

- 10.31. Rombowa komórka elementarna NiSO_4 ma wymiary $a = 634$ pm, $b = 784$ pm i $c = 516$ pm, a zmierzona gęstość kryształu wynosiła $3,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Oblicz liczbę cząsteczek NiSO_4 w komórce i podaj dokładniejszą wartość gęstości.
- 10.32. Komórka elementarna SbCl_3 jest rombowa, o wymiarach: $a = 812$ pm, $b = 947$ pm, $c = 637$ pm. Oblicz odległości międzypłaszczyznowe dla płaszczyzn a) (321), b) (642).
- 10.33. Odległość między płaszczyznami (100) metalicznego litu wynosi 350 pm, a jego gęstość równa jest 0,53. Czy lit ma strukturę regularną zwartą, czy regularną przestrzennie centrowaną?
- 10.34. Miedź krystalizuje w strukturze ccp, a długość krawędzi komórki elementarnej wynosi 361 pm. Jak będzie wyglądał dyfraktogram proszkowy, gdy długość fali promieniowania wynosi 154 pm? Jaka jest gęstość miedzi?



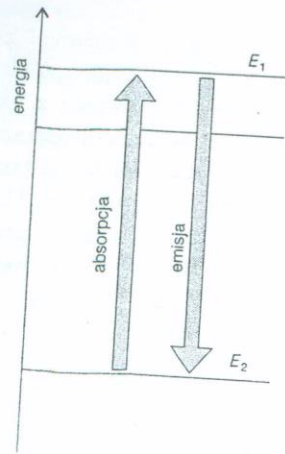
Spektroskopia molekularna

Spektroskopią molekularną nazywamy analizę promieniowania elektromagnetycznego emitowanego, absorbowanego lub rozproszonego przez cząsteczki. Widzieliśmy już, że fotony działają jak posłańcy przynoszący nam wiadomości z wnętrza atomu i że widma atomowe mogą służyć jako źródło szczegółowych informacji o strukturze elektronowej. Fotony promieniowania o długości fali od długich fal radiowych do bardzo krótkich promieniowania rentgenowskiego, a nawet promieniowania γ , również przynoszą nam informacje o cząsteczkach. Różnica między spektroskopią molekularną a atomową polega na tym, że energia cząsteczki może się zmieniać nie tylko w wyniku przejść elektronowych, lecz również wówczas, gdy cząsteczka zmienia swój stan rotacyjny lub oscylacyjny. Wskutek tego widma komplikują się, lecz równocześnie zawierają więcej informacji. Oprócz roli, jaką spektroskopia molekularna odgrywa w badaniach strukturalnych: wyznaczania poziomów energetycznych elektronów, długości wiązań i kątów między nimi, siły wiązania i innych charakterystycznych wielkości, służy ona jako narzędzie do śledzenia zmian stężenia w badaniach kinetyki reakcji (o czym wspomniano w p. 7.1.1). Spektroskopia mo-

lekularna stanowi również podstawę zrozumienia otaczającego nas świata barw i pokazuje, jak możemy świat ten wzbogacić, tworząc nowe barwne materiały.

11.1. Ogólne cechy spektroskopii

W spektroskopii emisyjnej cząsteczka przechodzi ze stanu o wyższej energii, E_1 , do stanu o energii niższej, E_2 , i emituje nadmiar energii w postaci fotonu (Rys. 11.1). W spektroskopii absorpcyjnej mierzy się natężenie wiązki promieniowania prawie monochromatycznego (o jednej częstotliwości) przechodzącej przez substancję, gdy zmieniamy tę częstotliwość w pewnym zakresie widmowym. W spektroskopii Ramana monochromatyczna wiązka padająca — z reguły światło lasera z zakresu widzialnego — przechodzi przez substancję a analizujemy promieniowanie rozproszone. Niektóre fotony światła padającego oddają część swej energii cząsteczkom lub pobierają energię od cząsteczek w spotkaniach z nimi i opuszczają próbkę jako światło rozproszone o innej częstotliwości (Rys. 11.2).



cje dodatkowe δ) według relacji

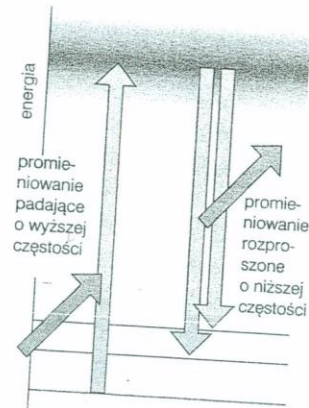
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (11.2)$$

lub też liczbą falową, $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (11.3)$$

Liczy falowe wyraża się z reguły w odwrotnych centymetrach, cm^{-1} . Rysunek 11.3 przedstawia zbiorczo częstości, liczby falowe i długości fali w poszczególnych obszarach promieniowania elektromagnetycznego.

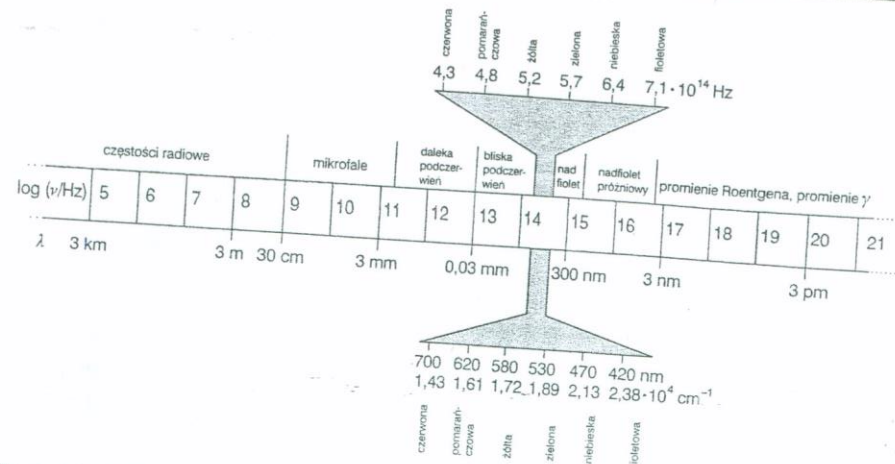
Rys. 11.1. W spektroskopii emisyjnej obserwuje się, jak cząsteczka powracająca ze stanu wzbudzonego do stanu o niższej energii (z reguły — do stanu podstawowego) emituje nadmiar energii w postaci fotonu. To samo przejście można zaobserwować w widmie absorpcyjnym, gdy padające promieniowanie dostarcza fotonu wzbudzającego cząsteczkę z jej stanu podstawowego do jednego ze stanów wzbudzonych



Rys. 11.2. W spektroskopii ramanowskiej foton padający zostaje rozproszony przez cząsteczkę, przy czym jego częstość się zwiększa (gdy promieniowanie pobiera energię od cząsteczki) bądź — jak pokazano tu — zmniejsza się, gdy traci energię na rzecz cząsteczki. Proces można sobie wyobrazić jako wzbudzenie cząsteczki do stanów leżących w szerokim obszarze energii (przedstawionych jako zacieniowane pasmo) i następujący po nim powrót do stanu o niższej energii. Różnica energii zostaje odprowadzona przez foton

$$h\nu = |E_1 - E_2| \quad (1.1)$$

gdzie E_1 i E_2 są energiami dwóch stanów, między którymi zachodzi przejście. (Rozproszenie ramanowskie stanowi przypadek osobny i omówimy je nieco dalej). Warunek ten wyraża się nieraz, zastępując częstość **długością fali**, λ , promieniowania (patrz *Informa-*



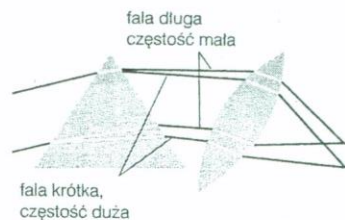
Rys. 11.3. Widmo promieniowania elektromagnetycznego i klasyfikacja jego obszarów

11.1.1. Techniki doświadczalne

Spektroskopia emisyjna, absorpcyjna i ramanowska dostarczają tych samych informacji o odstępach poziomów energetycznych, jednak względy praktyczne rozstrzygają na ogół, której z tych technik się użyje. W praktyce, o ile w ogóle stosuje się spektroskopię emisyjną, to głównie w badaniach produktów reakcji powstających w stanach wzbudzonych. Znacznie powszechniej korzysta się ze spektroskopii absorpcyjnej i przede wszystkim nią będziemy się zajmować. Szerze stosowanie spektroskopii ramanowskiej stało się możliwe dopiero, gdy pojawiły się łatwo dostępne źródła intensywnego, monochromatycznego promieniowania, jakim są lasery.

11.1.1.1. Aparatura

Źródła światła emitują zazwyczaj promieniowanie obejmujące pewien zakres częstości, lecz niektóre z nich (w tym lasery) wysyłają promieniowanie prawie monochromatyczne. Źródłem promieniowania w obszarze dalekiej podczerwieni jest łuk rtęciowy palący się w bańce kwarcowej, przy czym większość promieniowania emituje rozgrzany kwarc. Promieniowanie z obszaru bliskiej podczerwieni wytwarza pręt (**włókno**) Nernsta. Jest to ceramiczny pręcik zawierający tlenki metali ziem rzadkich, który rozgrzany emituje promieniowanie bardzo podobne do emitowanego przez ciało doskonale czarne (patrz p. 8.1.1). W obszarze widzialnym stosuje się żarówkę wolframowo-jodową (halogenową) dającą intensywne białe światło. Bliski nadfiolet emitowany jest



Rys. 11.4. Prostym urządzeniem dyspersyjnym jest pryzmat rozdzielający przestrzennie promieniowanie o różnych częstotliwościach dzięki temu, iż materiał, z którego jest wykonany, wykazuje większy współczynnik załamania dla promieniowania o wyższej częstotliwości. Najmniejsza długość fali, dla jakiej można jeszcze użyć pryzmatu szklanego, wynosi ok. 400 nm, lecz pryzmat kwarcowy może być używany aż do 180 nm

w wyładowaniach elektrycznych w gazowym deuterze lub ksenonie, zachodzących wewnątrz kwarcowej osłony. Mikrofałe wytwarza **klistron** (stosowany też w radarze). Promieniowanie z zakresu fal radiowych (stosowane w jądrowym rezonansie magnetycznym) powstaje w wyniku oscylacji prądu elektrycznego w cewkach.

Poza specjalnymi technikami, w których stosuje się monochromatyczne promieniowanie mikrofalowe lub pewne rodzaje promieniowania laserów, we wszystkich innych badaniach spektralnych używa się spektrometrów wyposażonych w urządzenie rozdzielające promieniowanie wedle jego częstotliwości, tak aby można było śledzić zależność absorpcji od częstotliwości. W konwencjonalnych spektrometrach urządzeniem tym jest **układ dyspersyjny** odchylający w różnych kierunkach promieniowanie o różnej częstotliwości. Najprostszym ta-

kim układem jest pryzmat szklany lub kwarcowy (Rys. 11.4), lecz często stosowane są w tym celu siatki dyfrakcyjne. **Siatkę dyfrakcyjną** stanowi szklana lub ceramiczna płytka, na której utworzono szereg delikatnych równoległych rys oddalonych od siebie o ok. 1000 nm (jest to odległość porównywalna z długością fali światła widzialnego), pokryta odbijającą powłoką aluminiową. Siatka powoduje interferencję fal odbitych od jej powierzchni, przy czym interferencja konstruktywna zachodzi pod określonym kątem zależnym od częstotliwości promieniowania. W ten sposób każdej długości fali światła odpowiada określony kierunek, w jakim zostaje odbite światło.

Trzecim elementem spektrometru jest **detektor**, urządzenie zamieniające padające na nie promieniowanie na prąd elektryczny, tak że sygnał z detektora można zarejestrować lub przetworzyć komputerowo. Jako detektory coraz częściej używane są urządzenia półprzewodnikowe reagujące na promieniowanie. W obszarze widzialnym i nadfioletu stosowana bywa jeszcze rejestracja fotograficzna lub fotonowielacze. W **fotonowielaczu** padający foton wybija elektron z fotoczułej warstwy. Wybitny elektron ulega przyspieszeniu polem elektrycznym i uderzając w ekran wybija większą liczbę elektronów. Każdy z nich jest przyspieszany i padając na następny ekran znów wybija szereg elektronów. Pojedynczy foton wywołuje ostatecznie kaskadę elektronów zamieniającą na prąd w zewnętrznym obwodzie.

Do detekcji promieniowania podczerwonego, obok coraz częściej stosowanych detektorów półprzewodnikowych, używane są wciąż **termoogniwa**. Typowy detektor termoelektryczny składa się z poczernionej złotej folii, do której przylega termopara wytwarzająca prąd pod wpływem zmiany temperatury wywołanej absorpcją promieniowania w folii. Stosowane są też **bolometry termistorowe**, będące w zasadzie termometrami oporowymi, wytwarzane przez osadzenie na podłożu kwarcowym mieszaniny tlenków. Niezależnie od rodzaju detektora w bieg wiązki światła wstawia się rotującą przesłonę, dzięki czemu detektor wytwarza sygnał zmienny (sygnał taki łatwiej jest wzmacniać elektronicznie niż sygnał stały). Detektorem w zakresie mikrofalowym jest z reguły dioda półprzewodnikowa, której zasadniczym elementem jest kontakt cienkiego drutu wolframowego z kryształem germanu, krzemu lub arsenku galu.

Najlepiej rozdzielone widma otrzymuje się, gdy badana substancja stanowi gaz pod tak niskim ciśnieniem, że zderzenia między cząsteczkami zachodzą rzadko. W przypadku spektroskopii rotacyjnej (mikrofalowej) jest to wymaganie zasadnicze, gdyż jedynie w fazie gazowej cząsteczki mogą swobodnie rotować. Aby zapewnić dostatecznie silną absorpcję, należy wydłużyć drogę wiązki w gazowej próbce nawet do kilku metrów. Osiąga się to, umieszczając na obu końcach kuwety zwierciadła powodujące wielokrotne przejście wiązki przez kuwetę.

Badania w podczerwieni prowadzi się zazwyczaj, stosując próbki w postaci ciekłej w kuwetach z okienkami z chlorku sodu (przepuszczalnymi do 700 cm^{-1}) lub bromku potasu (przepuszczalnymi do 400 cm^{-1}). Można też badać próbki stałe w postaci zawiesiny w Nujolu (oleju węglowodorowym) lub pastylki sprasowanej pod ciśnieniem ewentualnie po zmieszaniu z drobno sproszkowanym bromkiem potasu.

11.1.1.2. Miary absorpcji promieniowania

To, jak silnie absorbowane jest promieniowanie przechodzące przez substancję, zależy od rodzaju substancji (którą będziemy oznaczać jako J), częstotliwości promieniowania ν , molowego stężenia substancji w próbce [J] i długości drogi promieniowania w próbce l . Doświadczalnie stwierdzono, że **transmitancja**, T , tj. stosunek natężenia promieniowania opuszczającego próbkę, I , do natężenia promieniowania padającego, I_0 , opisywana jest **prawem Lamberta-Beera**

$$\log T = -\epsilon[J]l \quad T = \frac{I}{I_0} \quad (11.4)$$

Współczynnik ϵ nosi nazwę **molowego współczynnika absorpcji** danej substancji (dawnej nazwy: współczynnik ekstynkcji nie powinno się używać) i zależy od częstotliwości światła padającego. Wymiarem ϵ jest $1/([\text{stężenie}] \cdot [\text{długość}])$ i zwykle wyraża się go w jednost-

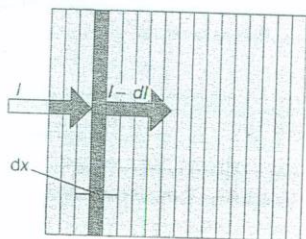
Uzasadnienie

Prawo Lamberta-Beera można wyprowadzić zauważwszy, że zmiana natężenia dI następująca w wyniku przejścia promieniowania elektromagnetycznego przez warstwę absorbującego ośrodka o grubości dx jest proporcjonalna do grubości tej warstwy, do stężenia substancji absorbującej i do natężenia promieniowania na początku warstwy. Ponieważ dI jest ujemne (natężenie maleje w wyniku absorpcji), możemy napisać

$$dI = -\kappa[J]I dx$$

gdzie κ jest współczynnikiem proporcjonalności. Zależność tę można przepisać w postaci

$$\frac{dI}{I} = -\kappa[J] dx$$



Rys. 11.5. Wyprowadzając prawo Lamberta-Beera wyobrażamy sobie, że próbka została pocięta na wiele cienkich warstw. Zmniejszenie natężenia powodowane przez jedną warstwę jest proporcjonalne do natężenia światła padającego na tę warstwę (po przejściu przez warstwy poprzedzające ją), grubości tej warstwy i stężenia absorbujących cząsteczek

Takie wyrażenia odnoszą się do każdej kolejnej warstwy, na jakie można w myśli podzielić próbkę (Rys. 11.5). Aby zatem obliczyć natężenie promieniowania I opuszczającego próbkę o grubości l , gdy natężenie promieniowania padającego wynosiło I_0 , należy dodać (to znaczy zcałkować) wszystkie kolejne zmiany

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\kappa \int_0^l [J] dx$$

Jeżeli stężenie jest jednakowe w całej próbce, $[J]$ nie zależy od x i po zcałkowaniu otrzymamy

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\kappa[J]l$$

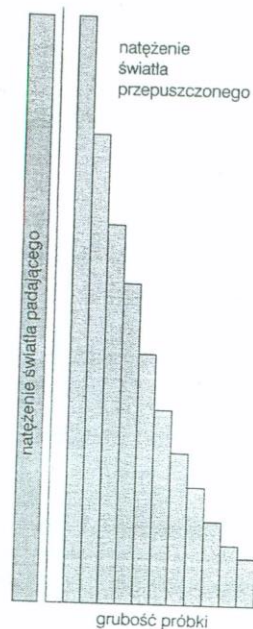
Zależność między logarytmem naturalnym a logarytmem o podstawie 10 przedstawia wzór

$$\ln x = \ln 10 \cdot \log x$$

Kładąc zatem $\kappa = \epsilon \ln 10$, możemy napisać

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon[J]l$$

i podstawiając $T = I/I_0$, otrzymujemy prawo Lamberta-Beera w postaci (11.4).



Rys. 11.6. Natężenie światła przepuszczonego przez absorbującą je warstwę maleje wykładniczo ze wzrostem długości drogi światła w próbce. Na rysunku pokazano spadek natężenia obserwowany po przejściu światła przez warstwy tej samej substancji o różnej grubości. Natężenie światła padającego, jednakowe w każdym przypadku, pokazuje słupek po lewej stronie

kich $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$). Bezwymiarowa wielkość

$$A = \epsilon[J]l \quad (11.5)$$

jest nazywana **absorbancją** (dawniej gęstością optyczną) próbki. Prawo Lamberta-Beera bywa też zapisywane w postaci

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon[J]l} \quad (11.6)$$

Zapis ten pokazuje, że natężenie światła przechodzącego maleje wykładniczo, gdy zwiększa się grubość warstwy (Rys. 11.6).

^{*)} Alternatywna jednostka: $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ wskazuje, że ϵ przedstawia molowy przekrój czynny na absorpcję i im większy jest przekrój czynny cząsteczki na absorpcję, tym silniejsze jest zmniejszenie natężenia wiązki, gdy pozostałe wielkości: długość drogi wiązki, stężenie i częstość pozostają niezmienione.

Przykład Obliczenie molowego współczynnika absorpcji

Promieniowanie o długości fali 256 nm, przechodząc przez warstwę o grubości 1,0 mm roztworu zawierającego $0,050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_6$ [w nie absorbującym tego promieniowania rozpuszczalniku], zmniejsza swe natężenie do 16% natężenia promieniowania padającego (tzn. $T = 0,16$). Ile będzie wynosiła transmitancja kuwety o grubości 2,0 mm?

Strategia rozwiązania

Aby obliczyć ϵ , przekształcimy równ. (11.4) do postaci

$$\epsilon = -\frac{\log T}{[J]l}$$

a następnie policzmy to wyrażenie z definicją A z równ. (11.5)

$$A = \epsilon [I] l = - \log T$$

Transmitancję grubszej klawy uzyskamy z równ. (11.6) i wartości ϵ obliczonej wcześniej.

Rozwiązanie

Molowy współczynnik absorpcji wynosi

$$\epsilon = \frac{\log 0,16}{(0,050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot (1,0 \text{ mm})} = 16 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mm}^{-1}$$

Jednostki można by uprościć (do postaci $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), lecz postać pierwsza jest w praktyce dogodniejsza. Absorbancja wynosi

$$A = - \log 0,16 = 0,80$$

Absorbancja warstwy o grubości 2,0 mm będzie równa

$$A = (16 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mm}^{-1}) \cdot (0,050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot (2,0 \text{ mm}) = 1,6$$

transmitancja zatem

$$T = 10^{-A} = 10^{-1,6} = 0,025$$

Po przejściu przez warstwę roztworu o grubości 2,0 mm natężenie promieniowania zmaleje do 2,5% natężenia promieniowania padającego.

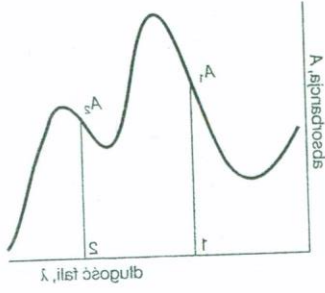
Zadanie 11.1

Transmitancja roztworu wodnego zawierającego jony Cu^{2+} w stężeniu $0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dla światła o długości fali 600 nm w klawie o grubości 5,0 mm wynosi 0,30. Oblicz molowy współczynnik absorpcji jionów Cu^{2+} (sd) dla tej długości fali oraz absorbancję roztworu w klawie. Jaka będzie transmitancja roztworu w klawie o grubości 1,0 mm? [Odpowiedź: $10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$; $A = 0,20$; $T = 0,79$]

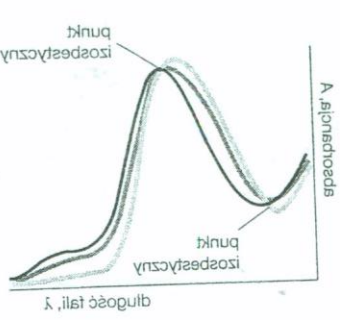
Maksymalna wartość molowego współczynnika absorpcji, ϵ_{maks} , infor-

muj o intensywności przejścia. Typowe wartości ϵ_{maks} dla silnych przejść są rzędu $10^4 - 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, co oznacza, że natężenie promieniowania przechodzącego przez warstwę o grubości 0,1 mm roztworu o stężeniu 0,01 mol $\cdot \text{l}^{-1}$ zostaje osłabione do 10% początkowej wartości.
Z prawa Lamberta-Beera korzysta się dla wyznaczenia stężenia substancji o znanej wartości molowego współczynnika absorpcji. W tym celu mierzy się absorbancję próbki o znanej grubości i korzysta z przekształconego równania (11.5):

$$[I] = \frac{A}{\epsilon l} \quad (11.7)$$



Rys. 11.7. Stężenia dwóch absorbujących składników można wyznaczyć, znając ich molowe współczynniki absorpcji i mierząc absorbancję roztworu dla dwóch długości fali w oparciu ich wspólną absorpcję



Rys. 11.8. Gdy w roztworze znajdują się dwa absorbujące składniki będące w stanie równowagi chemicznej, pojawia się jeden (lub kilka) punktów izosbestycznych

Ważniejsza, zwłaszcza gdy chodzi o zastosowanie w biologii, jest możliwość określenia stężeń dwóch składników roztworu A i B na podstawie pomiaru absorbancji dla dwóch długości fali. Całkowita absorbancja takiego roztworu jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników, zważywszy, że absorbancja jest wielkością addywną. Wzrost absorbancji jest proporcjonalny do sumy absorbancji poszczególnych składników. Wzrost absorbancji jest proporcjonalny do sumy absorbancji poszczególnych składników. Wzrost absorbancji jest proporcjonalny do sumy absorbancji poszczególnych składników. Wzrost absorbancji jest proporcjonalny do sumy absorbancji poszczególnych składników.

$$A = A_A + A_B = \epsilon_A [A] l + \epsilon_B [B] l$$

Dokonyjąc pomiarów A dla dwóch długości fali, dla których molowe współczynniki absorpcji wynoszą ϵ_1 i ϵ_2 (Rys. 11.7), możemy wyznaczyć zapisane wzorami

$$A_1 = (\epsilon_{A1} [A] + \epsilon_{B1} [B]) l$$

$$A_2 = (\epsilon_{A2} [A] + \epsilon_{B2} [B]) l$$

Równanie to można rozwiązać ze względu na dwie niewiadome [A] i [B], otrzymując

$$[A] = \frac{\epsilon_{B2} A_1 l - \epsilon_{B1} A_2 l}{l(\epsilon_{A1} \epsilon_{B2} - \epsilon_{A2} \epsilon_{B1})}$$

$$[B] = \frac{\epsilon_{A1} A_2 l - \epsilon_{A2} A_1 l}{l(\epsilon_{A1} \epsilon_{B2} - \epsilon_{A2} \epsilon_{B1})}$$

Może się zdarzyć, że przy pewnej długości fali molowe współczynniki absorpcji

Nawet gdy A i B będą przechodzić nawzajem w siebie (np. gdy stawić dwie formy indykatora i zmieniamy pH roztworu), absorbancja roztworu mierzona dla izosbestycznej długości fali nie będzie się zmieniać. W rezultacie w widmie roztworu wystąpi jeden (lub więcej) punktów niewzajemnych, nazywanych **punktami izosbestycznymi** (Rys. 11.8). Ponieważ jest bardzo mało prawdopodobne, by taki sam molowy współczynnik absorpcji światła o danej długości fali wykazywały trzy lub więcej substancji, zaobserwowanie punktu izosbestycznego (lub przynajmniej nie więcej niż jednego takiego punktu) stanowi przekonujący dowód, że roztwór zawiera tylko dwa składniki rozpuszczone pozostające ze sobą w równowadze chemicznej.

nowadze i że nie występują w nim produkty przejściowe.

11.1.2. Intensywność i szerokość linii

Intensywność linii widmowej zależy od liczby cząsteczek znajdujących się w stanie początkowym przejścia i siły, z jaką każda z cząsteczek może oddziaływać z polem elektromagnetycznym i emitować lub absorbować foton. Ograniczając się do przypadku spektroskopii oscylacyjnej i elektronowej, mamy bardzo prostą sytuację: prawie wszystkie absorpcyjne przejścia oscylacyjne i wszystkie absorpcyjne przejścia elektronowe zachodzą ze stanu podstawowego cząsteczki, gdyż tylko ten stan jest obsadzony w temperaturze pokojowej. Cząsteczki mogą się jednak znaleźć w krótkotrwałym stanie wzbudzonym w wyniku reakcji chemicznej, wyładowania elektrycznego lub fotolizy. W tych przypadkach obsadzenie stanów energetycznych może znacznie odbiegać od tego, jakie odpowiada stanowi termicznej równowagi, a widma absorpcyjne i emisyjne — o ile mogą być dostatecznie szybko zarejestrowane — przedstawiają przejścia ze wszystkich obsadzonych poziomów.

Linie widmowe nie są nieskończenie wąskie i w przypadku widma faz skondensowanych mogą mieć szerokość rzędu tysięcy odwrotnych centymetrów. Jedną z przyczyn poszerzenia linii widmowych substancji w fazie gazowej jest efekt Dopplera polegający na przesunięciu częstości promieniowania, gdy

jego źródło zbliża się do obserwatora lub od niego oddala. Gdy źródło emitujące falę o częstości ν oddala się od obserwatora z prędkością s , zmierzona przez obserwatora częstość wynosi

$$\nu' = \left(\frac{1 - s/c}{1 + s/c} \right)^{1/2} \nu \quad (11.9)$$

gdzie c jest prędkością rozchodzenia się fali (prędkością światła w przypadku promieniowania, a prędkością dźwięku w przypadku fal głosowych). Źródło przybliżające się do obserwatora, będzie przez niego postrzegane jako emitujące falę o częstości

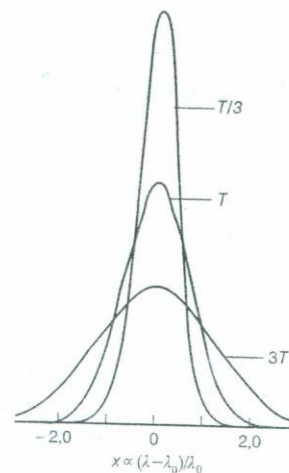
$$\nu' = \left(\frac{1 + s/c}{1 - s/c} \right)^{1/2} \nu \quad (11.10)$$

Zadanie 11.2

Laser emituje promieniowanie o liczbie falowej $628,443 \text{ cm}^{-1}$. Jaką wartość liczby falowej zmierzy obserwator przybliżający się do lasera z prędkością a) $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, b) $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$?

[Odpowiedź: a) $628,443 \text{ cm}^{-1}$,
b) $628,445 \text{ cm}^{-1}$]

Cząsteczki gazu poruszają się w różnych kierunkach z dużymi prędkościami, a nieruchomy obserwator będzie rejestrować w ich widmie zamiast ostrej linii pewien zakres częstości przesuniętych dopplerowsko. Rejestrowana „linia” widmowa jest profilem emisji lub absorpcji pochodzącym od przesuniętych dopplerowskich wywołanych tymi ruchami. Profil ten odpowiada maxwel-



Rys. 11.9. Kształt linii widmowej poszerzonej dopplerowsko odzwierciedla maxwellowski rozkład prędkości cząsteczek gazu w temperaturze doświadczenia. Zauważ, że linia poszerza się, gdy zwiększa się temperatura. Szerokość linii w połowie jej wysokości podaje równanie (11.11)

lowskiemu rozkładowi prędkości cząsteczek (por. p. 1.4.2) mającemu postać krzywej dzwonowej Gaussa (o kształcie funkcji e^{-x^2}). Profil poszerzonej dopplerowsko linii jest zatem również krzywą Gaussa (Rys. 11.9), a odpowiedni rachunek prowadzi do wniosku, że dla gazu o masie molowej M i o temperaturze T szerokość linii w połowie jej wysokości jest równa

$$\delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \quad (11.11)$$

Poszerzenie dopplerowskie jest tym większe, im wyższa jest temperatura gazu, gdyż szerszy jest wówczas przedział prędkości cząsteczek. Chcąc zatem otrzymać linie maksymalnie ostre,

należy badać widma gazu silnie ochłodzonego.

Zadanie 11.3

W widmie Słońca występuje linia $677,4 \text{ nm}$ zidentyfikowana jako wywołana przejściem w silnie zjonizowanym ^{57}Fe . Szerokość linii w połowie jej wysokości wynosi $5,3 \text{ pm}$. Jaka jest temperatura powierzchni Słońca?

[Odpowiedź: $6,8 \cdot 10^3 \text{ K}$]

Inna przyczyna poszerzenia linii widmowych jest związana z czasem życia stanów uczestniczących w przejściu. Gdy rozwiąże się równanie Schrödingera dla układu zmieniającego się w czasie, okaże się, że energie stanów układu nie są ściśle sprecyzowane. Jeżeli układ trwa w danym stanie średnio przez czas τ , zwany czasem życia stanu, to jego energia wykazuje rozmycie δE

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \quad (11.12)$$

Rozmycie energii właściwe stanom o skończonym czasie życia nosi nazwę **poszerzenia określonego czasem życia**. Gdy wyrazimy je w liczbach falowych według relacji $\delta E = hc\delta\tilde{\nu}$ i podstawimy wartości liczbowe stałych, otrzymamy wygodną postać tej zależności

$$\delta\tilde{\nu} \approx \frac{5,3 \text{ cm}^{-1}}{\tau/\text{ps}} \quad (11.13)$$

Energia stanu jest ściśle określona ($\delta E = 0$) jedynie wówczas, gdy jego

czas życia τ jest nieskończony. Żaden jednak stan nie spełnia tego warunku i wszystkie podlegają pewnemu rozmyciu, a im krótszy jest czas życia stanu uczestniczącego w przejściu, tym szersza jest odpowiadająca mu linia widmowa.

Zadanie 11.4

Jaka jest szerokość linii (wyrażona w liczbie falowej) wywołanej przejściem ze stanu o czasie życia 5,0 ps?

[Odpowiedź: $1,0 \text{ cm}^{-1}$]

Za skończoną wartość czasów życia stanów wzbudzonych, a zatem i za szerokość linii pochodzących od przejść, w których te stany uczestniczą, odpowiedzialne są głównie dwa procesy. Dominującą rolę gra zwykle **dezaktywacja zderzeniowa** wywołana zderzeniami wzbudzonej cząsteczki z innymi cząsteczkami lub ze ścianami naczynia. Jeżeli **zderzeniowy czas życia** oznaczymy jako τ_{zd} , to zderzeniowa szerokość linii będzie $\delta E \approx \hbar/\tau_{zd}$. W przypadku gazów można przedłużyć zderzeniowy czas życia, a tym samym zmniejszyć poszerzenie linii, obniżając ciśnienie. Drugim czynnikiem wpływającym na czas życia jest **emisja spontaniczna**, tj. emisja promieniowania związana z przejściem ze stanu wzbudzonego do stanu o niższej energii. Szybkość emisji spontanicznej zależy od postaci funkcji falowych cząsteczki w obu stanach. Ponieważ szybkości tej nie można zmienić (bez doko-

nania zmian w samej cząsteczce), wyznacza ona naturalną granicę czasu życia stanu wzbudzonego, tzw. **radiacyjny czas życia***). Określone przez niego poszerzenie linii nosi nazwę **naturalnej szerokości linii**. Naturalnej szerokości linii nie można zmienić zmieniając temperaturę lub ciśnienie gazu. Wartości naturalnej szerokości linii zależą silnie od częstości przejścia (zwiększają się one proporcjonalnie do ν^3), tak że przejścia o niskich częstościach (jak przejścia mikrofalowe w spektroskopii rotacyjnej) wykazują bardzo małe naturalne szerokości linii, wobec czego dominującą rolę w poszerzeniu linii odgrywiają efekt Dopplera i zderzenia. Radiacyjne czasy życia stanów uczestniczących w przejściach elektronowych są znacznie krótsze niż w przypadku przejść oscylacyjnych, w związku z czym naturalne szerokości linii widma elektronowego są znacznie większe niż w widmach oscylacyjnych i rotacyjnych. Na przykład typowy radiacyjny czas życia-wzbudzonego stanu elektronowego jest rzędu 10^{-8} s (10^4 ps), co odpowiada naturalnej szerokości linii $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (równoważne 15 MHz).

11.2. Spektroskopia rotacyjna

Cząsteczki substancji, która odparowuje tworząc gaz pod niskim ciśnieniem, podlegają swobodnej rotacji. Poziomy energetyczne rotujących

*Użycie dawnej nazwy „naturalny czas życia” nie jest obecnie zalecane [przyp. tłum.].

11.2. Spektroskopia rotacyjna

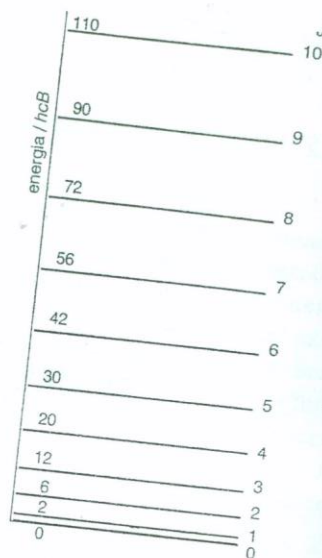
cząsteczek są skwantowane, a przejścia między nimi są przyczyną powstania **widma rotacyjnego** cząsteczki. Aby zmienić stan rotacyjny cząsteczki, wystarcza bardzo niewielka energia, zatem promieniowanie elektromagnetyczne emitowane lub absorbowane w wyniku przejść rotacyjnych leży w obszarze mikrofalowym, tj. ma długość fali rzędu 1 cm.

11.2.1. Poziomy energii rotacyjnej cząsteczek

Opisując stany rotacyjne cząsteczki, korzysta się w pierwszym przybliżeniu z modelowego układu noszącego nazwę **rotatora sztywnego**, a przedstawiającego ciało, które może rotować, nie podlegając przy tym jakimkolwiek odkształceniu. Najprostszym rodzajem rotatora sztywnego jest **rotator liniowy**, stanowiący model liniowych cząsteczek, takich jak HCl, CO₂ czy HC≡CH, które, jak przypuszczamy, nie ulegają zginaniu ani rozciąganiu. Gdy rozwiąże się równanie Schrödingera dla rotatora liniowego (w bardzo podobny sposób, jak to pokazano w p. 8.2.2), okazuje się, że poziomy energetyczne opisuje wyrażenie

$$E_J = hcBJ(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (11.14)$$

Poziomy te pokazano na Rys. 11.10 i należy zauważyć, że ich odległości zwiększają się w miarę zwiększania J . Istotne jest również, że ponieważ J może być równe zero, najmniejsza moż-



Rys. 11.10. Poziomy energii liniowego rotatora sztywnego jako wielokrotności wielkości hcB

liwa energia rotacji również równa jest zero; cząsteczki nie mają zatem zerowej energii rotacji. Stała B nosi nazwę **stałej rotacyjnej** cząsteczki i zdefiniowana jest jako

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \quad (11.15)$$

gdzie I jest **momentem bezwładności** cząsteczki. Moment bezwładności jest dla ruchu rotacyjnego tym, czym masa dla ruchu postępowego. Ciało o dużym momencie bezwładności (jak koło zamachowe lub ciężka cząsteczka) podlega jedynie niewielkiemu przyspieszeniu rotacyjnemu pod działaniem momentu siły (momentu obrotowego), natomiast rotacja ciała o małym momencie bezwładności zostanie

pod działaniem tej siły znacznie przyspieszona. Moment bezwładności cząsteczki zależy od masy tworzących ją atomów i od ich odległości od środka masy cząsteczki (tj. punktu wokół którego cząsteczka rotuje). Dla dwuatomowej cząsteczki o długości wiązania R i masach atomów m_A i m_B

$$I = \mu R^2 \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (11.16)$$

Zauważ, że ponieważ B jest odwrotnie proporcjonalne do I , więc im większy jest moment bezwładności (co odpowiada długiemu wiązaniu i ciężkim atomom), tym mniejsza jest wartość stałej rotacyjnej.

Szereg nieliniowych cząsteczek można przedstawić za pomocą modelu bąka symetrycznego, tj. rotatora sztywnego, którego momenty bezwładności wokół dwóch osi są jednakowe, natomiast różne od momentu bezwładności wokół trzeciej osi (i wszystkie są różne od zera). Przykładem może być cząsteczka amoniaku, NH_3 , lub pięciochlorku fosforu, PCl_5 (Rys. 11.11). Poziomy energetyczne bąka symetrycznego określają dwie liczby kwantowe: J i K

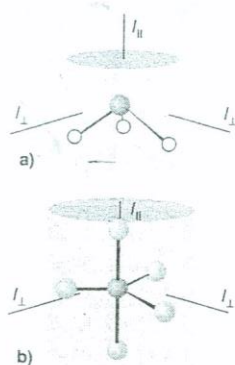
$$E_{J,K} = hcBJ(J+1) + hc(A-B)K^2$$

$$\begin{cases} J = 0, 1, 2, \dots \\ K = J, J-1, \dots, -J \end{cases} \quad (11.17)$$

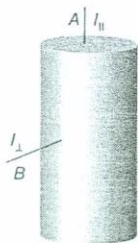
Stałe A i B odpowiadają momentom bezwładności równoległemu i prostopadłemu do osi symetrii cząsteczki (Rys. 11.12)

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}} \quad (11.18)$$

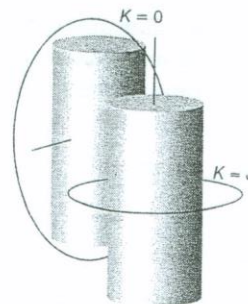
Liczba kwantowa K informuje o sposobie, w jaki cząsteczki rotują wokół swej osi; gdy $K = 0$, cząsteczka „kociołkuje”, tj. rotuje tak, że jej końce zamieniają się położeniami; gdy $K = \pm J$, cząsteczka rotuje głównie wokół własnej osi symetrii. Pośrednie wartości K odpowiadają złożeniu obu sposobów rotacji (Rys. 11.13).



Rys. 11.11. Dwa różne momenty bezwładności cząsteczki o kształcie piramidy trygonalnej (a) i cząsteczki o kształcie bipiramidy trygonalnej (b)



Rys. 11.12. Dwie stałe rotacyjne bąka symetrycznego odwrotnie proporcjonalne do momentów bezwładności: równoległego i prostopadłego do osi cząsteczki



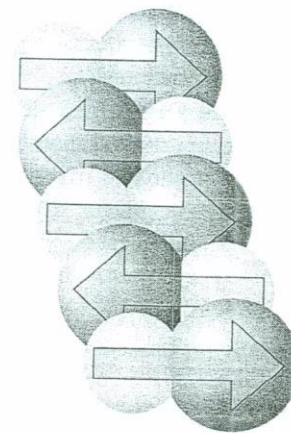
Rys. 11.13. Gdy dla bąka symetrycznego $K = 0$, jedynym ruchem rotacyjnym cząsteczki jest obrót wokół osi prostopadłej do osi symetrii rotatora. Gdy wartość K jest zbliżona do J , prawie cały ruch stanowi obrót wokół własnej osi symetrii

Szczególnym przypadkiem bąka symetrycznego jest bąk sferyczny, rotator sztywny o trzech jednakowych momentach bezwładności (podobnie jak kula). Jednym z przykładów bąka sferycznego może być cząsteczka metanu, CH_4 , innym — oktaedryczna cząsteczka SF_6 . Gdy $I_{\parallel} = I_{\perp}$, $A = B$ i układ poziomów energetycznych opisuje takie samo wyrażenie jak przedstawione w równaniu (11.14).

11.2.2. Przejścia rotacyjne i spektroskopia mikrofalowa

Z pojęciem reguły wyboru zetknęliśmy się w p. 8.3.4 jako z określeniem, które przejścia są wzbronione, które zaś dozwolone. Reguły wyboru odnoszą się również do widm molekularnych, a postać, jaką przyjmują, zależy od rodzaju przejścia. Ogólnie, należy pamiętać, że warunkiem tego, by cząsteczka oddziaływała z polem elektro-

magnetycznym i absorbowała lub emitowała foton o częstotliwości ν , jest by, przynajmniej chwilowo, była dipolem oscylującym z tą częstotliwością. Moment dipolowy związany z przejściem z jednego stanu energetycznego w inny nosi nazwę momentu przejścia. Duży moment przejścia silnie oddziałuje z polem elektromagnetycznym i prowadzi do intensywnego przejścia.



Rys. 11.14. Dla obserwatora patrzącego z zewnątrz moment dipolowy rotującej cząsteczki polarnej (oznaczony strzałką) oscyluje między dwoma położeniami. Ten oscylujący dipol może oddziaływać z polem elektromagnetycznym

Ogólna reguła wyboru określa ogólne warunki, jakie musi spełniać cząsteczka, jeżeli ma wykazywać widmo określonego rodzaju. W przypadku rotacji, aby cząsteczka mogła absorbować lub emitować promieniowanie, musi być cząsteczką polarną. Klasycznym uzasadnieniem tej reguły jest stwierdzenie, że nieruchomy obserwator patrzący

na rotującą cząsteczkę musi dostrzegać, jak jej ładunki cząstkowe przybliżają się do niego i oddalają (Rys. 11.14), a ich ruch wprawia pole elektromagnetyczne w oscylacje. Wymaganie co do polarności cząsteczki powoduje, że cząsteczki tetraedryczne (np. CH_4), oktaedryczne (SF_6), liniowe symetryczne (CO_2) i dwuatomowe homojądrowe (H_2) nie mają widma rotacyjnego. Natomiast dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe (HCl) i polarne cząsteczki wieloatomowe o niższej symetrii (NH_3) wykazują widmo rotacyjne.

Szczegółowa reguła wyboru orzeka, między jakimi stanami kwantowymi może zachodzić przejście przy założeniu, że jest ono dozwolone ze względu na ogólną regułę wyboru. Dla przejść rotacyjnych szczegółowymi regułami wyboru są:

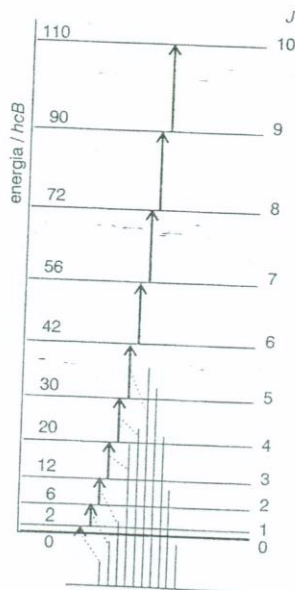
$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta K = 0$$

Pierwszą z tych reguł można sprawdzić, podobnie jak regułę $\Delta l = \pm 1$ dla atomów (p. 8.3.4), do wymagania, aby przy absorpcji lub emisji fotonu zachowany był całkowity moment pędu. Foton jest cząstką o spinie 1 i gdy cząstka absorbuje go lub emituje, jej moment pędu musi się zmieniać w sposób kompensujący zmianę spowodowaną przez foton. Regułę dotyczącą K można wyjaśnić biorąc pod uwagę, że gdy cząstka rotuje wokół swej osi symetrii, jej ładunki cząstkowe nie poruszają się i nie może występować ani przyspieszenie, ani opóźnienie ruchu wokół tej osi wywołane absorpcją lub emisją promieniowania elektromagnetycznego.

Gdy w wyniku absorpcji rotacyjna liczba kwantowa zmienia wartość z J na $J + 1$, wówczas energia cząsteczki zmienia się o

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{J+1} - E_J \\ &= hcB\{(J+1)(J+2) - J(J+1)\} \\ &= 2hcB(J+1) \end{aligned} \quad (11.19)$$

Energie dozwolonych przejść wynoszą zatem $2hcB, 4hcB, 6hcB, \dots$, a liczby falowe promieniowania absorbowanego są równe $2B, 4B, 6B, \dots$ (Ten ostatni wniosek wynika z utożsamienia ΔE z energią absorbowanego fotonu zapisaną jako $hc\tilde{\nu}$, a następnie zredukowania w obu wyrażeniach czynnika hc). Widmo rotacyjne polarnej cząsteczki



Rys. 11.15. Dozwolone przejścia rotacyjne (tutaj — absorpcyjne) w polarnej cząsteczce liniowej

Przykład Wyznaczenie liczby falowej przejścia rotacyjnego

Oblicz liczbę falową i częstość promieniowania absorbowanego w wyniku przejścia z $J = 0$ na $J = 1$ cząsteczki $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. Masy atomów wynoszą odpowiednio $1,673 \cdot 10^{-27}$ kg i $5,807 \cdot 10^{-26}$ kg, a równowagowa długość wiązania jest równa $127,4$ pm.

Strategia rozwiązania

Obliczenie sprowadza się do znalezienia wartości B , co można zrobić podstawiając dane do równania (11.15). Liczba falowa przejścia wynosi $2B$, a częstość otrzymamy mnożąc jej wartość przez c .

Rozwiązanie

Moment bezwładności cząsteczki wynosi

$$\begin{aligned} I &= \mu R^2 = \frac{(1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) \cdot (5,807 \cdot 10^{-26} \text{ kg})}{(1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) + (5,807 \cdot 10^{-26} \text{ kg})} \cdot (1,274 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \\ &= 2,639 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$

Stała rotacyjna jest zatem równa

$$\begin{aligned} B &= \frac{\hbar}{4\pi c I} = \frac{(1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})}{4\pi (2,99795 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (2,639 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2)} \\ &= 1,061 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

co odpowiada $10,61 \text{ cm}^{-1}$. Stąd znajdujemy liczbę falową przejścia

$$\tilde{\nu} = 2B = 21,22 \text{ cm}^{-1}$$

Liczbie tej odpowiada częstość

$$\nu = c\tilde{\nu} = (2,99795 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})(21,22 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}) = 6,362 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

lub $636,2 \text{ GHz}$.

liniowej (np. HCl) lub polarnej cząsteczki o kształcie bąka symetrycznego (NH_3) składa się więc z linii oddalonych od siebie (w skali $\tilde{\nu}$) o $2B$ (Rys. 11.15). Podstawienie typowych wartości B pokazuje, że absorpcja rotacyjna zachodzi w mikrofalowym obszarze widma, toteż spektroskopia rotacyjna nazywana jest też spektroskopią mikrofalową.

Zadanie 11.5

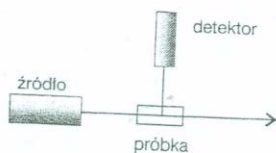
Jakie będą wartości liczby falowej i częstości dla tego samego przejścia w cząsteczce $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$? Masa ^2H jest równa $3,344 \cdot 10^{-27}$ kg. Przed przystąpieniem do obliczeń oceń, czy częstość będzie większa, czy mniejsza niż dla cząsteczki $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

[Odpowiedź: $10,91 \text{ cm}^{-1}$, $327,0 \text{ GHz}$]

Gdy zmierzy się w widmie rotacyjnym odstęp między dwiema sąsiednimi liniami, znaleziona wartość B może posłużyć do obliczenia momentu bezwładności cząsteczki I_{\perp} . W przypadku cząsteczek dwuatomowych pozwala to obliczyć długość wiązania, R , na podstawie równania (11.16). W ten sposób otrzymuje się bardzo dokładne wartości długości wiązań. Obliczenie długości wiązań w prostych cząsteczkach wieloatomowych wymaga bardziej złożonych metod rachunkowych, podobnie jak wyznaczenie wartości elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki polarnej na podstawie zmian widma rotacyjnego spowodowanych przyłożeniem pola elektrycznego.

11.2.3. Rotacyjne widma Ramana

W spektroskopii ramanowskiej padające promieniowanie — z reguły monochromatyczne światło niebieskie lub promieniowanie nadfioletowe emitowane przez laser — ulega rozproszeniu na badanych cząsteczkach, a promieniowanie rozproszone jest rejestrowane pod kątem 90° względem wiązki



Rys. 11.16. Schematyczne przedstawienie aparatury do obserwacji efektu Ramana. Źródłem światła jest laser, a promieniowanie rozproszone jest rejestrowane elektronicznie

wzbudzającej (Rys. 11.16). Promieniowanie rozproszone różni się od padającego i składa się z szeregu linii. Linie o częstotliwości mniejszej od częstotliwości światła wzbudzającego noszą nazwę **linii stokesowskich**, o częstotliwości większej — **linii antystokesowskich**. Linie stokesowskie powstają, gdy zderzenie fotonu z cząsteczką powoduje wzbudzenie jej rotacji kosztem utraty przez foton części jego energii, tak że promieniowanie rozproszone charakteryzuje się mniejszą energią, a zatem i niższą częstotliwością. Promieniowanie antystokesowskie powstaje w wyniku zderzeń fotonu z cząsteczką, w których foton odbiera część energii rotacyjnej cząsteczce, zwiększając w ten sposób swoją energię i podwyższając częstotliwość.

Ogólna reguła wyboru dla widma Ramana wymaga, by **polaryzowalność cząsteczki była anizotropowa**. **Polaryzowalność** cząsteczki jest miarą elektrycznego momentu dipolowego, jaki indukuje w cząsteczce jednostkowe pole elektryczne (por. p. 10.1.2.3). **Anizotropia** polaryzowalności określa zależność polaryzowalności od orientacji cząsteczki względem pola elektrycznego. Cząsteczki tetraedryczne (CH_4), oktaedryczne (SF_6) oraz o kształcie foremnego dwudziestościanu (ikozaedryczne, C_{60}) wykazują jednakową polaryzowalność niezależnie od orientacji i nie wykazują rotacyjnego widma Ramana (są rotacyjnie ramanowsko nieaktywne). Wszystkie pozostałe cząsteczki, w tym również dwuatomowe cząsteczki homojądrowe (H_2) są rotacyjnie ramanowsko aktywne.

Szczegółowe reguły wyboru dla rotacyjnych przejść ramanowskich liniowych cząsteczek (do których ograniczymy dalsze uwagi) mają postać

$$\Delta J = +2(\text{linie stokesowskie})$$

$$\Delta J = -2(\text{linie antystokesowskie})$$

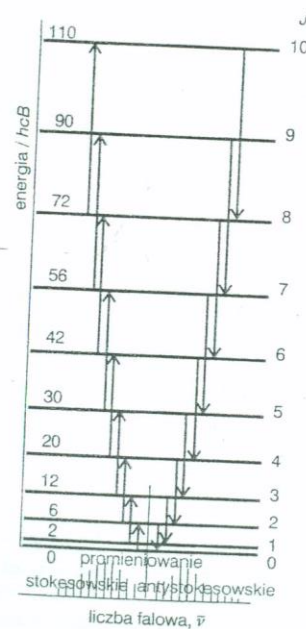
Wynika stąd, że gdy cząsteczka podlega przejściu $J \rightarrow J + 2$, zmiana jej energii wynosi

$$\begin{aligned} \Delta E &= hcB(J+2)(J+3) \\ &\quad - hcBJ(J+1) \quad (11.20) \\ &= 2hcB(2J+3) \end{aligned}$$

Jeżeli zatem fotony ulegają rozproszeniu na cząsteczkach w stanach rotacyjnych odpowiadających wartościom $J = 0, 1, 2, 3, \dots$, przekazując im energię, to ich energia zmaleje o $6hcB$, $10hcB$, $14hcB$, \dots , a liczba falowa będzie niższa o $6B$, $10B$, $14B$, \dots od liczby falowej promieniowania padającego (Rys. 11.17). Mierząc odległość linii, znajdujemy B , a stąd możemy obliczyć długość wiązania. Ponieważ dwuatomowe cząsteczki homojądrowe są rotacyjnie ramanowsko aktywne, można tą metodą wyznaczyć R zarówno dla cząsteczek hetero-, jak i homojądrowych. Promieniowanie wzbudzające musi być wysoce monochromatyczne, gdyż inaczej maskowałoby linie widma ramanowskiego.

11.3. Widma oscylacyjne

We wszystkich cząsteczkach atomy mogą wykonywać oscylacje, a w cząsteczkach złożonych liczba odrębnych drgań jest bardzo duża. Nawet w dość prostej cząsteczce benzenu o 12 atomach atomy wykonują 30 różnych ruchów oscylacyjnych, z których jedne polegają na periodycznym powiększaniu i kurczeniu się pierścienia, inne na jego wyginaniu w różne odkształcone postaci. Cząsteczki tak duże, jak cząsteczki białka, wykonują tysiące różnych oscylacji, ulegając skręcaniu, rozciąganiu i wyginaniu w różnych swych obszarach i na różne sposoby. Jednakże według zasad mechaniki kwantowej żadna z oscylacji nie może zo-

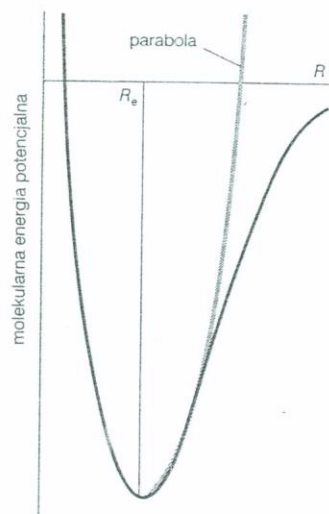


Rys. 11.17. Przejścia odpowiedzialne za linie stokesowskie i antystokesowskie w rotacyjnym widmie Ramana cząsteczki liniowej

stać wzbudzona, o ile cząsteczce nie dostarczy się pewnej minimalnej energii. Oscylacje można wzbudzić absorpcją promieniowania elektromagnetycznego, a określenie częstości, dla których zachodzi absorpcja, dostarcza zarówno bardzo ważnych informacji pozwalających zidentyfikować cząsteczkę, jak również ilościowych danych dotyczących podatności wiązań na odkształcenie.

11.3.1. Oscylacje cząsteczek

Podstawę dyskusji będzie stanowił Rys. 11.18 (będący powtórzeniem

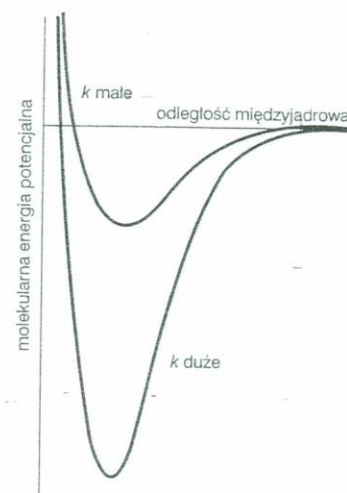


Rys. 11.18. Krzywą energii potencjalnej cząsteczki można w pobliżu dna studni potencjału przybliżyć parabolą. (Parabolę opisuje równanie $y = ax^2$, gdzie $a = \text{const}$; tu $x = R - R_e$). Parabolicznemu potencjałowi odpowiada oscylacja harmoniczna; gdy energia wzbudzenia oscylacyjnego jest duża, przybliżenie harmoniczne zawodzi

Rys. 9.1) pokazujący typową krzywą energii potencjalnej cząsteczki dwuatomowej, tj. przebieg zmian energii cząsteczki wywołanych wydłużeniem wiązania (gdy atomy są od siebie odciągane) lub skróceniem wiązania (gdy zostają ku sobie zbliżone). W pobliżu równowagowej długości wiązania, R_e (w minimum krzywej), krzywe energii potencjalnej można przybliżyć parabolą (funkcją postaci $y = ax^2$) i możemy napisać

$$V = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad (11.21)$$

gdzie k jest stałą siłową wiązania. Nazywa ta wywodzi się z zależności mię-



Rys. 11.19. Mała wartość k wskazuje, że wiązanie jest luźne, duża wartość świadczy o sztywności wiązania. Chociaż wartość k nie jest bezpośrednio powiązana z siłą wiązania, rysunek pokazuje, że gdy wiązanie jest silne (minimum krzywej jest głębokie) można oczekiwać dużej wartości stałej siłowej

dy siłą sprężystą działającą na atomy, gdy wiązanie ulega odkształceniu (rozciągnięciu lub ściśnięciu), a stopniem tego odkształcenia

$$\text{siła sprężysta} = -k(R - R_e) \quad (11.22)$$

Wielkość k jest zatem współczynnikiem proporcjonalności między wychyleniem z położenia równowagi a siłą przeciwstawiającą się temu wychyleniu. Im bardziej stroma jest krzywa energii (im sztywniejsze wiązanie), tym większa jest stała siłowa (Rys. 11.19). Drgania zginające mają z reguły mniejsze stałe siłowe niż drgania rozciągające.

Zadanie 11.6

Jaka jest jednostka SI stałej siłowej? Potwierdź, że wielkość V wyrażona jest w dżulach.

$$[\text{Odpowiedź: } \text{N} \cdot \text{m}^{-1}, \\ (1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) \cdot (1 \text{ m})^2 = 1 \text{ J}]$$

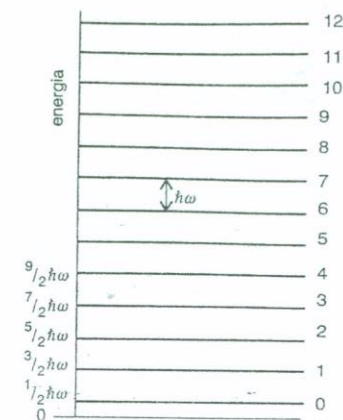
11.3.1.1. Poziomy energetyczne oscylacji

Dozwolone poziomy energetyczne oscylacji cząsteczki dwuatomowej otrzymane przez rozwiązanie równania Schrödingera dla ruchu dwóch mas m_1 i m_2 , gdy energię potencjalną wyraża zależność (11.21), opisuje wyrażenie

$$E = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (11.23)$$

gdzie

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (11.24)$$



Rys. 11.20. Poziomy energetyczne oscylatora harmonicznego. Liczba kwantowa v może przebiegać wartości od 0 do nieskończoności, a dozwolone poziomy tworzą drabinkę o szczeblach oddalonych o $\hbar\omega$. Cząsteczka ma energię zerową równą $\frac{1}{2}\hbar\omega$

Wielkość ω jest kołową częstością oscylatora wyrażoną w radianach na sekundę. Jest ona związana z częstością ν (w hercach, cyklach na sekundę) zależnością $\omega = 2\pi\nu$. Rysunek 11.20 pokazuje, że poziomy energetyczne opisane równaniem (11.23) mają postać drabiny, której równo rozmieszczone szczeble oddalone są od siebie o $\hbar\omega$. Należy zwrócić uwagę na ważne cechy energii oscylacji: jest ona zależna od masy efektywnej, μ , cząsteczki, nie zaś od jej masy całkowitej. Gdyby atom pierwszy był ciężki na podobieństwo ceglanej ściany, moglibyśmy zaniedbać w mianowniku wyrażenia określającego μ masę m_2 i mielibyśmy $\mu \approx m_2$, tj. masą efektywną byłaby masa lżejszego atomu. Oscylacje polegałyby wówczas na ruchu lekkiego

atomu względem nieruchomej ściany. (Z sytuacją taką, w przybliżeniu, mamy do czynienia w przypadku oscylacji cząsteczki HI, gdzie atom I prawie się nie porusza, a $\mu \approx m_H$.) W przypadku dwuatomowych cząsteczek homojądrowych, w których $m_1 = m_2 = m$, masa efektywna jest równa połowie masy jednego atomu $\mu = \frac{1}{2}m$.

Zadanie 11.7

Stała siłowa cząsteczki HCl wynosi $516 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, co jest dość typową, umiarkowaną wartością. Oblicz kołową częstość oscylacji ω i odstęp energetyczny między dwoma sąsiednimi poziomami energii oscylacji.

$$[\text{Odpowiedź: } 5,63 \cdot 10^{14} \text{ radian} \cdot \text{s}^{-1}, \\ 5,94 \cdot 10^{-20} \text{ J}]$$

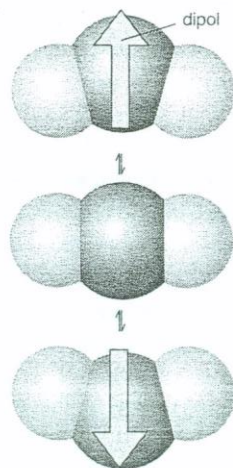
Promieniowanie elektromagnetyczne może wzbudzać oscylacje cząsteczek, jeżeli energia fotonów jest dostatecznie duża. Ponieważ energia wzbudzenia oscylacyjnego jest rzędu 10^{-20} – 10^{-19} J (patrz Zadanie 11.7), zatem częstość promieniowania powinna być rzędu 10^{13} – 10^{14} Hz (zgodnie z zależnością $\Delta E = h\nu$). Częstość taką wykazuje promieniowanie podczerwone, dlatego przejścia oscylacyjne obserwujemy w spektroskopii w podczerwieni.

Ważnym wnioskiem płynącym z równ. (11.23) jest to, że nie można oscylacji całkowicie zahamować, gdyż najniższy poziom oscylacji o $v = 0$ ma energię $\frac{1}{2}h\nu$. Oznacza to, że każde drganie cząsteczki wykazuje niezbywalną

energię zerową. Cząsteczkę można sobie wyobrazić jako drżącą bez ustanku wokół równowagowych długości wiązań i kątów między nimi (to drżenie zachodzić będzie również w $T = 0$). W cząsteczkach dwuatomowych wykazujących tylko jeden rodzaj ruchu oscylacyjnego energia zerowa jest mała, jednak w makrocząsteczkach o tysiącach drgań energia zmagazynowana w ten sposób może być znaczna.

11.3.1.2. Przejścia dozwolone

Aby promieniowanie mogło wzbudzić oscylacje cząsteczki i aby mogło pojawić się widmo absorpcyjne, oscylacja musi zmieniać wartość elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki.



Rys. 11.21. Nawet gdy cząsteczka jest niepolarna, jej oscylacje mogą powodować powstanie momentu dipolowego, który będzie oddziaływać z polem elektromagnetycznym. Na rysunku przedstawiono drgania zginające cząsteczki CO_2

Jedynie bowiem wówczas, gdy moment dipolowy cząsteczki zmienia się w takt jej oscylacji, może ona pobudzić do oscylacji pole elektromagnetyczne (Rys. 11.21). Cząsteczka nie musi być przy tym trwałym dipolem, wymagana jest jedynie zmiana momentu dipolowego, ewentualnie od jego zerowej wartości. Niektóre drgania nie mają wpływu na moment dipolowy cząsteczki (np. drgania rozciągające dwuatomowych cząsteczek homo-

jądrowych) i drgania te nie są związane z absorpcją ani emisją promieniowania. Dwuatomowe cząsteczki homojądrowe są **nieaktywne w podczerwieni**, gdyż ich moment dipolowy pozostaje równy zeru niezależnie od zmian długości wiązania wywołanych oscylacją, natomiast w dwuatomowych cząsteczkach heterojądrowych rozciąganie i kurczenie się wiązań wywołuje zmianę ich momentu dipolowego, są one zatem **aktywne w podczerwieni**.

Przykład Zastosowanie ogólnych reguł wyboru

Stwierdź, które z wymienionych cząsteczek wykazują oscylacyjne widmo absorpcyjne w podczerwieni: N_2 , CO_2 , OCS , H_2O , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6 .

Strategia rozwiązania

Cząsteczka wykazuje widmo absorpcyjne, jeżeli zmienia swój moment dipolowy w czasie oscylacji. Ocenimy zatem, czy odkształcenie cząsteczki może zmienić jej moment dipolowy (włączając w to zmianę od wartości zerowej).

Rozwiązanie

We wszystkich cząsteczkach, z wyjątkiem N_2 , występuje co najmniej jedno drganie powodujące zmianę momentu dipolowego, zatem wszystkie, prócz N_2 , wykazują oscylacyjne widmo absorpcyjne. Należy zauważyć, że nie wszystkie drgania złożonych cząsteczek są aktywne spektralnie. Na przykład drganie cząsteczki CO_2 , w którym oba wiązania $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ symetrycznie rozciągają się i kurczą, jest oscylacyjnie nieaktywne, gdyż pozostawia nie zmieniony moment dipolowy cząsteczki (równy zeru).

Zadanie 11.8

Powtórz rozważanie przykładu, biorąc pod uwagę cząsteczki H_2 , NO , N_2O , CH_4 .

[Odpowiedź: NO , N_2O , CH_4]

Głębsza analiza funkcji falowych oscylatora prowadzi do sformułowania szczegółowej reguły wyboru

$$\Delta v = \pm 1 \quad (11.25)$$

(W wyrażeniu tym $\Delta v = +1$ odpowiada absorpcji, $\Delta v = -1$ emisji pro-

mieniowania). Oznacza to, że zmiana energii towarzysząca przejściu ze stanu o liczbie kwantowej v do stanu o liczbie kwantowej $v + 1$ wynosi

$$\Delta E = \left(v + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega - \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \hbar\omega \quad (11.26)$$

Częstość (w hercach) absorbowanego fotonu jest równa $\omega/2\pi$, a jego liczba falowa $\omega/2\pi c$. Tak więc absorpcja zachodzi dla częstości

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (11.27)$$

Cząsteczki o sztywnych wiązaniach (dużej wartości k) łączących atomy o małych masach (małej wartości μ) wykazują duże częstości oscylacji. Jak wiemy, drgania zginające mają na ogół mniejsze stałe siłowe niż drgania rozciągające, toteż zginanie wiązań jest wzbudzone promieniowaniem o mniejszych częstościach niż ich rozciąganie.

W temperaturze pokojowej prawie wszystkie cząsteczki znajdują się początkowo w podstawowym stanie oscylacyjnym. Dominującym przejściem będzie zatem przejście $v = 0 \rightarrow v = 1$. Z obliczenia przeprowadzonego w Zadaniu 11.7 dla cząsteczki HCl wynika, że $\nu = 8,95 \cdot 10^{13}$ Hz, a więc w widmie HCl w podczerwieni powinna wystąpić absorpcja przy tej częstości. Odpowiadające jej wartości liczby falowej i długości fali wynoszą 2990 cm^{-1} i $3,35 \text{ }\mu\text{m}$.

Zadanie 11.9

Stała siłowa grupy CO w wiązaniu peptydowym wynosi w przybliżeniu

$1,2 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$. Dla jakiej wartości liczby falowej można oczekiwać absorpcji? *Wskazówka:* obliczając masę efektywną traktuj grupę CO, jakby była cząsteczką.

[Odpowiedź: w przybliżeniu 1700 cm^{-1}]

11.3.1.3. Oscylacyjne widma Ramana cząsteczek dwuatomowych

Ogólna reguła wyboru dla oscylacyjnych przejść ramanowskich wymaga, by w trakcie oscylacji ulegała zmianie polaryzowalność cząsteczki. Polaryzowalność gra rolę w oscylacyjnej spektroskopii ramanowskiej, gdyż aby mogło nastąpić oscylacyjne wzbudzenie cząsteczki w jej zderzeniu w fotonem, padające promieniowanie musi powodować rozciąganie i ściskanie cząsteczki. W czasie oscylacji zarówno homojądrowe, jak i heterojądrowe dwuatomowe cząsteczki rozciągają się i kurczą, co powoduje zmianę oddziaływania jąder z elektronami, a zatem zmianę polaryzowalności cząsteczek. Z tego względu oba rodzaje dwuatomowych cząsteczek są oscylacyjnie ramanowsko aktywne.

Szczegółowa reguła wyboru dla oscylacyjnych przejść ramanowskich jest taka sama, jak dla przejść w podczerwieni ($\Delta v = \pm 1$). Fotonom promieniowania rozproszonego o liczbach falowych mniejszych niż ma promieniowanie padające, tj. tworzącym linie stokesowskie, odpowiada przejście $\Delta v = +1$. Linie te mają większą niż linie antystokesowskie, tj. pochodzące od rozproszonych fotonów o liczbach falowych

Tablica 11.1. Właściwości cząsteczek dwuatomowych

	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	R/pm	$k/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$D/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$^1\text{H}_2^+$	2333	106	160	256
$^1\text{H}_2$	4400	74	575	432
$^2\text{H}_2$	3118	74	577	440
$^1\text{H}^{19}\text{F}$	4138	92	955	564
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	2991	127	516	428
$^1\text{H}^{81}\text{Br}$	2649	141	412	363
$^1\text{H}^{127}\text{I}$	2308	161	314	295
$^{14}\text{N}_2$	2358	110	2294	942
$^{16}\text{O}_2$	1580	121	1177	494
$^{19}\text{F}_2$	892	142	445	154
$^{35}\text{Cl}_2$	560	199	323	239

większych od liczby falowej promieniowania padającego, którym odpowiada przejście $\Delta v = -1$, gdyż jedynie bardzo mała część cząsteczek znajduje się pierwotnie we wzbudzonym stanie oscylacyjnym.

Informacje uzyskiwane na podstawie oscylacyjnych widm ramanowskich uzupełniają te, które otrzymuje się w spektroskopii w podczerwieni, o dane odnoszące się do cząsteczek homojądrowych. Na podstawie widma możemy znajdować wartości stałych siłowych, energii dysocjacji i długości wiązań i dane te dla niektórych cząsteczek zostały zestawione w Tablicy 11.1.

11.3.2. Oscylacje cząsteczek wieloatomowych

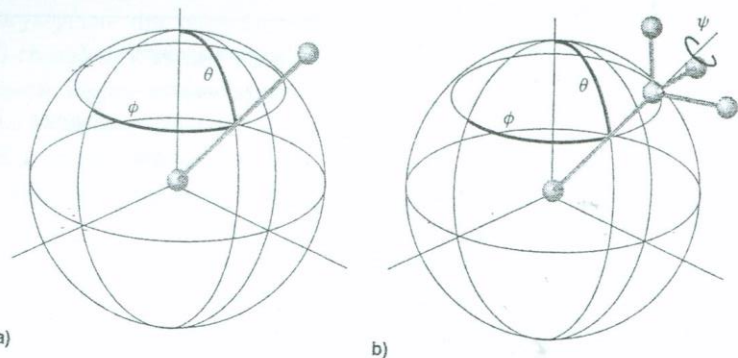
Cząsteczki dwuatomowe wykonują jedynie drgania jednego rodzaju: rozciąganie i ściskanie wiązania. Wieloato-

mowa nieliniowa cząsteczka zbudowana z N atomów może wykonywać $3N - 6$ drgań, gdyż wiązania mogą ulegać rozciąganiu, a kąty między nimi deformacji. Na przykład trójatomowa nieliniowa cząsteczka H_2O ma trzy niezależne drgania. Cząsteczka naftalenu, C_{10}H_8 , ma 48 drgań. Cząsteczki liniowe zbudowane z N atomów mają $3N - 5$ drgań. Każda cząsteczka dwuatomowa ($N = 2$) ma jedno drganie, cząsteczka dwutlenku węgla ($N = 3$) ma 4 drgania.

Opis ruchu oscylacyjnego wieloatomowej cząsteczki znacznie się upraszcza, gdy weźmie się pod uwagę kombinacje ruchów rozciągających i zginających poszczególne wiązania. Tak na przykład, chociaż można opisać dwie z czterech oscylacji cząsteczki CO_2 jako rozciąganie poszczególnych wiązań C-O, tj. drgania ν_L i ν_P na Rys. 11.23, to opis staje się znacz-

Uzasadnienie

Każdy atom w cząsteczce może zmieniać swą pozycję w przestrzeni, zmieniając położenie względem każdej z trzech prostopadłych osi, tak że całkowita liczba takich przemieszczeń w cząsteczce o N atomach wyniesie $3N$. Trzy wartości współrzędnych położenia są potrzebne do sprecyzowania pozycji środka masy cząsteczki, wobec tego trzy z tych $3N$ przemieszczeń określają ruch translacyjny całej cząsteczki. Pozostałe $3N - 3$ przedstawiają „wewnętrzne” ruchy cząsteczki, nie zmieniające położenia jej środka masy. Aby określić orientację nieliniowej cząsteczki w przestrzeni, należy sprecyzować wartości trzech kątów (Rys. 11.22). Oznacza to, że z $3N - 3$ ruchów 3 mają charakter rotacji,

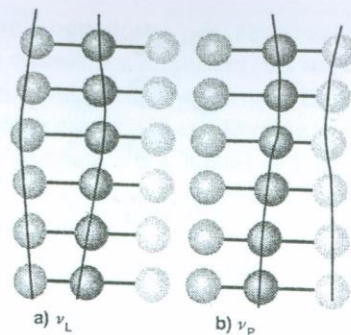


Rys. 11.22. a) Aby określić orientację w przestrzeni cząsteczki liniowej, należy podać dwa kąty (odpowiadające szerokości i długości geograficznej jej osi). b) W przypadku cząsteczki nieliniowej konieczne jest podanie trzech kątów (szerokości i długości geograficznej jej osi i kąta azymutalnego — kąta skręcenia wokół tej osi)

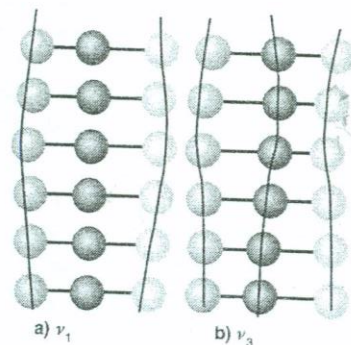
co pozostawia $3N - 6$ ruchów nie zmieniających ani położenia środka masy cząsteczki, ani jej orientacji w przestrzeni. Te $3N - 6$ przemieszczeń przedstawiają ruchy oscylacyjne. Podobne rozumowanie dla przypadku cząsteczki liniowej, która wymaga podania jedynie dwóch kątów do określenia jej orientacji w przestrzeni, wykazuje, że w takiej cząsteczce występuje $3N - 5$ drgań własnych.

nie prostszy, gdy utworzymy dwie kombinacje tych drgań. Jedną, oznaczoną ν_1 na Rys. 11.24, określimy jako **drżanie symetryczne rozciągające**, drugą, ν_3 , jako **drżanie antysymetryczne rozciągające**. W tym drugim oba atomy O poruszają się za-

wsze w tym samym kierunku i jest to kierunek przeciwny do kierunku ruchu atomu C. Oba drżania: symetryczne i antysymetryczne są nawzajem niezależne w tym sensie, że wzbudzenie jednego nie pociąga wzbudzenia drugiego drżania. Stanowią one dwa z czte-



Rys. 11.23. Drganie rozciągające cząsteczki CO_2 można przedstawić na kilka sposobów. W przypadku a) oscyluje jedno wiązanie OC, podczas gdy drugi atom O jest nieruchomy. W przypadku b) oscyluje wiązanie CO, a nieruchomy jest atom O po lewej stronie. Ponieważ atom nieruchomy jest połączony z atomem węgla, nie pozostaje on w spoczynku przez długi czas. Gdy jedno drżanie zostanie wzbudzone, szybko powoduje ono wzbudzenie drugiego



Rys. 11.24. W alternatywnym opisie tworzy się kombinację dwóch drgań, otrzymując dwa drżania normalne. Drganie a) jest symetrycznym drżaniem rozciągającym, natomiast b) antysymetrycznym drżaniem rozciągającym. Te dwa drżania są od siebie niezależne i gdy którekolwiek z nich zostanie wzbudzone, drugie nie ulega wzbudzeniu. Opis za pomocą drgań normalnych bardzo ułatwia przedstawienie oscylacji cząsteczki

rech **drżan normalnych** cząsteczki — niezależnych wzajemnie, kolektywnych oscylacyjnych przemieszczeń atomów. Pozostałe dwa drżania normalne są **drżaniami zginającymi**, ν_2 . Ogólnie, drżanie normalne jest to niezależny, synchroniczny ruch atomów lub grup atomów, który może zostać wzbudzony bez wzbudzenia żadnego z pozostałych drgań normalnych.

Zadanie 11.10

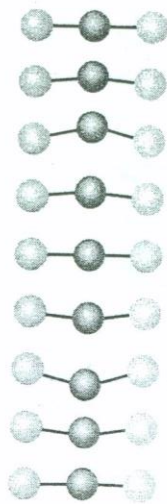
Ile jest drgań normalnych: a) w cząsteczce etynu ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), b) w cząsteczce białka zbudowanej z 4000 atomów?

[Odpowiedź: a) 7, b) 11 994]

Cztery drżania normalne cząsteczki CO_2 , a ogólnie N_{osc} drgań normalnych cząsteczek wieloatomowych, stanowi klucz do opisu oscylacji cząsteczek. Każde drżanie normalne zachowuje się jak niezależny oscylator harmoniczny, a energie poziomów oscylacyjnych opisuje takie samo wyrażenie, jak równanie (11.23) z tą tylko różnicą, że w masie efektywnej μ występują masy tych atomów, które uczestniczą w drżaniu. Atomy, które pozostają nieruchome, jak np. atom C w symetrycznym drżaniu rozciągającym cząsteczki CO_2 , nie wnoszą wkładu w masę efektywną dla danego drżania. Również stała siłowa zależy w złożony sposób od stopnia, w jakim wiązanie ulega zgięciu i rozciągnięciu w danej oscylacji. Z re-

guły drgania normalne mające przede wszystkim charakter drgań zginających mają mniejszą stałą siłową (a zatem i niższą częstość) niż drgania normalne o dominującym charakterze drgań rozciągających.

Ogólna reguła wyboru wymaga dla aktywności w podczerwieni by *ruch odpowiadający drganiu normalnemu powodował zmianę momentu dipolowego*. Rozstrzygnięcie, czy warunek ten jest spełniony, jest czasami możliwe dzięki analizie ruchu atomów. Na przykład symetryczne drganie rozciągające CO₂ nie zmienia (zerowego) momentu dipolowego cząsteczki, jest zatem nieaktywne w podczerwieni. Natomiast antysymetryczne drganie rozciągające zmienia moment dipolowy, gdyż w czasie oscylacji cząsteczka staje się niesymetryczna. Drganie to jest zatem aktywne w podczerwieni. Fakt, że ze wzbudzeniem tego drgania związana jest absorpcja promieniowania podczerwonego, powoduje, że dwutlenek węgla jest odpowiedzialny za „efekt cieplarniany”, absorbując podczerwone promieniowanie ciepłe emitowane przez powierzchnię Ziemi. Ponieważ w drganiu antysymetrycznym moment dipolowy zmienia się w kierunku równoległym do osi cząsteczki, przejścia widmowe związane z tym drganiem określa się jako **pasma równoległe**. Oba drgania zginające również są aktywne w podczerwieni. Powodują one zmianę momentu dipolowego prostopadle do osi cząsteczki (Rys. 11.25). Zatem związane z nimi przejścia w widmie CO₂ określa się jako **pasma prostopadłe**.



Rys. 11.25. Drganie zginające cząsteczki CO₂ prowadzi do powstania dipola elektrycznego oscylującego w takt drgań cząsteczki

Zadanie 11.11

Określ, w jaki sposób widmo w podczerwieni tlenku dwuazotu (podtlenku azotu, N₂O) będzie różnić się od widma CO₂.

[Odpowiedź: ze względu na różne masy atomowe i stałe siłowe, częstości będą różne; wszystkie cztery drgania są aktywne w podczerwieni]

Niektóre drgania normalne cząstek organicznych można traktować jako drgania poszczególnych grup funkcyjnych. Innych nie daje się w ten sposób przypisać określönemu miejscu w cząsteczce i przedstawiają one wewnętrzne kolektywne ruchy cząsteczki

jako całości. Częstości tych drugich są zwykle względnie małe i przejawiają się one w widmie poniżej 1500 cm⁻¹. Powstający w ten sposób obszar widma, odpowiadający drganiom całej cząsteczki i charakterystyczny dla niej, nazywa się **obszarem odcisku palca**. Porównanie widma w obszarze odcisku palca z widmem znanego związku przechowywanym w katalogu widm w podczerwieni stanowi bardzo skuteczny sposób potwierdzenia obecności określonej substancji w badanym materiale.

Charakterystyczne częstości oscylacji grup funkcyjnych, leżące poza obszarem odcisku palca, są z kolei bardzo przydatne do identyfikacji nieznanego związku. Większość tych drgań można uważać za drgania rozciągające, gdyż drgania zginające, o niższych często-

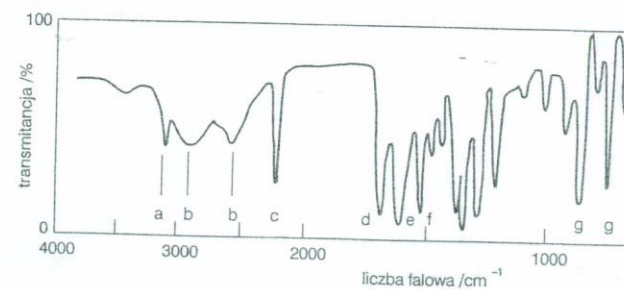
ściach, występują zazwyczaj w obszarze odcisku palca i dlatego trudniej je zidentyfikować. Charakterystyczne liczby falowe niektórych grup funkcyjnych zostały zestawione w Tablicy 11.2.

Tablica 11.2. Typowe wartości liczb falowych oscylacji

Rodzaj drgania	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
C—H rozciągające	2850–2960
C—H zginające	1340–1465
C—C rozciągające, zginające	700–1250
C=C rozciągające	1620–1680
C≡C rozciągające	2100–2260
O—H rozciągające	3590–3650
C=O rozciągające	1640–1780
C≡N rozciągające	2215–2275
N—H rozciągające	3200–3500
Wiązania wodorowe	3200–3570

Przykład Interpretacja widma w podczerwieni

Na Rysunku 11.26 pokazano widmo w podczerwieni pewnego związku organicznego. Należy zidentyfikować ten związek.



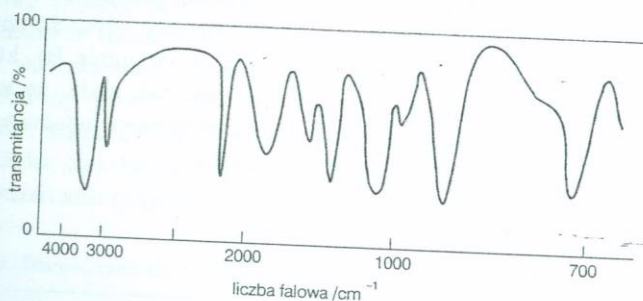
Rys. 11.26. Typowe widmo oscylacyjne w podczerwieni otrzymane dla próbki w postaci pastylki z KBr. Jak pokazano w przykładzie, substancję można zidentyfikować jako O₂NC₆H₄CCOOH

Strategia rozwiązania

Pewne pasma w widmie o liczbach falowych powyżej 1500 cm^{-1} można zidentyfikować przez porównanie z danymi w Tablicy 11.2.

Rozwiązanie

a) Drgania rozciągające C—H pierścienia benzenowego wskazujące na podstawiony benzen; b) drganie rozciągające O—H grupy karboksylowej, wskazujące na kwas karboksylowy; c) silna absorpcja skoniugowanej grupy $\text{C}\equiv\text{C}$, wskazuje na podstawiony alkin; d) to silne pasmo absorpcyjne jest również charakterystyczne dla grupy karboksylowej związanej z wielokrotnie wiązanym węglem; e) drganie charakterystyczne dla pierścienia benzenowego, potwierdzające przypisanie pasma a; f) charakterystyczne pasmo grupy $-\text{NO}_2$ połączonej z układem wielokrotnych wiązań węgiel-węgiel sugeruje podstawioną grupę nitrową. Cząsteczka zawiera jako składowe: pierścień benzenowy, potrójne wiązanie węgiel-węgiel, grupę $-\text{COOH}$ i grupę $-\text{NO}_2$. Cząsteczką tą jest $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ (bardziej szczegółowa analiza i porównanie obszaru odcisku palca wskazują, że jest to izomer 1,4).



Rys. 11.27. Widmo omawiane w Zadaniu 11.12

Zadanie 11.12

Zaproponuj identyfikację związku organicznego, którego widmo pokazano na Rys. 11.27. Wskazówka: związek ma wzór sumaryczny $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$.

[Odpowiedź: $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{OH}$]

11.3.3. Oscylacyjne widma Ramana cząsteczek wieloatomowych

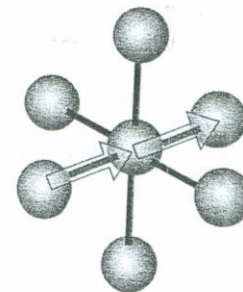
Gdy foton zderza się z wieloatomową cząsteczką, może przekazać jej część swojej energii, wzbudzając oscylacje, lub też uzyskać od cząsteczki dodatkową energię. W rezultacie foton może ulec rozproszeniu ramanow-

skiemu i oddalić się od cząsteczki jako foton o częstości mniejszej lub większej od tej, którą miał pierwotnie. Drgania normalne cząsteczki są aktywne w widmie Ramana i biorą udział w tym mechanizmie rozpraszania, jeżeli towarzyszy im zmiana polaryzowalności cząsteczki. Częstokroć trudno jest jednak określić na podstawie znajomości budowy cząsteczki, czy ten warunek jest spełniony. Symetryczne drganie rozciągające cząsteczki CO_2 powoduje jej „puchnięcie” i kurczenie się i ruch ten zmienia polaryzowalność cząsteczki, dlatego drganie to jest aktywne w widmie Ramana. Pozostałe drgania główne CO_2 nie zmieniają polaryzowalności (choć trudno jest to pokazać obrazowo) i są zatem nieaktywne.

W niektórych przypadkach można skorzystać z bardzo ogólnej reguły dotyczącej aktywności drgań w podczerwieni i w widmie Ramana.

Zakaz alternatywny stwierdza, że w cząsteczkach symetrycznych względem operacji inwersji (mających środek symetrii) żadne drganie nie może być aktywne równocześnie w podczerwieni i w widmie Ramana (lecz może być nieaktywne w obu).

Cząsteczka jest symetryczna względem inwersji, jeżeli jej wygląd nie ulegnie zmianie, gdy każdy atom zostanie przeniesiony przez jeden punkt zwany **środkiem symetrii** (lub centrum inwersji) na drugą jego stronę i umieszczony w takiej samej odległości od tego punktu, w jakiej był



Rys. 11.28. Operacja inwersji przenosi każdy punkt cząsteczki przez jej środek (środek symetrii) i umieszcza go po drugiej stronie w takiej samej co poprzednio odległości od środka

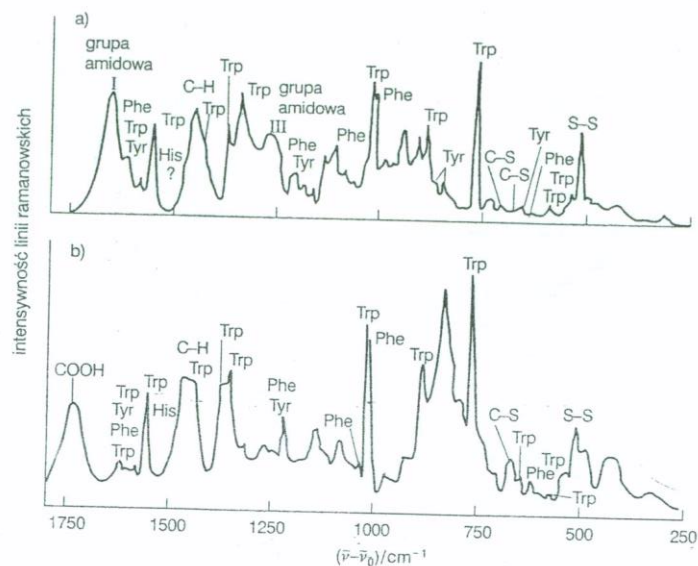
pierwotnie (Rys. 11.28). Ponieważ często można intuicyjnie ocenić, czy drganie powoduje zmianę momentu dipolowego, można skorzystać z tej reguły, by stwierdzić, które z drgań (jako aktywne w podczerwieni) nie mogą być aktywne w widmie Ramana. Zakazem alternatywnym można się posłużyć w przypadku CO_2 , jednak nie w przypadku H_2O czy CH_4 , gdyż cząsteczki te nie mają środka symetrii.

Zadanie 11.13

Jednym z drgań cząsteczki benzenu jest drganie pulsacyjne, w którym pierścień periodycznie rozszerza się i kurczy. Czy drganie to jest aktywne w widmie Ramana?

[Odpowiedź: tak]

Jednym z zastosowań oscylacyjnej spektroskopii ramanowskiej jest okre-



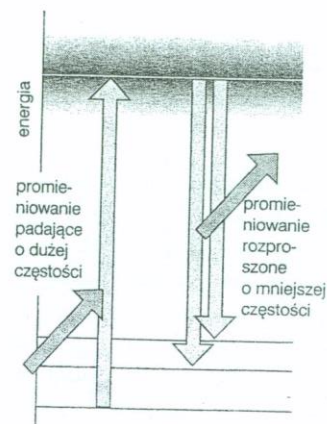
Rys. 11.29. Oscylacyjne widmo Ramana wodnego roztworu lizozymu i superpozycja widm Ramana tworzących go aminokwasów. (Według *Raman spectroscopy*. D. A. Long, Copyright 1977 McGraw-Hill Inc., za zgodą McGraw-Hill Book Company)

ślanie struktur niepolarnych cząsteczek, takich jak XeF_4 i SF_6 . W innym zastosowaniu wykorzystuje się fakt, że intensywności przejść ramanowskich, jako zależne od polaryzowalności cząsteczek, są lepiej zachowywane przy przejściu od jednej cząsteczki do innej niż intensywności pasm w podczerwieni, zależne od momentu dipolowego cząsteczki i tym samym bardziej czułe na wpływ innych grup w cząsteczce, jak też na wpływ rozpuszczalnika. Z tego względu spektroskopia ramanowska jest przydatna do identyfikacji organicznych i nieorganicznych związków w roztworach. Przykład takiego postępowania pokazano na Rys. 11.29, na któ-

rym przedstawiono oscylacyjne widmo ramanowskie wodnego roztworu lizozymu i dla porównania superpozycję widm ramanowskich roztworów składowych aminokwasów. Różnice między widmami wskazują na wpływ konformacji, oddziaływania otoczenia i oddziaływań specyficznych (takich jak mostki disulfidowe S—S) w cząsteczce enzymu.

Pewną modyfikację zwykłej spektroskopii ramanowskiej stanowi użycie promieniowania wzbudającego o częstości równej częstości przejścia elektronowego badanych cząsteczek (Rys. 11.30; porównaj Rys. 11.2, na którym częstość promieniowania wzu-

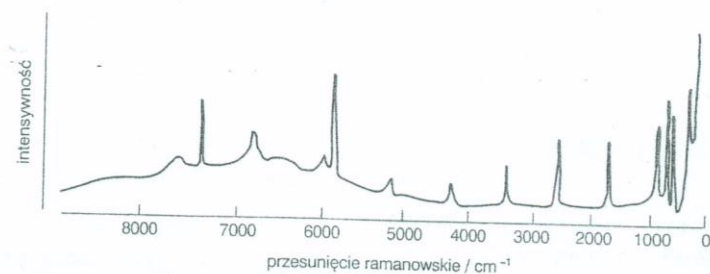
11.3. Widma oscylacyjne



Rys. 11.30. W rezonansowym efekcie Ramana częstość padającego promieniowania odpowiada energii elektronowego wzbudzenia cząsteczki. Elektron zostaje emitowany, gdy cząsteczka ze stanu wzbudzonego powraca do stanu bliskiego stanu podstawowego

dzającego nie pokrywa się z częstością przejścia elektronowego). Technika ta nosi nazwę **rezonansowej spektroskopii ramanowskiej**. Charakte-

ryzuje ją znacznie większe natężenie promieniowania rozproszonego i znacznie prostszy obraz widma ramanowskiego, gdyż w rozpraszaniu uczestniczą tu tylko nieliczne drgania cząsteczki. Rezonansowe widmo Ramana pokazano przykładowo na Rys. 11.31 dla stałego chromianu potasu K_2CrO_4 . Dziewięć zidentyfikowanych linii stokesowskich odpowiada wzbudzeniom symetrycznego drgania pulsacyjnego tetraedrycznego jonu CrO_4^{2-} i przekazaniu od jednego do dziewięciu kwantów oscylacji podczas zderzeń fotonów z jonami. Duża intensywność rezonansowych przejść ramanowskich pozwala zastosować tę technikę w badaniach jonów metali w biologicznych makrocząsteczkach (jak jon żelaza w cząsteczce hemoglobiny i cytochromu lub jon kobaltu w witaminie B), których zawartość jest tak mała, że nie można ich wykryć konwencjonalną techniką ramanowską.



Rys. 11.31. Rezonansowe widmo Ramana stałego chromianu potasu. Maksima odpowiadają przejściom, w których jon CrO_4^{2-} początkowo w podstawowym stanie oscylacyjnym zostaje wzbudzony do stanów $\nu = 1, 2, \dots$. Wzbudzone drganie jest symetrycznym drganiem pulsacyjnym tetraedrycznego jonu

11.4. Przejścia elektronowe; widma w obszarze widzialnym i w nadfiolecie

Energie potrzebne do zmiany rozkładu elektronów w cząsteczce wynoszą kilka elektronowoltów (1 eV odpowiada 8000 cm^{-1}). Odpowiednio do tego, fotony emitowane lub absorbowane w tych przejściach leżą w obszarze światła widzialnego lub promieniowania nadfioletowego, które to obszary rozciągają się od ok. $14\,000 \text{ cm}^{-1}$ dla światła czerwonego do $21\,000 \text{ cm}^{-1}$ dla światła niebieskiego i do $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ dla nadfioletu (Tablica 11.3). Istotnie, wiele barw otaczającego nas świata, takich jak zieleń roślin, kolory kwiatów, syntetycznych barwników, pigmentów i minerałów, wywołanych jest wzbudzeniami, w wyniku których elektrony przechodzą z jednego orbitalu cząsteczki lub jonu na inny. Wędrowka elektronów, następująca gdy chlorofil absorbuje światło nie-

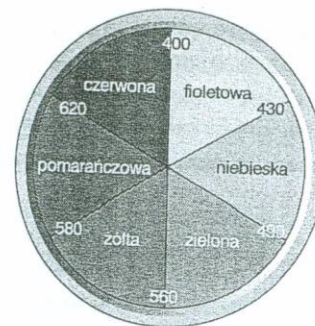
bieskie i czerwone (odbijając zielone), stanowi pierwszy etap procesu gromadzenia energii, w którym planeta nasza chwytą energię Słońca, by użyć jej do napędzania niesamorzutnego procesu fotosyntezy. W niektórych przypadkach przegrupowanie elektronów w wyniku absorpcji promieniowania może iść tak daleko, że doprowadza do zerwania wiązania i dysocjacji cząsteczki; procesy takie stanowią podstawę licznych reakcji fotochemicznych, między innymi reakcji podtrzymujących lub niszczących atmosferę ziemską.

Aby zrozumieć związek, jaki zachodzi między przejściami elektronowymi w cząsteczkach a barwą zbudowanej z tych cząsteczek substancji, musimy wiedzieć, że światło białe jest mieszaniną światła wszystkich kolorów. Usunięcie z tej mieszaniny którejś z barw w wyniku absorpcji powoduje, że obserwujemy barwę komplementarną. Na przykład absorpcja przez jakieś ciało barwy czerwonej ze światła białego

Tablica 11.3. Barwa, częstość i energia światła

Barwa	λ/nm	$\nu/10^{14} \text{ Hz}$	$\tilde{\nu}/(10^4 \text{ cm}^{-1})$	E/eV	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Podczerwień	1000	3,00	1,00	1,24	120
Czerwona	700	4,28	1,43	1,77	171
Pomarańczowa	620	4,84	1,61	2,00	193
Żółta	580	5,17	1,72	2,14	206
Zielona	530	5,66	1,89	2,34	226
Niebieska	470	6,38	2,13	2,64	254
Fioletowa	420	7,14	2,38	2,95	285
Bliski nadfiolet	300	10,0	3,33	4,15	400
Daleki nadfiolet	200	15,0	5,00	6,20	598

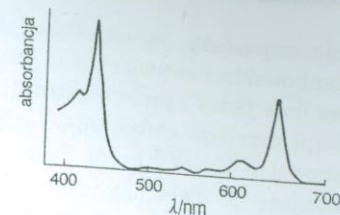
11.4. Przejścia elektronowe; widma w obszarze widzialnym i w nadfiolecie



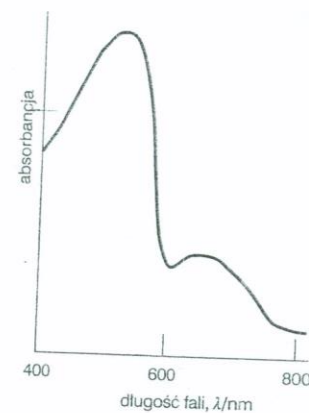
Rys. 11.32. Koło barw; barwy wzajemnie dopełniające leżą naprzeciwko siebie między średnicami koła

powoduje, że będziemy je postrzegać jako zielone. Pary komplementarnych barw przedstawia się w sposób przejrzysty na tzw. kole barw pokazanym na Rys. 11.32, na którym barwy komplementarne leżą naprzeciwko siebie między odpowiednimi średnicami.

Należy jednak podkreślić, że postrzeganie barw jest zjawiskiem bardzo złożonym. Na przykład, chociaż jakiś przedmiot postrzegamy jako zielony, gdyż absorbuje on barwę czerwoną, miałby on barwę zieloną również wówczas, gdyby absorbował ze światła białego wszystkie kolory poza zielonym. Tak właśnie jest w przypadku zielonej barwy roślin, gdyż chlorofil absorbuje światło w dwóch obszarach widma (Rys. 11.33). Co więcej, pasma absorpcji mogą być bardzo szerokie i chociaż wykazują maksimum przy pewnej długości fali, to równocześnie mogą rozciągać się jako tzw. „ogon” daleko w inne obszary widma (Rys. 11.34). W takich



Rys. 11.33. Widmo absorpcyjne chlorofilu w obszarze widzialnym. Zauważ, że chlorofil absorbuje światło czerwone i niebieskie, a nie absorbuje zielonego



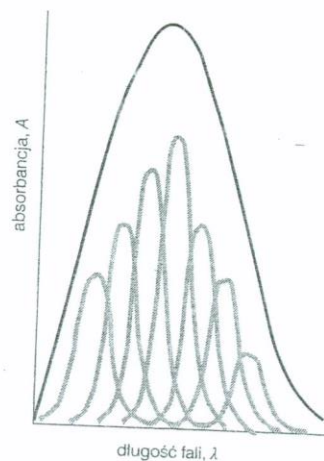
Rys. 11.34. Elektronowe widmo roztworu jest zazwyczaj bardzo szerokie i składa się z kilku szerokich pasm

przypadkach bardzo trudno jest przewidzieć na podstawie położenia maksimum absorpcji, jakiego koloru będzie substancja.

11.4.1. Zasada Francka-Condona

Pozycje, jakie zajmują jądra atomowe w podstawowym elektronowym

stanie cząsteczki, są określone siłami kulombowskimi wywieranymi na nie przez inne jądra i przez elektrony. Gdy nastąpi przejście elektronowe, siły kulombowskie wywierane na jądro przez otaczające je elektrony zmieniają się i cząsteczka reaguje na tę zmianę wpadając w oscylację. Tak więc część energii użytej na zmianę rozkładu elektronów służy w rzeczywistości do wzbudzenia oscylacji w absorbującej foton cząsteczce. Z tego względu, zamiast jednej, ostrej i odpowiadającej temu czytemu wzbudzeniu elektronowemu linii, widmo składa się z wielu linii. Ta **struktura oscylacyjna** przejścia elektronowego daje się rozdzielić w przypadku widm substancji w stanie gazowym, natomiast w widmach cieczy i ciał stałych linie zlewają się ze



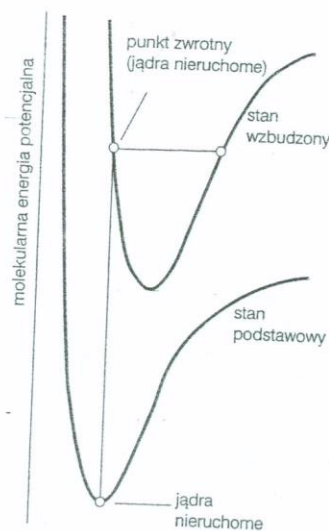
Rys. 11.35. Elektronowe pasmo absorpcyjne składa się z wielu pasm nakładających się na siebie i tworzących razem pojedyncze szerokie pasmo o nie rozdzielonej strukturze oscylacyjnej

sobą tworząc szerokie, prawie pozbawione struktury pasma (Rys. 11.35).

Szczegóły związane z pojawieniem się oscylacyjnej struktury pasma wyjaśnia **zasada Francka-Condon**:

Ponieważ masy jąder atomowych znacznie przewyższają masę elektronu, przejścia elektronowe zachodzą szybciej niż zdąży na nie zareagować układ jąder.

W wyniku przejścia elektronowego szybko następuje zwiększenie gęstości

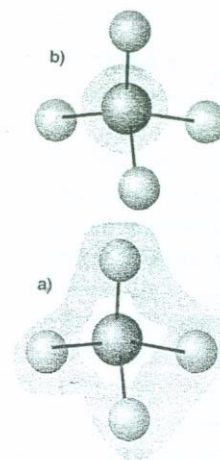


Rys. 11.36. Według zasady Francka-Condon najbardziej intensywne przejście elektronowe prowadzi z podstawowego stanu oscylacyjnego do leżącego nad nim stanu oscylacyjnego cząsteczki wzbudzonej elektronowo. Przejścia do innych stanów oscylacyjnych również zachodzą, lecz intensywność ich jest mniejsza

elektronowej w pewnych obszarach cząsteczki, a zmniejszenie się jej w innych, co powoduje, że pierwotnie nieruchome jądra zaczynają oscylować, (w opisie klasycznym) drgając w przód i wstecz wokół swych pierwotnych położenia (które zachowały podczas samego szybkiego wzbudzenia elektronowego). Stacjonarna, równowagowa odległość jąder w początkowym stanie elektronowym staje się w ten sposób w nowym stanie elektronowym **punktem zwrotnym**, tj. tym punktem oscylacji, w którym jądra osiągnęły swe maksymalne wychylenie (Rys. 11.36). W rzeczywistości, cząsteczka wzbudzona elektronowo może znaleźć się w jednym z wielu oscylacyjnych stanów wzbudzonych, tak że absorpcja zachodzi dla różnych wartości liczb falowych. Jak wspomniano, w ośrodkach skondensowanych indywidualne przejścia mogą być tak szerokie, że zlewają się razem, dając szerokie pasmo absorpcji.

11.4.2. Różne typy przejść

Absorbpcję fotonu można częstokroć przypisać wzbudzeniu elektronów w obrębie małej grupy atomów. Na przykład, gdy cząsteczka zawiera grupę karbonylową, w jej widmie obserwuje się zazwyczaj pasmo w okolicy 290 nm. Grupy wykazujące charakterystyczne obszary absorpcji nazywamy **chromoforami** (z greckiego: „niosący kolor”) i obecność ich decyduje często o barwie związku.

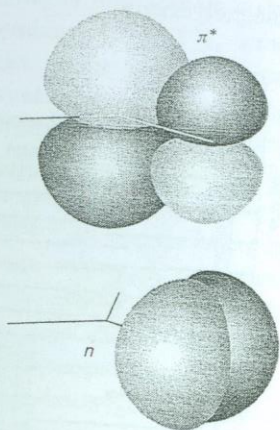


Rys. 11.37. Schematyczne przedstawienie przejścia z przeniesieniem ładunku (przejścia CT), w którym elektron znajdujący się początkowo na zewnętrznych atomach (zaznaczony szarym odcieniem) (a) wędruje do jonu centralnego (b)

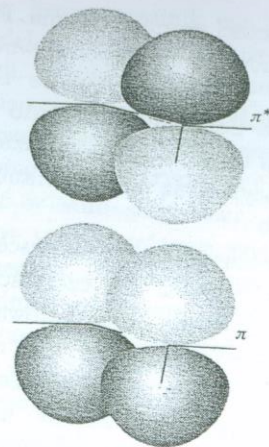
Kompleksy metali przejściowych mogą absorbować światło w procesie przeniesienia elektronu od ligandu do orbitali *d* atomu centralnego lub *vice versa* (Rys. 11.37). W tych przejściach z **przeniesieniem ładunku** (określanych też angielskim terminem przejść *charge-transfer* lub przejść CT) elektron zostaje przeniesiony na duże odległości, co oznacza silną redystrybucję ładunku i związaną z nią intensywną absorpcję. Ten mechanizm działania chromoforu można pokazać na przykładzie jonu MnO_4^- ; redystrybucja ładunku towarzysząca przeniesieniu elektronu z atomu tlenu na centralny atom manganu jest odpowiedzialna za intensywne fioletowe zabarwienie jonu

MnO_4^- (spowodowane absorpcją w obszarze 420–700 nm).

Przejście odpowiedzialne za absorpcję związków z grupą karbonylową można powiązać z wolnymi parami elektronowymi na atomie tlenu. Jeden z tych elektronów może zostać wzbudzony do wolnego orbitalu π^* grupy karbonylowej (Rys. 11.38), co określa się jako przejście $n \rightarrow \pi^*$. Typowa energia tego przejścia wynosi ok. 4 eV.



Rys. 11.38. Działanie grupy CO jako chromoforu polega głównie na wzbudzeniu elektronu niewiążącej wolnej pary elektronowej atomu O do antywiążącego orbitalu π^* grupy CO



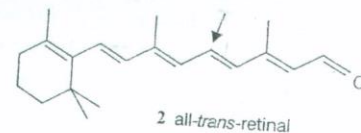
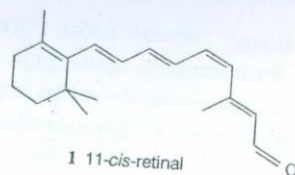
Rys. 11.39. Podwójne wiązanie węgiel-węgiel działa jak chromofor. Jednym z ważnych przejść odpowiedzialnych za tę właściwość jest pokazane na rysunku przejście $\pi \rightarrow \pi^*$, w którym elektron z orbitalu π zostaje wzbudzony do odpowiedniego orbitalu antywiążącego

Chromoforowe właściwości podwójnego wiązania C=C polegają na wzbudzeniu przez absorbowany foton elektronu π do antywiążącego orbitalu π^* (Rys. 11.39). Działanie chromoforowe jest zatem związane z przejściem $\pi \rightarrow \pi^*$. Energia tego przejścia dla nieskoniugowanego wiązania podwójnego wynosi ok. 7 eV, co odpowiada absorpcji przy 180 nm (w dalekim nadfiolecie). Gdy wiązanie podwójne stanowi część łańcucha wiązań skoniugowanych, energie orbitali molekularnych leżą bliżej siebie i przejście zostaje przesunięte w widzialny obszar widma. Wiele czerwonych i żółtych barw świata roślin jest wywołanych przejściami tego rodzaju. Na przykład karoteny obecne w zielonych liściach (lecz maskowane inten-

Zadanie 11.14

Oblicz długość fali maksimum absorpcji odpowiadającego energii przejścia 4,3 eV.

[Odpowiedź: 290 nm]



sywną zielenią chlorofilu aż do jego zaniku w jesieni) pochłaniają część padającego na liść promieniowania słonecznego w wyniku wzbudzeń $\pi \rightarrow \pi^*$ zachodzących w ich długich skoniugowanych łańcuchach węglowodorowych.

Z ważnym przypadkiem przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ mamy do czynienia w fotochemicznym mechanizmie widzenia. Siatkówka oka zawiera rodopsynę — połączenie białka z 11-cis-retinalem (1). 11-cis-retinal działa jak chromofor i jest pierwotnym receptorem dochodzących do oka fotonów. Roztwór 11-cis-retinalu absorbuje przy ok. 380 nm, lecz w połączeniu z białkiem (wiązanym, w którym może następować eliminacja końcowej grupy karbonylowej) wykazuje absorpcję z maksimum przesuniętym do ok. 500 nm i „ogonem” rozciągającym się w stronę fal krótszych (niebieskich). Skoniugowane wiązania podwójne umożliwiają absorpcję w całym obszarze widzialnym, lecz pełnią również inną ważną funkcję. Elektrownowo wzbudzony skoniugowany łańcuch może ulegać izomeryzacji polegającej na przekręceniu się części łańcucha wokół wzbudzonego wiązania C=C, które utraciło sztywność względem obrotu, i przejść w all-trans-retinal (2). W nowym, zmienionym kształcie cząsteczka retinalu nie może już tworzyć połączenia z białkiem. Pierwotny

proces widzenia polega zatem na absorpcji fotonu, po której następuje izomeryzacja — rozwinięcie łańcucha, wyzwalające impuls nerwowy przekazywany do mózgu.

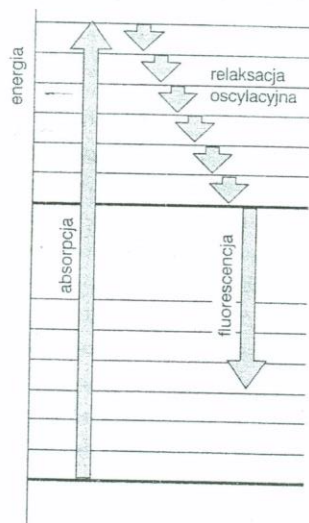
11.4.3. Zanik promienisty

W większości przypadków energia wzbudzenia cząsteczki, która zaabsorbowała foton, ulega degradacji, zmieniając się w nieuporządkowany ruch cieplny w otoczeniu cząsteczki. Możliwa jest jednak utrata przez cząsteczkę energii wzbudzenia w procesie zaniku promienistego, w którym elektron powraca do swego stanu podstawowego emitując foton. Obserwując substancję widzimy wówczas (o ile energia fotonu leży w widzialnym obszarze widma), jak jarzy się ona. Istnieją zasadniczo dwa różne mechanizmy zaniku promienistego: fluorescencja i fosforescencja. W przypadku fluorescencji samorzutna emisja promieniowania ustaje natychmiast po wyłączeniu promieniowania wzbudzającego. W przypadku fosforescencji samorzutna emisja może trwać jeszcze przez dłuższy czas (niekiedy nawet godziny, chociaż zwykle sekundy lub ułamki sekundy). Różnica ta sugeruje, że fluorescencja polega na natychmiastowej zamianie promieniowania zaabsorbowanego

w energię ponownie wypromieniowaną, natomiast w fosforescencji zachodzi magazynowanie energii w „zbiorniku”, z którego następnie powoli „wycieka”.

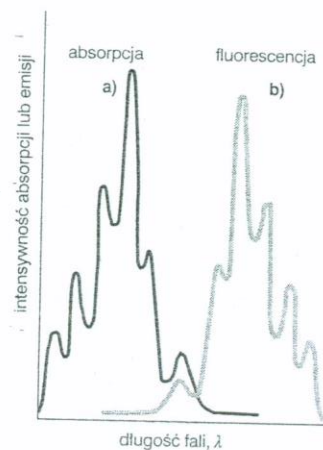
11.4.3.1. Fluorescencja i fosforescencja

Na Rysunku 11.40 został pokazany prosty przykład **diagramu Jabłońskiego**, schematycznego przedstawienia elektronowych i oscylacyjnych poziomów cząsteczki, ilustrującego ko-



Rys. 11.40. Diagram Jabłońskiego pokazujący kolejne etapy prowadzące do emisji fluorescencji. Po początkowej absorpcji stany oscylacyjne wzbudzonego stanu elektronowego ulegają bezpromienistemu zanikowi — relaksacji oscylacyjnej — oddając energię do otoczenia. Następujące potem przejście promieniste zachodzi z podstawowego stanu oscylacyjnego górnego stanu elektronowego. Z reguły odstęp energetyczny między stanami elektronowymi (grube czarne linie) jest od 10 do 100 razy większy od odstępów między stanami oscylacyjnymi

lejne etapy, przez które przebiega proces fluorescencji. Absorpcja fotonu przenosi cząsteczkę do stanu wzbudzonego elektronowo i gdyby zarejestrować jej widmo absorpcyjne, wyglądałoby ono tak, jak to pokazuje Rys. 11.41a. Wzbudzona cząsteczka, zderzając się z otaczającymi ją cząsteczkami, oddaje im część swej energii i „schodzi w dół po drabinie poziomów oscylacyjnych”. Sąsiednie cząsteczki mogą jednak nie być zdolne do przyjęcia większej energii, co pozwoliłoby wzbudzonej cząsteczce powrócić do podstawowego stanu elektronowego w sposób bezpromienisty. Może ona zatem przeżyć w stanie wzbudzonym przez czas na tyle długi, by wyemitować foton i pozbyć się reszty ener-



Rys. 11.41. Widmo absorpcyjne (a) wykazuje strukturę oscylacyjną górnego stanu elektronowego. Widmo fluorescencji (b) ma strukturę podstawowego stanu elektronowego. Jest ono przesunięte ku niższym częstościom i przypomina zwierciadlane odbicie widma absorpcyjnego

gii w postaci promieniowania. Przejście elektronowe do stanu podstawowego zachodzi „pionowo” (zgodnie z zasadą Francka-Condon) i **widmo fluorescencji** (Rys. 11.41 b) wykazuje strukturę oscylacyjną dolnego stanu elektronowego.

Promieniowanie fluorescencji ma niższą częstość od częstości światła wzbudzącego, gdyż emitowane jest po częściowej utracie energii na rzecz oscylacji wzbudzanych w otoczeniu. Żywe pomarańczowe i zielone barwy farb fluorescencyjnych są codziennie spotykanym przejawem tej prawidłowości; barwniki ich absorbują promieniowanie nadfioletowe i niebieskie, a fluoryzują w świetle widzialnym o niższej częstości. Mechanizm fluorescencji nasuwa przypuszczenie, że intensywność fluorescencji powinna zależeć od zdolności cząsteczek rozpuszczalnika do absorbowania kwantów wzbudzeń elektronowych i oscylacyjnych. Istotnie stwierdzono, że rozpuszczalniki, których cząsteczki charakteryzują się dużym odstępem między poziomami oscylacyjnymi (jak np. woda) i są zdolne do przyjmowania znacznych porcji energii elektronowej, wygaszają fluorescencję rozpuszczonych w nich substancji.

Rysunek 11.42 przedstawia diagram Jabłońskiego pokazujący kolejność procesów prowadzących do emisji fosforescencji. Pierwsze etapy są takie same jak w przypadku fluorescencji, jednak dalsze są w sposób zasadniczy uwarunkowane istnieniem **stanu trypletowego** cząsteczki. Stan trypletowy jest to stan, w którym elektrony

przynależne do różnych orbitali mają spiny zorientowane równolegle; układem może być podstawowy stan cząsteczki O_2 omówiony w p. 9.2.3. Nazwa „tryplet” wyraża (kwantowo-mechaniczny) warunek, że dwa równoległe spiny ($\uparrow\uparrow$) mogą przyjmować jedynie trzy orientacje względem zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Normalny stan o spinach sparowanych ($\uparrow\downarrow$), nosi nazwę **stanu singletowego**, gdyż istnieje tylko jedna dozwolona orientacja w przestrzeni dla pary spinów w polu elektromagnetycznym.



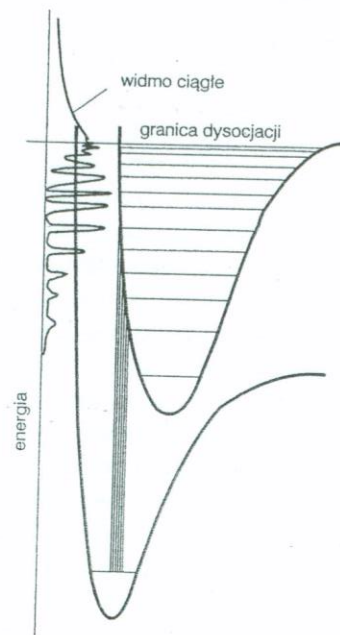
Rys. 11.42. Kolejne etapy fosforescencji. Zasadniczym etapem jest konwersja międzysystemowa prowadząca ze wzbudzonego stanu singletowego do wzbudzonego stanu trypletowego. Stan trypletowy działa jak powoli opróżniany zbiornik energii promienistej, gdyż powrót z niego do stanu podstawowego przebiega bardzo powoli

Stan podstawowy typowej cząsteczki wykazującej fosforescencję jest stanem singletowym, gdyż wszystkie elektrony są w niej sparowane, a stan wzbudzony jest również singletowy. Szczególną właściwością cząsteczki zdolnej do fosforescencji jest to, że może ona istnieć we wzbudzonym stanie trypletowym o energii zbliżonej do energii wzbudzonego stanu singletowego i że możliwe jest przejście ze wzbudzonego stanu singletowego do stanu trypletowego. Gdy istnieje mechanizm rozprężenia obu spinów elektronowych (przemiany $\uparrow\downarrow$ w $\uparrow\uparrow$), wówczas cząsteczka może ulec konwersji międzysystemowej (interkombinacyjnej) i znaleźć się w stanie trypletowym. Rozprężenie spinów jest możliwe, jeżeli cząsteczka zawiera atomy ciężkich pierwiastków (jak np. siarka), gdyż ich jądra mogą wytwarzać tak silne pole magnetyczne działające na pobliski elektron, że jego spin zostanie obrócony^{*)}. Po przejściu wzbudzonej cząsteczki ze stanu singletowego w trypletowy traci ona w dalszym ciągu energię na rzecz otoczenia i schodzi w dół drabiny stanów oscylacyjnych. Jest to jednak drabina trypletowa i na najniższym poziomie oscylacji elektron zostaje zatrzy-

^{*)}Uzasadnienie to zostało przedstawione w dużym skrócie. Zjawiskiem odpowiedzialnym za odwrócenie spinu elektronu jest tzw. sprzężenie spinowo-orbitalne, w którym pole magnetyczne wywołane orbitalnym ruchem elektronu wokół jądra oddziałuje ze spinowym momentem magnetycznym elektronu i przesuwa go do nowej orientacji. Wartość pola magnetycznego wywołanego ruchem orbitalnym zwiększa się, gdy ładunek jądra jest większy.

many. Rozpuszczalnik nie jest w stanie odebrać ostatniego, dużego kwantu energii, a cząsteczka nie może jej wyemitować, gdyż przejście do podstawowego stanu elektronowego jest wzbronione; stan trypletowy nie może przejść w stan singletowy, gdyż niemożliwe jest odwrócenie spinu w czasie przejścia. Przejście promieniste nie jest jednak wzbronione całkowicie, ponieważ ten sam mechanizm, który był czynny w konwersji międzysystemowej, łamie również regułę wyboru. Substancja może zatem emitować promieniowanie o małym natężeniu, a emisja może trwać długo po utworzeniu pierwotnego stanu wzbudzonego.

Mechanizm fosforescencji przedstawiony na Rys. 11.42 wyjaśnia podane wcześniej obrazowe przedstawienie fosforescencji jako wyciekania energii wzbudzenia schwytej w nieszczelnym zbiorniku. Wyjaśnia również stwierdzony doświadczalnie fakt obserwowania najintensywniejszej fosforescencji dla substancji w stanie stałym, gdyż procesy przekazywania energii są wówczas mniej efektywne i jest więcej czasu na zajście konwersji międzysystemowej, podczas gdy wzbudzony stan singletowy traci energię oscylacyjną. Wreszcie, na podstawie przedstawionego mechanizmu można wnosić, że wydajność fosforescencji powinna być większa, gdy w cząsteczce znajduje się umiarkowanie ciężki atom (zdolny do odwrócenia spinu — patrz wcześniejsza notka), co rzeczywiście znajduje potwierdzenie w doświadczeniu.



Rys. 11.43. Gdy w wyniku absorpcji kwantu następuje wzbudzenie do stanów niezwiązanych górnego stanu elektronowego, cząsteczka dysocjuje, a w widmie pojawia się obszar absorpcji ciągłej. Poniżej granicy dysocjacji widmo elektronowe wykazuje normalną strukturę oscylacyjną

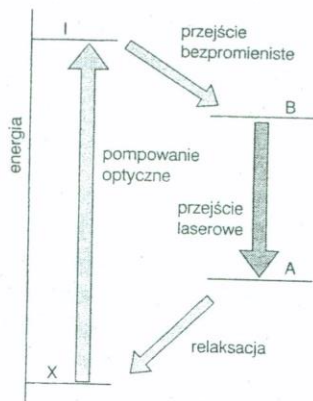
Cząsteczkę wzbudzoną elektronowo spotkać może też inny los: dysocjacja lub fragmentacja (Rys. 11.43). Zajście dysocjacji przejawia się w widmie absorpcyjnym zanikiem oscylacyjnej struktury pasma następującym powyżej pewnej częstości. Powyżej granicy dysocjacji (tj. najwyższej częstości przed wystąpieniem absorpcji ciągłej) absorpcja zachodzi w ciągłym paśmie, gdyż stanem końcowym wzbudzenia jest niekwantowany ruch translacyjny fragmentów cząsteczki. Określe-

nie granicy dysocjacji stanowi wiarygodną metodę wyznaczania energii dysocjacji wiązania.

11.4.3.2. Lasery

Lasery dokonały w laboratorium chemicznym podobnej przemiany, jaką spowodowały w otaczającym nas na co dzień świecie. Słowo laser jest akronimem angielskiej nazwy *light amplification by stimulated emission of radiation* (wzmocnienie światła przez wymuszoną emisję promieniowania). Jak wskazuje nazwa, proces ten polega na emisji wymuszonej, zjawisku odmiennym od emisji samorzutnej, z którą mamy do czynienia w przypadku fluorescencji i fosforescencji. W emisji wymuszonej stan wzbudzony emituje promieniowanie pod wpływem fotonów o tej samej częstości i im większa jest gęstość fotonów, tym większe jest prawdopodobieństwo emisji. Chcąc przedstawić ten proces obrazowo, wyobraźmy sobie, że oscylacje pola elektromagnetycznego periodycznie zaburzają cząsteczkę wzbudzoną, z częstością odpowiadającą jej częstości przejścia, i w ten sposób skłaniają ją do emisji fotonu o tej samej częstości. Zasadniczą cechą akcji laserowej jest wynikające stąd silne wzmocnienie, czyli zwiększenie intensywności: im więcej jest fotonów o odpowiedniej częstości, tym więcej wzbudzonych cząsteczek będzie zmuszanych do emisji fotonu i w ten sposób ośrodek, w którym zachodzi akcja laserowa, wypełnia się fotonami.

Jednym z warunków akcji laserowej jest istnienie stanu wzbudzonego



Rys. 11.44. Przejścia zachodzące w laserze czteropoziomowym. Ponieważ przejście prowadzi do stanu wzbudzonego (A), znacznie łatwiej jest osiągnąć odwrócenie obsadzeń między stanami A i B, niż wówczas, gdy dolnym stanem przejścia laserowego jest stan podstawowy

o dostatecznie długim czasie życia, by mógł on uczestniczyć w wymuszonej emisji. Dalszym wymaganiem jest, aby obsadzenie wyższego stanu energetycznego było większe niż stanu niższego, do którego prowadzi przejście, gdyż w przeciwnym razie absorpcja przeważałaby nad emisją. Ponieważ w stanie równowagi termicznej obsadzenie stanów o niższej energii jest większe, konieczne jest wytworzenie **inwersji obsadzeń**, sytuacji, w której więcej cząsteczek znajduje się w stanie wyższym, niż ich jest w stanie niższym. Jeden ze sposobów realizacji inwersji obsadzeń został pokazany na Rys. 11.44. Inwersję osiąga się nie wprost, lecz przez stan pośredni I. Cząsteczka zostaje wzbudzona do stanu I, w którym oddaje bezpromieniście część swej energii (prze-

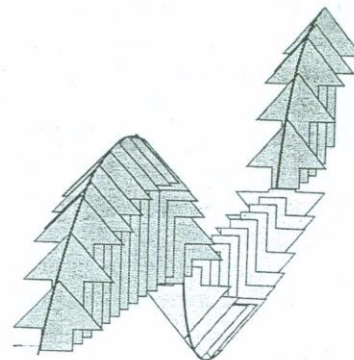
zując ją oscylacjom otoczenia) i przechodzi do niższego stanu B; przejściem laserowym jest przejście od stanu B do stanu o niższej energii, A. Laser pracujący według tego mechanizmu nazywa się laserem czteropoziomowym, gdyż w jego pracy uczestniczą w sumie cztery poziomy energetyczne. Przejście od X do I, wywołane impulsem światła o dużym natężeniu, nosi nazwę **pompowania optycznego**. Impulsu pompującego może dostarczać wyładowanie elektryczne w ksenonie lub może nim być promieniowanie innego lasera.

Promieniowanie laserowe ma szereg właściwości korzystnych z punktu widzenia zastosowań w chemii. Po pierwsze, jest wysoce monochromatyczne, co pozwala na dokonywanie bardzo precyzyjnych obserwacji spektroskopowych. Dalej, może być emitowane w postaci bardzo krótkotrwałych impulsów (obecnie, impulsów trwających zaledwie 1 fs, tj. 10^{-15} s), dzięki czemu można obserwować bardzo szybkie procesy, jak np. przeniesienie poszczególnych atomów podczas reakcji chemicznej. Wreszcie, promieniowanie lasera może mieć bardzo duże natężenie — ta cecha jest szczególnie ważna w spektroskopii ramanowskiej, gdzie natężenie promieniowania rozproszonego jest bardzo małe.

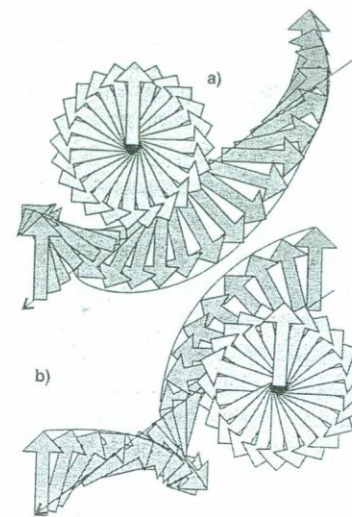
11.4.4. Dichroizm kołowy

Światło przechodzące przez niektóre ośrodki może zostać **spolaryzowane liniowo**, co oznacza, że wektor jego pola elektrycznego leży w płaszczyźnie

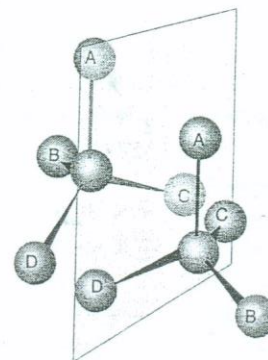
[a jego punkt końcowy oglądany wzdłuż kierunku rozchodzenia się światła porusza się po linii prostej] (Rys. 11.45).



Rys. 11.45. W świetle spolaryzowanym liniowo wektor pola elektrycznego (przedstawiony strzałką) oscyluje w jednej płaszczyźnie, [a jego koniec oglądany z kierunku biegu promienia porusza się wzdłuż linii prostej]



Rys. 11.47. W świetle spolaryzowanym kołowo wektor pola elektrycznego rotuje wokół kierunku rozchodzenia się fali. Przypominający rozetę układ strzałek na rysunku obrazuje położenie wektora pola elektrycznego, gdy patrzymy w kierunku nadchodzącego promienia w przypadku światła spolaryzowanego kołowo w lewo (a) i spolaryzowanego kołowo w prawo (b)



Rys. 11.46. Cząsteczka jest chiralna, jeżeli nie jest identyczna ze swym odbiciem zwierciadlanym. Przykładem centrum chiralnego cząsteczki jest atom węgla połączony z czterema różnymi grupami (atomami). Cząsteczki chiralne są optycznie czynne

Gdy wiązka spolaryzowanego światła przechodzi przez ośrodek materialny, stwierdza się w pewnych przypadkach, że płaszczyzna polaryzacji zostaje obrócona. Rotacja ta jest przejawem zjawiska **aktywności optycznej**. Obserwuje się je wówczas, gdy cząsteczki substancji tworzącej ośrodek są **chiralne**, co oznacza, że są one odróżnialne od swego obrazu zwierciadlanego (Rys. 11.46). W wielu przypadkach łatwo jest przewidzieć chiralność cząsteczki związku organicznego, gdyż zawiera ona atom węgla połączony