

## 2. Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z cząsteczką

### 2.1. Procesy absorpcji, emisji i rozpraszania – opis doświadczalny

#### 2.1.1. Różne obszary widma elektromagnetycznego służą badaniu różnych procesów molekularnych

Spektroskopia molekularna, której przedmiotem jest badanie oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z cząsteczkami, umożliwia badanie różnych procesów molekularnych w różnych obszarach widma elektromagnetycznego. W tym rozdziale omówimy pokrótce różne rodzaje spektroskopii. Relacja  $\Delta E = h\nu$  pozwala na powiązanie zarejestrowanego widma absorpcyjnego i emisyjnego w różnych zakresach częstości z różnicami energii odpowiednich poziomów energetycznych w cząsteczce.

Najmniejsze różnice energii w atomach i cząsteczkach są związane z możliwymi reorientacjami spinowych momentów magnetycznych jąder i elektronów wynikającymi z przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego (przyjęty model jest omówiony w rozdziale 1.2.5). Zmiana tych poziomów może prowadzić do obserwowanych przejść w obszarze radiowym widma elektromagnetycznego ( $3 \times 10^6$ – $3 \times 10^9$  Hz, czyli  $1,0 \cdot 10^{-2}$ – $0,1$  cm<sup>-1</sup>), co jest przedmiotem spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) i jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Różnice między rotacyjnymi poziomami energii odpowiadają częstościom z obszaru mikrofalowego (spektroskopia MW,  $3 \times 10^9$ – $3 \times 10^{11}$  Hz lub  $0,1$ – $10$  cm<sup>-1</sup>); natomiast różnice między poziomami energii oscylacyjnej odpowiadają zakresowi podczerwieni i stanowią przedmiot badań spektroskopii podczerwieni (IR)

( $3 \times 10^{12}$ – $3 \times 10^{14}$  Hz lub  $100$ – $10\,000$  cm<sup>-1</sup>). Spektroskopia elektronowa odpowiadająca przejściom między różnymi poziomami energii elektronowej elektronów walencyjnych przypada na obszar widzialny i ultrafioletowy widma elektromagnetycznego (W i UV) ( $3 \times 10^{14}$ – $3 \times 10^{16}$  Hz, czyli  $10\,000$ – $60\,000$  cm<sup>-1</sup>). Różnice między atomowymi i molekularnymi poziomami energii, zawierającymi poziomy energii elektronowej wewnętrznych elektronów, przypadają na obszar promieniowania X ( $3 \times 10^{16}$ – $3 \times 10^{18}$  Hz). Dodajmy jeszcze do tej listy różnice między poziomami energii jądrowej, przypadające na częstości z obszaru promieniowania  $\gamma$  (efekt Mössbauera –  $3 \times 10^{18}$  Hz), a otrzymamy całe bogactwo doświadczalnych metod spektroskopowych.

Tabela 2.1 zawiera omówione wyżej rodzaje spektroskopii w różnych zakresach widma elektromagnetycznego. W tej tabeli umieszczono charakterystykę danego zakresu promieniowania, typ danego przejścia i odpowiadającą mu metodę spektroskopową. Inną charakterystyką energetyczną jest także temperatura, w której energia termiczna  $k_B T$  równa jest energii przejścia  $\Delta E$  między danymi poziomami, czyli  $T = \Delta E / k_B$ . Przypomnijmy, że energia ruchów termicznych odpowiadająca temperaturze pokojowej ca 300 K jest  $0,6$  kcal · mol<sup>-1</sup>  $\approx$   $2,5$  kJ · mol<sup>-1</sup> =  $200$  cm<sup>-1</sup> =  $1/40$  eV, a zatem  $1$  cm<sup>-1</sup> jest równoważny ca 1,439 K.

Cząsteczki znajdują się w różnych stanach energetycznych zgodnie z rozkładem Boltzmann. Pytanie o to, jaki jest rozkład cząsteczek między różnymi poziomami energii jest – jak wiemy – bardzo istotne. Rozkład Boltzmann (równanie (1.89)) podaje stosunek obsadzeń stanu końcowego  $f$  oraz początkowego  $i$ . W temperaturze pokojowej  $T = 300$  K,  $k_B T = 0,025$  eV.

Jak zobaczymy w dalszej części, typowe odległości poziomów rotacyjnych  $\Delta E_{\text{rot}}$  są znacznie mniejsze niż wartość  $k_B T$  w temperaturze pokojowej, czyli  $e^{-\Delta E_{\text{rot}}/k_B T}$  jest bliskie 1. Oznacza to, że wiele wzbudzonych stanów energii rotacyjnej może być obsadzonych w temperaturze pokojowej. Harmoniczna częstość oscylacyjna związana z podstawowym stanem oscylacyjnym wynosi  $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\kappa_e}{\mu_{\text{ZT}}} \right)^{1/2}$ . Dla cząsteczek dwuatomowych zawierających ciężkie atomy, na przykład I<sub>2</sub>, wartość  $\nu_e$  jest rzędu  $10^{13}$  s<sup>-1</sup>, a odległości między poziomami oscylacyjnymi są rzędu  $0,04$  eV. Wartość ta jest porównywalna z wartością  $k_B T$  w temperaturze pokojowej. Zatem dla cięższych cząsteczek możemy spodziewać się

Tabela 2.1. Widmo elektromagnetyczne a spektroskopia

$\nu/s^{-1}$	$\lambda$	Obszar spektralny	Typ przejścia	Metoda spektroskopowa
$10^4$	$10^6$ cm	fale radiowe długie	—	—
$10^5$	$10^5$ cm	fale radiowe	—	—
$10^6$	$10^4$ cm	fale radiowe	rotacja makrocząsteczek	pomiary dielektryczne
$10^7$	$10^3$ cm	fale radiowe	orientacja spinu jąder w polu	NMR
$10^8$	$10^2$ cm	FM	—	—
$10^9$	10 cm	FM	orientacja spinu elektronów w polu	EPR
$10^{10}$	1 cm	mikrofale	rotacja małych cząsteczek	MW
$10^{11}$	$10^3$ $\mu\text{m}$	daleka podczerwień	rotacja małych cząsteczek	daleka podczerwień
$10^{12}$	$10^2$ $\mu\text{m}$	podczerwień	oscylacje cząsteczek	IR
$10^{13}$	10 $\mu\text{m}$	podczerwień	oscylacje cząsteczek	IR
$10^{14}$	$10^3$ nm	podczerwień	oscylacje cząsteczek	IR
$10^{15}$	$10^2$ nm	widzialne	przejścia między poziomami elektronowymi	W
$10^{16}$	$10^2$ Å	nadfiolet	powłoki walencyjnej	UV
$10^{17}$	$10^2$ Å	nadfiolet w próżni	przejścia elektronów z powłok wewnętrznych	spektroskopia fotoelektronów
$10^{18}$	1 Å	X	przejścia elektronów między powłokami wewnętrznymi	spektroskopia fotoelektronów
$10^{20}$	$10^{-10}$ – $10^{-11}$ m	promieniowanie $\gamma$	przegrupowania jądrowe	efekt Mössbauera

porównywalnego obsadzenia podstawowego i pierwszego wzbudzonego poziomu energii oscylacyjnej. Jednakże dla cząsteczek dwuatomowych złożonych z lekkich atomów częstość  $\nu_e$  jest rzędu  $10^{14}$  s<sup>-1</sup>, co daje odległości poziomów rzędu 0,4 eV, czyli wartość większą od  $k_B T$ . A jeżeli tak, to  $e^{-\Delta E_{osc}/k_B T}$  jest małe i prawie wszystkie cząsteczki znajdują się na podstawowym poziomie energii oscylacyjnej. Dla energii elektronowej  $\Delta E_{el} \gg kT$  w temperaturze pokojowej, czyli wzbudzone poziomy energii elektronowej nie są obsadzone w tej temperaturze.

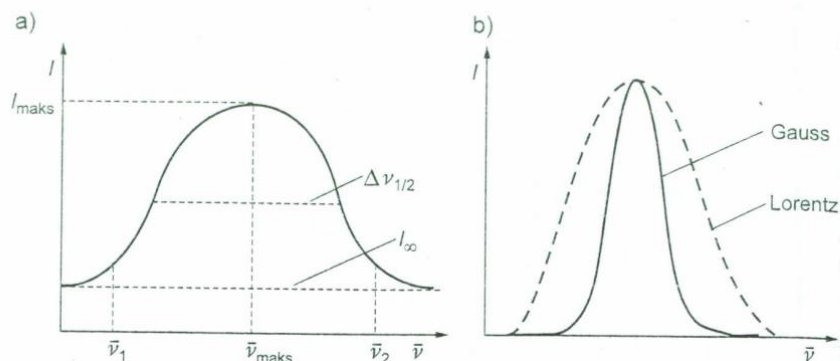
### 2.1.2. Częstość i intensywność są głównymi parametrami doświadczalnymi pasma spektralnego

W doświadczeniu spektroskopowym rejestruje się najczęściej sygnał w postaci pasm, czyli funkcję  $I = f(\nu)$ , a więc zależność intensywności absorpcji, emisji lub rozproszonego światła od częstości. Tradycyjnie widmo charakteryzują trzy parametry: częstość  $\nu$ , intensywność  $I$  i szerokość pasma w połowie wysokości, czyli półszerokość  $\nu_{1/2}$ . We współczesnej spektroskopii odczytuje się także informacje zawarte w kształcie pasma. Spektroskopia kształtu pasma wymaga jednak wprowadzenia pojęcia funkcji korelacji, a to nie jest przedmiotem tej książki<sup>1)</sup>. Na rysunku 2.1a przedstawiony jest typowy kontur pasma spektralnego. Mierzonymi w doświadczeniu parametrami jest częstość  $\nu$ , intensywność integralna  $I_\infty$  i półszerokość pasma  $\Delta\nu_{1/2}$ . Intensywność integralna jest powierzchnią pod konturem pasma i dana jest wzorem (2.1)

$$I_\infty = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I d\nu \quad (\text{m} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2.1)$$

Częstość i intensywność integralna mają określony sens fizyczny. Częstość jest związana z odległością poziomów energii, między którymi następuje przejście. Intensywność integralna odzwierciedla prawdopodobieństwo przejścia między tymi poziomami. Pozostałe parametry, jak intensywność w maksimum pasma czy półszerokość służą do przybliżonego opisu widma. Oba bowiem zależą od czynników aparaturowych.

<sup>1)</sup> Fizyka chemiczna, red. J. M. Janik, Warszawa, PWN 1989.



Rys. 2.1. Typowe kontury pasma spektralnego: a) parametry pasma; b) kontury Gaussa i Lorentza

Częstość przejścia, czyli położenie pasma, można charakteryzować w jednostkach energii (J), częstości ( $\text{s}^{-1}$ ), długości fali ( $\mu\text{m}$ ) lub liczby falowej ( $\text{cm}^{-1}$ ). Dwie pierwsze (energia i częstość) dają liczby niewygodne w użyciu, stąd normalnie nie są one używane w opisach widm. Otrzymywane widma są charakteryzowane przez pomiar długości fali lub liczb falowych:  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ ,  $\lambda$  w cm,  $\bar{\nu}$  w  $\text{cm}^{-1}$ .

Intensywność jest określana przez odczyt na osi  $y$  (osi rzędnych). Może być wyrażona liczbowo jako procent transmisji lub absorpcji. Jeśli natężenie promieniowania padającego na próbkę oznaczymy jako  $I_0$ , a natężenie promieniowania przepuszczonego przez próbkę jako  $I$ , to transmisję można wyrazić jako

$$T_{\lambda} = \frac{I}{I_0} \quad \text{lub} \quad T_{\lambda} \% = \frac{100I}{I_0} \quad (2.2)$$

Określa ona tę część energii promieniowania, która przeszła przez ośrodek.  $T_{\lambda} = 0$ , gdy promieniowanie zostało pochłonięte.  $T_{\lambda} = 1$ , gdy promieniowanie przeszło przez ośrodek.

Pożądane jest wyrażenie tych danych w jednostkach absorpcji jako tzw. *absorbancja*

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.3)$$

Absorbancja też określa, jaka część energii została pochłonięta przez badany ośrodek, a więc gdy  $A = 0$ , to przeszło całe promieniowanie

### 2.1. Procesy absorpcji, emisji i rozpraszania

przez ośrodek, gdy  $A \rightarrow \infty$ , to całe promieniowanie zostało pochłonięte. Aparaty są zazwyczaj przystosowane do zapisu energii w liniowej skali transmisji, mogą jednak podawać w jednostkach absorpcji na skali logarytmicznej. Rejestrowane często maksimami, mimo że w skali transmisji jako minima.

Rzeczywiste kontury pasma są najczęściej zawarte między dwoma skrajowymi kształtami: konturem Lorentza i Gaussa (rys. 2.1). Lorentza ma postać

$$I(\nu) = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}; \quad \Delta \nu_{1/2} = 2b; \quad I_{\text{maks}} = \frac{a}{b^2}$$

Funkcja Gaussa jest opisana wzorem

$$I(\nu) = a' \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{q^2}\right]$$

gdzie:  $q$  – połowa szerokości na wysokości  $1/e$  (symbol „e” – stała logarytmu naturalnego),  $a'$  – wysokość konturu,  $I_{\text{maks}}$  – maksymalna intensywność. Rzeczywiste kontury są często bardzo różne od krzywych I Gaussa. Te bowiem dotyczą przejść między dwoma poziomami energetycznymi. Rejestrowane pasma są często związane z wieloma przejściami i dlatego rzeczywiste się nakrywają. Wówczas stosuje się procedury rozdzielania pasm realizowane przez odpowiednie algorytmy.

### 2.1.3. Prawo Lamberta-Beera opisuje absorpcję światła

Są dwa główne zjawiska będące przedmiotem pomiarów w spektroskopii: emisja i absorpcja. Pierwszy oznacza emisję promieniowania przez wzbudzony układ. Historycznie, widma emisyjne były rejestrowane jako pierwsze.

Zajmiemy się teraz ważnym prawem makroskopowym opisującym zjawisko absorpcji. Jeśli monochromatyczne światło o częstości  $\nu$  i intensywności  $I_0$  pada na próbkę o grubości  $l$ , to intensywność światła po przejściu ulega zmniejszeniu i wynosi  $I$

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-2,303\epsilon(\lambda)lC}$$

Jest to *prawo Lamberta-Beera*. Zgodnie z tym prawem intensywność światła przechodzącego przez próbkę zmniejsza się wykładniczo wraz z grubością kuwety  $l$  i stężeniem substancji absorbującej  $C$ . Współczynnik  $\epsilon(\lambda)$  jest tzw. *molowym współczynnikiem ekstynkcji*. Możemy teraz wykorzystać absorbancję  $A$  (inaczej – gęstość optyczna) dla danej długości fali  $\lambda$  (lub liczby falowej  $\bar{\nu}$ )

$$A_\lambda = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = 0,434 \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (2.7)$$

i zapisać równanie (2.6) jako

$$A_\lambda = \epsilon(\lambda)Cl \quad (2.8)$$

Zgodnie z tym zapisem, absorbancja  $A$  jest proporcjonalna do stężenia absorbującej substancji  $C$ .

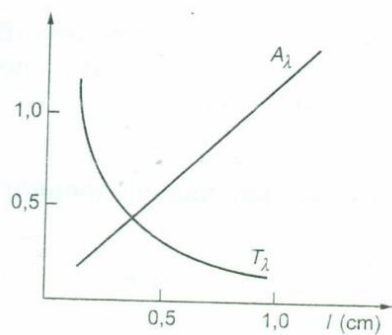
Molowy współczynnik ekstynkcji zależy od długości fali. Ponieważ  $A_\lambda$  jest bezwymiarowe,  $\epsilon$  ma wymiar (stężenie  $\cdot$  długość<sup>-1</sup>) i jednostką jest  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Miarą całkowitego natężenia przejścia jest całka, zwana *integralnym współczynnikiem absorpcji*

$$A_\infty = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(\lambda) d\bar{\nu} \quad (\text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (2.9)$$

Część promieniowania przechodzącego określa, jak wiemy, transmitancję. Można ją powiązać z absorbancją

$$T_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_{0,\lambda}} = 10^{-A_\lambda} \quad (2.10)$$



Rys. 2.2. Absorbancja i transmitancja jako funkcja grubości  $l$

Zauważmy, że gdy  $A_\lambda = 1$ , wówczas  $T_\lambda = 10^{-1} = 0,1$  i 90% promieniowania o długości fali  $\lambda$  jest absorbowane. Gdy  $A_\lambda = 2$ , wówczas  $T_\lambda = 10^{-2}$  i 99% promieniowania jest absorbowane. Na rysunku 2.2 przedstawiono absorbancję  $A_\lambda$  i transmitancję  $T_\lambda$  jako funkcje grubości  $l$ . Ewentualne odstępstwa od prostoliniowej zależności absorbancji od stężenia substancji absorbującej najczęściej wynikają bądź z przebiegających przemian chemicznych, którym podlega absorbująca substancja, bądź z oddziaływań międzycząsteczkowych.

### Przykład 2.1

Światło o długości fali 256 nm przechodzi przez kuwetę grubości 1 mm zawierającą roztwór benzenu  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Intensywność światła jest zredukowana o 16% wartości początkowej. Obliczyć absorbancję i molowy współczynnik absorpcji dla tej długości fali.

Ponieważ  $I = 0,16I_0$ , to

$$A = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right) = -\log 0,16 = 0,80$$

$$\begin{aligned} \epsilon &= \left( -\frac{1}{Cl} \right) \log \left( \frac{I}{I_0} \right) = 0,80 / (0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})(0,1 \text{ cm}) = \\ &= 160 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} = 160\,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \end{aligned}$$

bo  $\text{dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$ .

### 2.1.4. Rozpraszanie światła

Izolowany atom rozprasza padające na niego światło, gdyż pole elektryczne fali powoduje oscylacje elektronów w atomie. Zgodnie z prawem elektrodynamiki klasycznej, kiedy ładunek drga, wtedy emituje promieniowanie. Promieniowanie to jest emitowane we wszystkich kierunkach w płaszczyźnie prostopadłej do wykonywanych oscylacji.

W przypadku cząsteczek obserwuje się również zjawisko rozpraszania światła. Promieniowanie rozproszone jest charakteryzowane przez częstość i intensywność. Intensywność zależy od kwadratu amplitudy pola elektrycznego. Jeśli częstość promieniowania rozproszonego równa jest częstości promieniowania padającego, promieniowanie takie nazywa się *rozpraszaniem Rayleigha* (1871 r.). Pochodzi ono z elastycznego oddziaływania pola fali elektromagnetycznej z momentem dipolowym cząsteczki. Promieniowanie rozproszone Rayleigha dotyczy zwykle sy-

tuacji, kiedy długość fali jest większa niż rozmiary cząsteczek rozpraszających. Intensywność światła rozproszonego jest proporcjonalna do  $\lambda^{-4}$ , czyli fale krótsze są rozpraszane bardziej niż fale dłuższe. Intensywność również zależy od kąta  $\theta$ , jaki tworzy kierunek światła padającego z kierunkiem obserwacji. Kiedy promieniowanie oddziałuje z cząsteczkami, których rozmiary są większe niż długość fali, można obserwować również elastyczne rozpraszanie zwane *rozpraszaniem Mie* (1908 r.). W atmosferze ziemskiej, rozpraszanie Mie jest ważniejsze niż rozpraszanie Rayleigha na cząsteczkach. Przekrój czynny, czyli prawdopodobieństwo rozpraszania Mie, jest skomplikowaną funkcją  $\lambda$ , promienia cząstki  $r$  i współczynnika załamania światła  $n$ .

Promieniowanie rozproszone może mieć zmienioną częstość, a odpowiedzialne za to mogą być dwa zjawiska: ruch atomu lub cząsteczek rozpraszających i zmiany stanu energetycznego atomu lub cząsteczki dokonanego w czasie oddziaływania ze światłem, które wynika z nieelastycznego rozproszenia. Ruch cząsteczki rozpraszającej prowadzi do znanego *przesunięcia Dopplera*.

### Doświadczenie 2.1 – kolor nieba

*W ciągu dnia pogodne niebo ma kolor niebieski, w czasie zachodu słońca – czerwony. Za ten fakt jest odpowiedzialna zależność przekroju czynnego, czyli prawdopodobieństwa rozproszenia Rayleigha od długości rozpraszanego światła. Słońce emituje światło „białe”, czyli długości fal odpowiadających światłu od czerwonego (700 nm) do niebieskiego (470 nm). Fala odpowiadająca światłu niebieskiemu jest rozpraszana bardziej efektywnie niż fala odpowiadająca światłu czerwonemu. Czerwone światło rozchodzi się lepiej, kiedy kąt pomiędzy słońcem a horyzontem jest mały (długa droga przez warstwy atmosfery bogate w cząsteczki rozpraszające). Dlaczego jednak chmury, które widać na tle niebieskiego nieba są często białe lub szare? W chmurach cząsteczki wody tworzą krople o rozmiarach porównywalnych z długością fali świetlnej. Niespełniony jest warunek o znacznie mniejszych rozmiarach cząsteczek od długości fali. Wówczas intensywność rozpraszania jest także bardziej równomierna dla innych długości fali, co wyjaśnia biały lub szary kolor chmur.*

Drugą przyczyną zmiany częstości promieniowania rozproszonego jest zmiana poziomu energetycznego zachodząca podczas aktu oddziały-

### 2.1. Procesy absorpcji, emisji i rozpraszania

wania. Zjawisko zostało odkryte doświadczalnie przez Ramana (19 dla cieczy (i nosi jego imię) oraz przez Mandelsztana i Landsberga dla kryształów, a przewidziane było wcześniej przez Smekalę (1923 r.) wisko Ramana polega na tym, że częstość światła padającego  $\nu$  rozproszeniu jest zmieniona. Może być albo mniejsza  $\nu_r < \nu_0$ , większa  $\nu_r > \nu_0$  od częstości padającej. Doświadczalne widmo Rana to funkcja intensywności światła rozproszonego od przesunięcia częstości  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_r$ . Doświadczenie pokazuje również, że jeśli zmienić częstość  $\nu_0$ , to położenie sygnałów ramanowskich nie ulegnie zmianie, natomiast mogą ulec intensywności tych sygnałów.

W trakcie nieelastycznych zderzeń fotonów z układem następuje miana energii między fotonami promieniowania padającego a cząstkami układu, w wyniku czego cząsteczka  $M$  może zmienić swój początkowy stan energetyczny  $E_i$  (stan rotacyjny, oscylacyjno-rotacyjny elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjny) na inny, końcowy  $E_f$  (stan rotacyjny, oscylacyjno-rotacyjny lub elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjny). Jnocześnie ulega zmianie energia fotonu, zgodnie z prawem zachowania energii

$$h\nu_0 + M(E_i) \rightarrow h\nu_r + M(E_f) \quad (2.1)$$

Inaczej można powiedzieć, że w czasie rozproszenia ramanowskiego jeden foton jest anihilowany, a drugi – o zmienionej energii – jest kreowany. Częstość fotonu rozproszonego może być większa lub mniejsza od częstości fotonu padającego, ale spełnia relację

$$\nu_r = \nu_0 \pm \nu_{if} \quad (2.12)$$

gdzie  $\nu_{if}$  jest częstością przejścia z poziomu energetycznego  $E_i$  na  $E_f$  cząsteczki. Zjawisko Ramana występuje dla stanów rotacyjnych, oscylacyjnych i elektronowych. Jest przedmiotem dalszych rozważań w rozdziałach 3.4 i 4.3

### 2.1.5. Rejestracja widma metodą fali ciągłej i metodą transformacji Fouriera

Przez widmo rozumie się zależność natężenia światła  $I$  od długości fali  $\lambda$  (lub częstości  $\nu$  czy liczby falowej  $\bar{\nu}$ ). Widmo przedstawia się zatem jako jedną z trzech funkcji