

SPEKTROSKOPIA IR
I SPEKTROSKOPIA RAMANA
JAKO METODY
KOMPLEMENTARNE



Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

Promieniowanie o długości fali 2-50 μm nazywamy promieniowaniem podczerwonym. Absorpcja lub emisja promieniowania z tego zakresu jest selektywna i stanowi przedmiot badań spektroskopii oscylacyjnej. Szczególnie użyteczną jest spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni, obserwacja widm emisyjnych w IR jest trudniejsza i znacznie rzadziej stosowana.

Za odkrywcę promieniowania IR uważa się Sir Fredericka Williama Herschel'a który w 1800 r. stwierdził, że istnieje promieniowanie poza obszarem widzialnym .

To „promieniowanie ciepłe” nazwano później promieniowaniem podczerwony (prefix *infra* oznacza ‘pod’). Eksperyment Herschel'a był ważny nie tylko dlatego, że doprowadził do odkrycia promieniowania IR, ale również dlatego, że po raz pierwszy zauważono istnienie formy światła niewidzialnego dla ludzkiego oka.



Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

- Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana dostarczają informacji o wibracjach cząsteczek
- Spektroskopia IR jest spektroskopią absorpcyjną.
- Spektroskopia Ramana jest spektroskopią, w której wykorzystuje się zjawisko rozpraszania światła.
- Aby cząsteczki zaabsorbowały promieniowanie IR musi być spełnionych kilka warunków, warunki te noszą nazwę **reguł wyboru**.

Reguły wyboru dla przejść w spektroskopii IR (podczerwień)

Aby nastąpiła absorpcja promieniowania w oscylatorze molekularnym (jest to obszar podczerwieni):

- 1) Fotony promieniowania muszą mieć energię równą różnicy energii wibracyjnych poziomów energetycznych

$$h\nu = \Delta E$$

- 2) Przejście zachodzi tylko wtedy, gdy kwantowa liczba oscylacji \mathfrak{Q} zmienia się o **1, 2, 3...**

$$\begin{array}{ll} \Delta\mathfrak{Q} = +1 & \text{dla oscylatora harmonicznego} \\ \Delta\mathfrak{Q} = +1, +2, +3 & \text{dla oscylatora anharmonicznego} \end{array}$$

- 3) Przejścia między stanami kwantowymi **l** i **m** $l \rightarrow l$ są widoczne w spektroskopii IR tylko dla takich oscylatorów, w których w czasie drgania zmienia się moment dipolowy molekuly, czyli $\frac{\partial\mu}{\partial q} \neq 0$

$$l \rightarrow m$$

$$\mu_{lm} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_l \mu \Psi_m dq = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_l \frac{\partial\mu}{\partial q} \Psi_m dq \neq 0$$

gdzie

$$\left. \begin{array}{l} \Psi_l \\ \Psi_m \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{funkcje falowe oscylatora harmonicznego} \\ \text{w stanie } l \text{ i } m \end{array}$$

Ponad to prawdopodobieństwo pojawienia się tonów podstawowych jest zarówno w molekułach dwu- jak i wieloatomowych proporcjonalne do kwadratu pochodnej momentu dipolowego względem współrzędnej normalnej drgania, a integralny współczynnik absorpcji jest tym większy im bardziej moment dipolowy zmienia się w trakcie drgania.

Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

W przypadku spektroskopii Ramana reguły wyboru są zaś następujące:

1. Różnica energia fotonu padającego i rozproszonego pasuje do różnicy poziomów oscylacyjnych:

$$h\nu_0 - h\nu_R = \Delta E$$

1. Przejście musi nastąpić tak by kwantowa liczba oscylacji zmieniała się o 1 (dla oscylatora harmonicznego)

czyli $\Delta v = +1$ oscylator harmoniczny

$\Delta v = +1, +2, +3, \dots$ oscylator anharmoniczny

3. W trakcie drgania musi nastąpić zmiana polaryzowalności cząsteczki

$$\frac{d\alpha}{dq} \neq 0$$

Mechanizm rozpraszania ramanowskiego można wytłumaczyć w oparciu o teorię polaryzowalności Placzka.

Cząsteczka jest zbiorem ładunków elektrycznych dodatnich i ujemnych. Nośnikami dodatnich są atomowy, ujemnych zaś elektrony walencyjne. Składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego musi więc z nimi oddziaływać, przez co indukuje w cząsteczce moment dipolowy wyrażony wzorem:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (1)$$

Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

Natężenie składowej elektrycznej promieniowania zmienia się periodycznie w funkcji czasu zgodnie ze wzorem:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2)$$

więc

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3)$$

przyjmijmy, że polaryzowalność, czyli potencjalna zdolność przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym, zależy od odległości między jądrami atomów cząsteczki w danej chwili i jest funkcją współrzędnej normalnej drgania q , która opisuje przemieszczanie się wszystkich jąder atomów cząsteczki w czasie drgania wokół ich położenia równowagi. Biorąc pod uwagę dwuatomową cząsteczkę o jednej współrzędnej normalnej i zakładając, że wychylenia z położenia równowagi są bliskie zeru, rozwińmy polaryzowalność w szereg MacLaurina, otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$\alpha(q) = \alpha_{q=0} + \frac{1}{1!} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots \quad (4)$$

Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

w przybliżeniu harmonicznym:

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q \cos 2\pi\nu t \quad (4)$$

bowiem współrzędna normalna zmienia się periodycznie w czasie zgodnie ze wzorem:

$$q = Q \cos 2\pi\nu t \quad (5)$$

gdzie: ν -częstość drgania normalnego

Q -amplituda drgania

Ostatecznie wyrażenie opisujące moment dipolowy indukowany w cząsteczce wykonującej drganie własne o częstości ν_0 , na którą działa fala elektromagnetyczna o częstości ν przyjmuje postać:

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t$$

Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

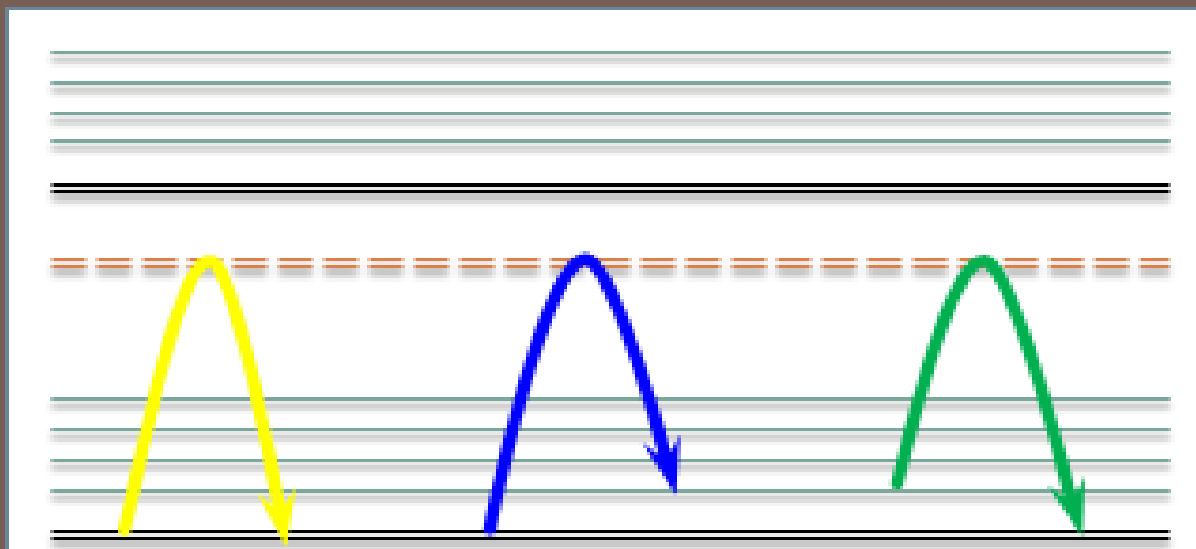
W powyższym wzorze tkwi wytłumaczenie zjawiska Ramana. Składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego oddziałuje z cząsteczką i indukuje w niej moment dipolowy. Drgający indukowany moment dipolowy staje się źródłem promieniowania o trzech częstościach:

- a) ν_0 -częstość maksimum pasma rozpraszania Rayleigha
- b) $\nu_0-\nu$ - częstość maksimum pasma stokesowskiego rozpraszania Ramana
- c) $\nu_0+\nu$ - częstość maksimum pasma antystokesowskiego rozpraszania Ramana

W sposób opisowy można, więc powiedzieć, że gdy częstość ω_0 promieniowania padającego i rozproszonego są jednakowe - mówimy o zjawisku rozpraszania Rayleigha. Gdy foton pada na cząsteczkę, która znajduje się w podstawowym stanie elektronowym i podstawowym stanie wibracyjnym, a w wyniku rozproszenia światła cząsteczka powraca na wzbudzony poziom wibracyjny, to częstość fotonu wyemitowanego w wyniku rozproszenia wynosi $\omega_0 - \omega_{\text{vib}}$, gdzie ω_{vib} jest częstością modu wibracyjnego. Takie rozpraszanie nosi nazwę rozpraszania Ramana, a widmo odpowiadające częstościom $\omega_0 - \omega_{\text{vib}}$ – składową stoksowską. Odwrotnie, gdy foton o częstości ω_0 oddziałuje z cząsteczką, która pierwotnie znajduje się we wzbudzonym stanie wibracyjnym, a po rozproszeniu fotonu powraca ona do podstawowego poziomu wibracyjnego, to częstość fotonu rozproszonego wynosi $\omega_0 + \omega_{\text{vib}}$. Mówimy wtedy o składowej antystokesowskiej rozpraszania Ramana.

Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

Omówione zjawiska rozpraszania zilustrowano na rysunku poniżej. Zazwyczaj mierzymy składową stokesowską, bo ma ona większe natężenie niż składowa antystokesowska. Sygnał Ramana jest 3-4 rzędy słabszy od rozpraszania Rayleigha.



Poziomy
wibracyjne wzbudzonego
poziomu elektronowego

Poziom wirtualny

Poziomy
wibracyjne podstawowego
poziomu elektronowego

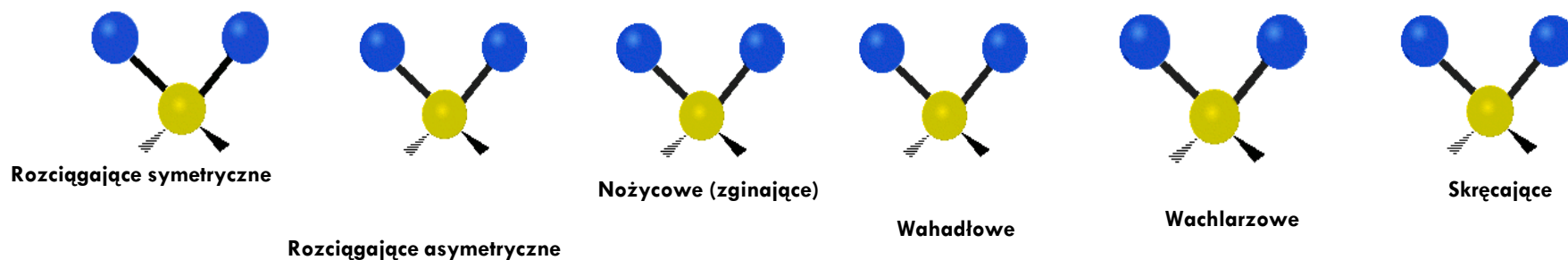
rozpraszanie
Rayleigha

rozpraszanie Ramana
składowa stokesowska

rozpraszanie Ramana
składowa antystokesowska

Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

Z rysunku wynika więc, że spektroskopia Ramana, choć bada zjawisko rozpraszania, dostarcza informacji o własnościach wibracyjnych cząsteczek, podobnych do tych jakie otrzymujemy w podczerwieni (IR).
Czym różnią się te techniki?



Ilustracja różnych typów drgań

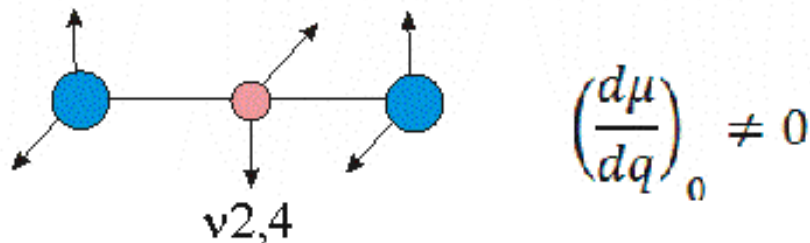
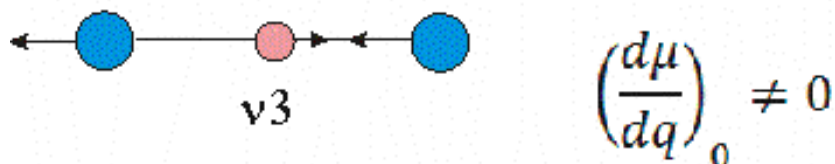
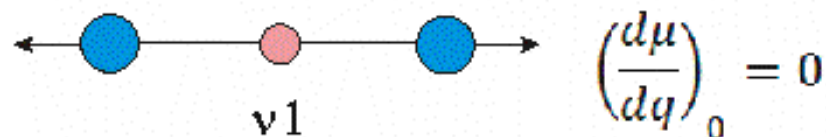
Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana są metodami komplementarnymi

Nieliniowa cząsteczka wykazuje $3N-6$ drgań, niektóre z nich ujawniają się jako pasma aktywne w IR, niektóre zaś w widmie Ramana. Zależy to od symetrii cząsteczki i od symetrii drgania. **Dla cząsteczek mających środek inwersji obowiązuje zasada wykluczania - drgania aktywne w IR, nie są aktywne w spektroskopii Ramana i odwrotnie.** Np. drgania symetryczne CO_2 lub N_2 są niewidoczne w spektroskopii IR, podczas gdy w spektroskopii Ramana obserwujemy silne pasma odpowiadające tym drganiom. Spektroskopia Ramana wypełnia więc lukę w możliwościach spektroskopii IR. Dopiero silnie polarne molekuly jak np.: NaCl nie dają widma Ramana, ale za to ich widmo w IR jest dozwolone i silne.

Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

Rozważmy zasadę komplementarności na przykładzie molekuly CO_2 .

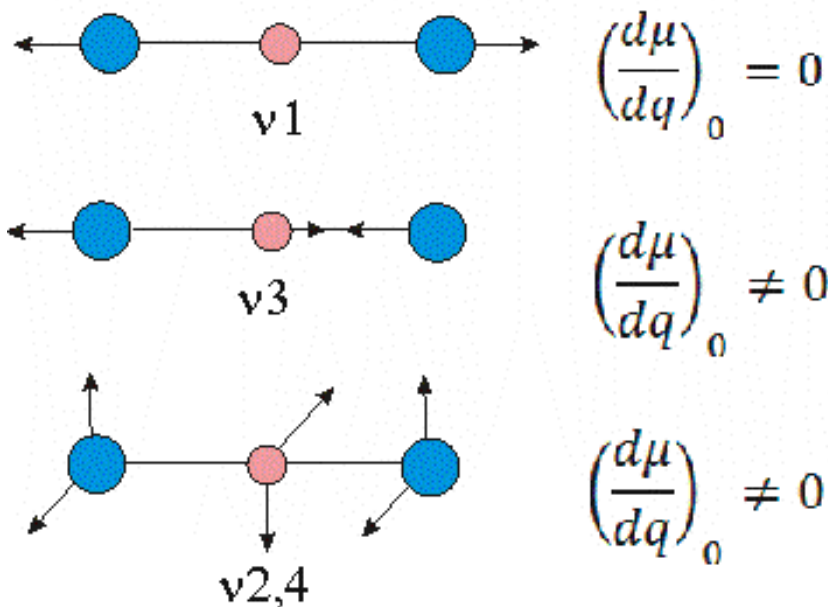
Cząsteczka CO_2 nie ma trwałego momentu dipolowego, w czasie symetrycznego rozciągającego drgania ν_1 położenie środków ciężkości ładunków nie zmienia się czyli nie zmienia się moment dipolowy, **drganie ν_1 jest w IR nieaktywne.**



Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

Rozważmy zasadę komplementarności na przykładzie molekuly CO_2 .

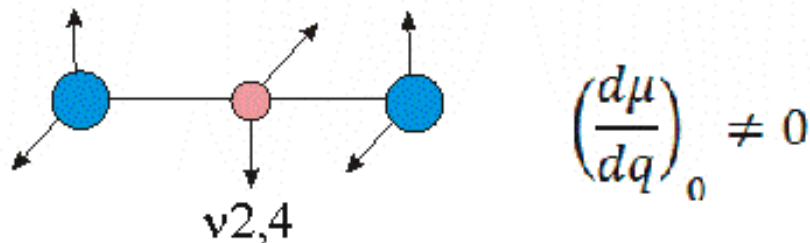
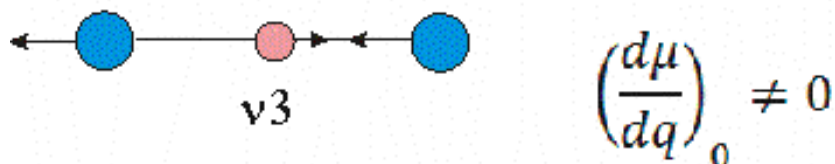
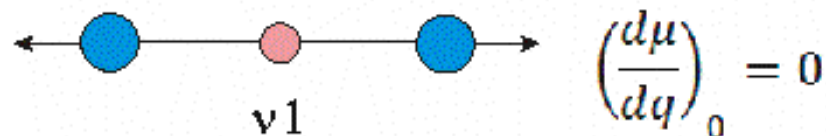
W czasie antysymetrycznego rozciągającego drgania ν_3 położenie środka ciężkości ładunku dodatniego przemieszcza się w jedną stronę, a ładunku ujemnego w stronę przeciwną, powstaje oscylujący wokół zera moment dipolowy, **drganie ν_3 jest w IR aktywne**.



Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

Rozważmy zasadę komplementarności na przykładzie molekuly CO_2 .

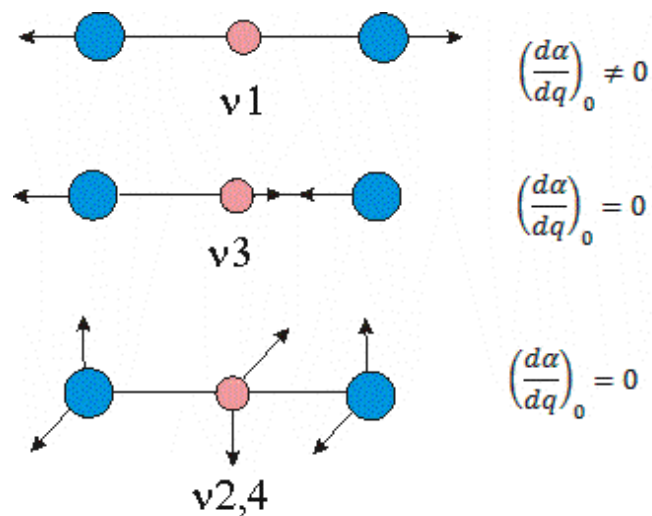
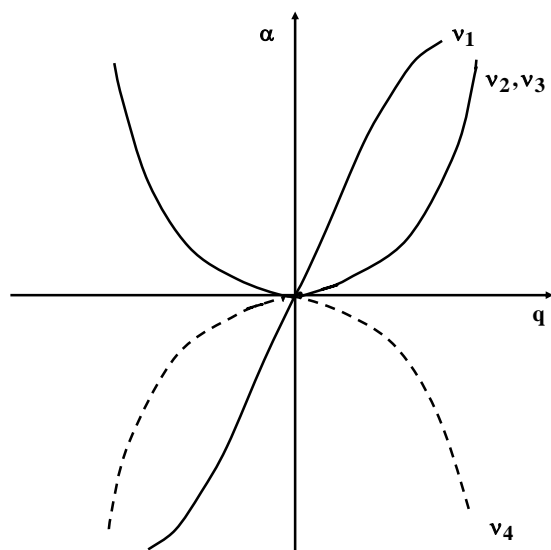
W dwukrotnie zdegenerowanym drganiu zginającym $\nu_{2,4}$ środki ciężkości ładunków rozsuwają się periodycznie w kierunku prostopadłym do osi najwyższej symetrii i powstaje oscylujący wokół zera moment dipolowy prostopadły do osi molekuly, **drganie $\nu_{2,4}$ jest w IR aktywne.**



Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

Rozważmy zasadę komplementarności na przykładzie molekuly CO_2 .

Polaryzowalność molekuly CO_2 zmienia się inaczej niż moment dipolowy. W drganiu ν_1 polaryzowalność w jednym półokresie jest mniejsza, a w drugim większa niż w stanie równowagi. Funkcja $\alpha=f(q)$ jest więc funkcją monotoniczną i jej pochodna w punkcie równowagi jest **różna od zera**. **Drganie ν_1 jest aktywne w widmie Ramana**. W przypadku pozostałych drgań: dla ν_3 polaryzowalność w obu półokresach jest mniejsza, a dla $\nu_{2,4}$ większa niż w stanie równowagi. **Drgania ν_3 oraz $\nu_{2,4}$ są w widmie Ramana nieaktywne**.



Spektroskopia IR i spektroskopia Ramana jako metody komplementarne

TEST 4

Literatura:

Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN 1998.

J. Sadlej, Spektroskopia molekularna, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa, 2002.