm}^{-1}$ ) [3.5]. Pasma te mają coraz mniejsze natężenie w miarę zwiększania się wartości  $\Delta v$ .

Cząsteczka dwuatomowa stanowi jeden oscylator. Gdy w cząsteczce znajduje się więcej atomów, to oprócz tonów podstawowych i nadtonów danego oscylatora mogą także wystąpić jednoczesne przejścia na poziomach dwóch lub więcej oscylatorów, zwane *tonami złożonymi*, które dzieli się na tony złożone *sumaryczne* (jednoczesna absorpcja przez różne oscylatory) i tony złożone *różnicowe* (absorpcja w jednych oscylatorach, emisja w innych). W nieliniowej cząsteczce trójatomowej (np.  $\text{H}_2\text{O}$ ) występują trzy oscylatory ( $3n - 6 = 9 - 6 = 3$ ) (patrz s. 162) [1.10], [7.11].

### 3.1.5. Widmo elektronowe

Widmem elektronowym nazywa się widmo promieniowania elektromagnetycznego odpowiadające przejściom między różnymi stanami elektronowymi cząsteczki. Wzbudzenie elektronów wymaga dużej energii (patrz rozdz. 3.1), więc równocześnie ze zmianą energii elektronowej następuje zmiana energii oscylacji i rotacji. Jest to więc zwykle widmo elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne.

W odróżnieniu od rotacji, której modelem mechanicznym jest wirujący bąk, lub oscylacji, której modelem jest drganie kulek połączonych sprężynami, ruch elektronów trudno jest rozważać na przykładzie jakiegoś modelu mechanicznego.

Układy pasm elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnych, występujących w nadfiolecie i części widzialnej widma [1.1], są o wiele bardziej skomplikowane i trudniejsze do interpretacji niż widma rotacyjne i oscylacyjno-rotacyjne, nawet dla cząsteczek dwuatomowych.

Charakter widma dla danego rodzaju cząsteczek zależy od stanu skupienia i od temperatury. Pełną strukturę pasm elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnych można obserwować tylko dla cząsteczek substancji znajdujących się w stanie gazowym pod zmniejszonym ciśnieniem. W cieczech obserwuje się szerokie, rozmyte pasma elektronowe. Ponieważ wzbudzenie widma emisyjnego cząsteczek pod normalnym ciśnieniem powoduje zazwyczaj ich dysocjację, większość elektronowych widm cząsteczek obserwuje się za pomocą widm absorpcyjnych.

### Porównanie przejść dla różnych widm

Na rysunku 3.12 przedstawiono schematyczne porównanie przejść dla widm rotacyjnych, oscylacyjno-rotacyjnych i elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnych. Zaznaczono poziomy oscylacyjne o liczbach kwantowych oscylacji od  $v = 0$  do  $v = 8$  dwóch stanów elektronowych: dolnego (podstawowego)  $E_0$  o mniejszej energii i górnego (wzbudzonego)  $E_1$  o większej energii. Dla poziomów oscylacji  $v_0 = 0$  i  $v_0 = 1$  dla  $E_0$  i  $v_1 = 0$  dla  $E_1$  zaznaczono (z prawej strony) poziomy energii rotacji o wartościach liczb kwantowych  $J$  od 0 do 3 [3.1].

W ramach tego samego poziomu elektronowego  $E_0$ : przejścia oznaczone na rysunku cyfrą 1 są czysto rotacyjne ( $\Delta J = 1$ ), przejścia 2 są czysto oscylacyjne ( $\Delta v = 1$  ton podstawowy, pozostałe  $\Delta v = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$  to nadtony). Dla tonu podstawowego podano przejścia między różnymi poziomami rotacyjnymi dwóch poziomów oscylacyjnych ( $v_0 = 0, v_0 = 1$ ). Przejścia te odpowiadają gałęzi  $P$  (3) i gałęzi  $R$  (4) widma oscylacyjno-rotacyjnego. Przejście czysto elektronowe przedstawia linia 5. Ze względu na reguły wyboru obowiązujące dla oscylatora anharmonicznego z dolnego poziomu oscylacyjnego  $v_0 = 0$ , należącego do podstawowego stanu elektronowego, są możliwe w zasadzie przejścia do stanu  $v_1 = 0, \dots, 8$  wzbudzonego poziomu elektronowego (6). Przejścia 7, 8, 9 odpowiadają gałęziom  $P, Q, R$  i tworzą jedno pasmo związane z jednym przejściem oscylacyjnym: z  $v = 0$  podstawowego poziomu elektronowego do  $v_1 = 0$  wzbudzonego poziomu elektronowego. Poszczególne linie w danym pasmie uwarunkowane są zmianami energii rotacji przy charakterystycznej dla danego pasma zmianie energii oscylacji i określonej dla całego układu pasm zmianie energii elektronowej. Z rysunku 3.12 wynika, że takich pasm może się utworzyć 9. W rzeczywistości energetyczny poziom elektronowy może się składać z 10–40 poziomów oscylacji i dlatego widma elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne są o wiele bardziej skomplikowane niż widma rotacyjne i oscylacyjno-rotacyjne.



dającego promieniowania o  $dI$ , to względne zmniejszenie natężenia  $dI/I$  jest, według Lamberta, proporcjonalne do grubości warstwy absorbującej. A zatem można napisać

$$\frac{dI}{I} = -kdl \quad (3.22)$$

gdzie:  $I$  – natężenie światła wchodzącego do danej warstwy,  $k$  – wielkość stała (współczynnik proporcjonalności). Prawa strona równania ma znak minus, ponieważ w miarę zwiększania grubości warstwy natężenie światła wychodzącego się zmniejsza, a nie zwiększa.

Całkując równanie (3.22) w granicach od  $I_0$  do  $I_t$  i od 0 do  $l$

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -k' \int_0^l dl$$

otrzymujemy

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = -k'l \quad (3.23)$$

gdzie  $I_0$  – natężenie początkowe wiązki, gdy  $l = 0$ .

Logarytmy naturalne zamienia się na dziesiętne

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = 0,4343 \ln \frac{I_0}{I_t}$$

Po wprowadzeniu nowej stałej  $k = 0,4343k'$

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = kl \quad (3.24)$$

Logarytm stosunku natężenia promieniowania padającego  $I_0$  do natężenia promieniowania wychodzącego nazywa się *absorbancją* dla odróżnienia od absorpcji jako zjawiska pochłaniania. Dawniej stosunek ten nazywano absorpcją, wartością absorpcji, gęstością optyczną ( $D$ ) lub ekstynkcją ( $E$  – głównie w literaturze niemieckiej).

Ponieważ w absorbancji występuje stosunek  $I_0/I_t$ , definiuje się ją jako logarytm odwrotności transmitancji (patrz wzór (3.21))

$$A = \lg \frac{1}{T} \quad (3.25a)$$

Przez wprowadzenie stosunku  $I_0/I_t$  unika się ujemnego znaku absorbancji.

Jeżeli transmitancja jest wyrażona w procentach, to absorbancję wyraża się wzorem

$$A = \lg \frac{100}{T} \quad (3.25b)$$

## 5. Spektroskopia elektronowa

W obszarze widzialnym oraz w nadfiolecie obserwuje się widma elektronowe. Poziomy energii elektronowej są od siebie oddalone znacznie bardziej niż poziomy energii rotacyjnej i oscylacyjnej, przeto do zrozumienia widm elektronowych jest potrzebna znajomość widm oscylacyjnych i rotacyjnych. Kiedy rejestrację widm elektronowych przeprowadza się na spektrometrze o małej zdolności rozdzielczej, otrzymuje się pasma niewykazujące struktury, stąd często używana nazwa – widma pasmowe. Duża zdolność rozdzielcza spektrometrów umożliwia poznanie struktury oscylacyjnej, a także rotacyjnej pasm elektronowych. Analiza przejść oscylacyjno-rotacyjnych (zwanymi także rowibronowymi) dla pasm absorpcji lub emisji elektronowej zarejestrowanych cząsteczek w fazie gazowej umożliwia otrzymanie wielu cennych informacji, zwłaszcza gdy przejścia czysto rotacyjne lub czysto oscylacyjne są zabronione. W fazach skondensowanych dyskretna rotacyjna struktura widm pasmowych nie jest obserwowana, choć często można otrzymać widmo ze strukturą oscylacyjną w fazie gazowej. Dzięki analizie struktury oscylacyjnej otrzymano informacje o różnicach strukturalnych w podstawowym i wzbudzonym stanie elektronowym.

Chemicy obserwują przejścia między poziomami elektronowymi, aby: a) poznać szczegółowo strukturę elektronową cząsteczki, b) wyznaczyć parametry geometryczne, obserwując strukturę subtelną widm, c) otrzymać informacje o wzbudzonych stanach elektronowych, co jest ważne dla badań fotochemicznych, d) wyznaczyć strukturę nieznaną organicznych cząsteczek, e) zbadać przebieg reakcji chemicznych przy użyciu nowych technik, piko- i femtosekundowej spektroskopii elektronowej, f) w wielu zastosowaniach, np. w badaniach kinetycznych, aby znaleźć stężenie badanych cząsteczek. Niektóre z wymienionych zastosowań omówimy w tym rozdziale.