

WYKŁAD 2

Podstawy spektroskopii wibracyjnej,
model oscylatora harmonicznego i
anharmonicznego.

Częstość oscylacji a struktura
molekuły

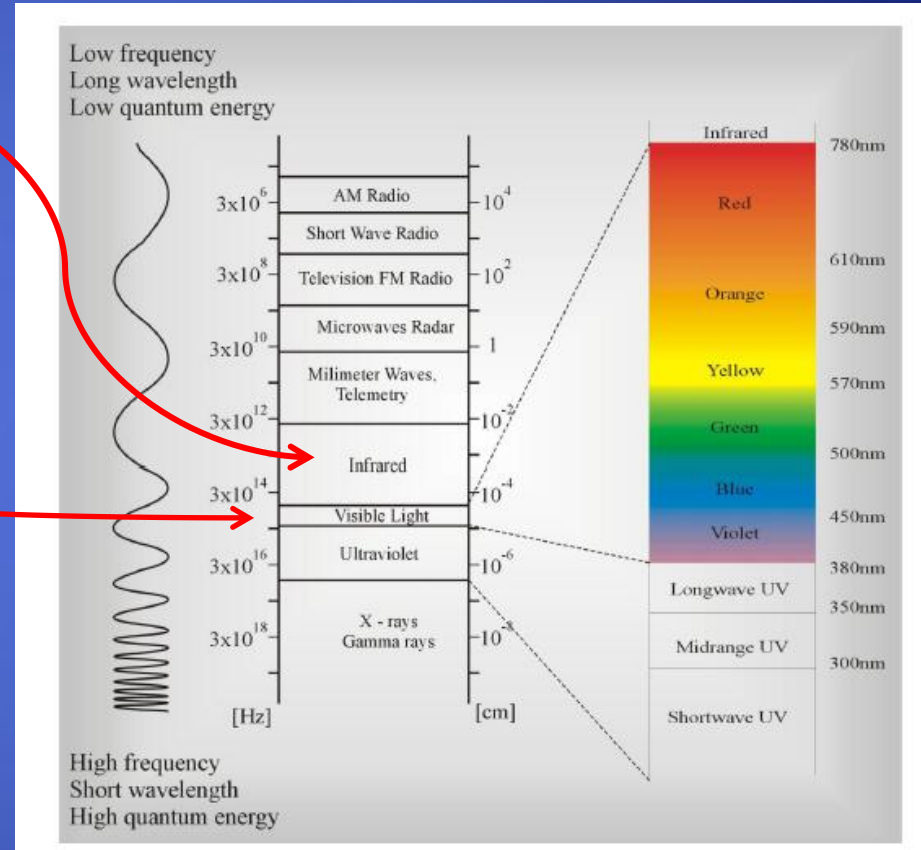
- *Prof. dr hab. Halina Abramczyk*
POLITECHNIKA ŁÓDZKA
- *Wydział Chemiczny*
- *Instytut Techniki Radiacyjnej*
- *Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej*

Spektroskopia wibracyjna

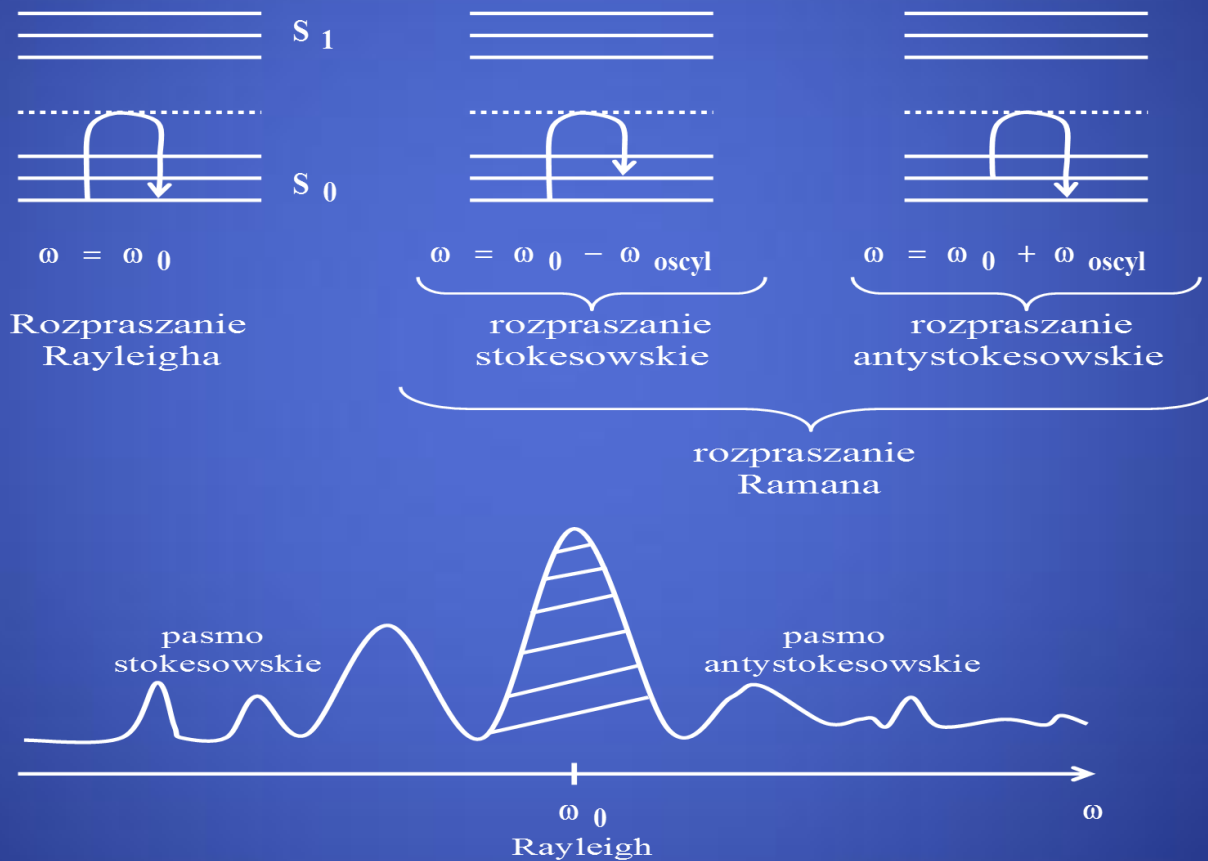
- Atomy w cząsteczce wykonują drgania wokół położenia równowagi. Cząsteczka składająca się z N atomów ma $3N$ stopni swobody. 3 stopnie swobody potrzebne są do opisu translacji cząsteczki (x, y, z środka masy) oraz 3 (2 dla cząsteczki liniowej) stopnie do opisu rotacji. Zatem $3N-6$ ($3N-5$) stopni swobody opisuje wibracje cząsteczki.

Informacji o wibracjach dostarczają dwa rodzaje spektroskopii

- Spektroskopia IR
- $\Delta E = h\nu$
- (absorpcja)
- Spektroskopia Ramana
- $\Delta E \neq h\nu$
- (rozpraszanie)



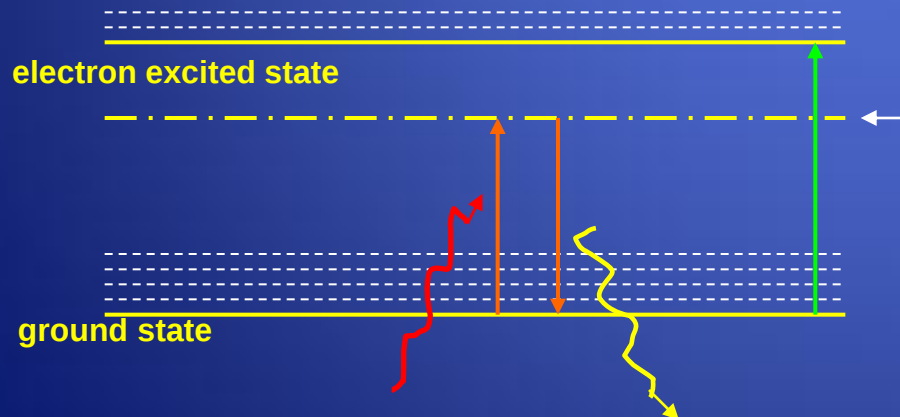
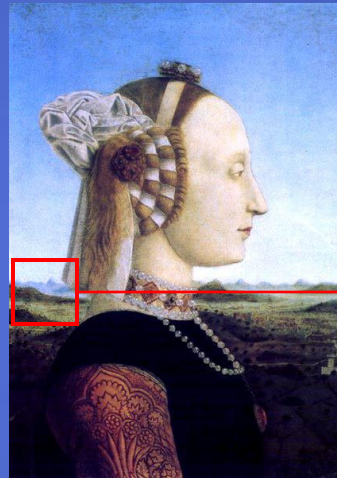
SPEKTROSKOPIA RAMANA



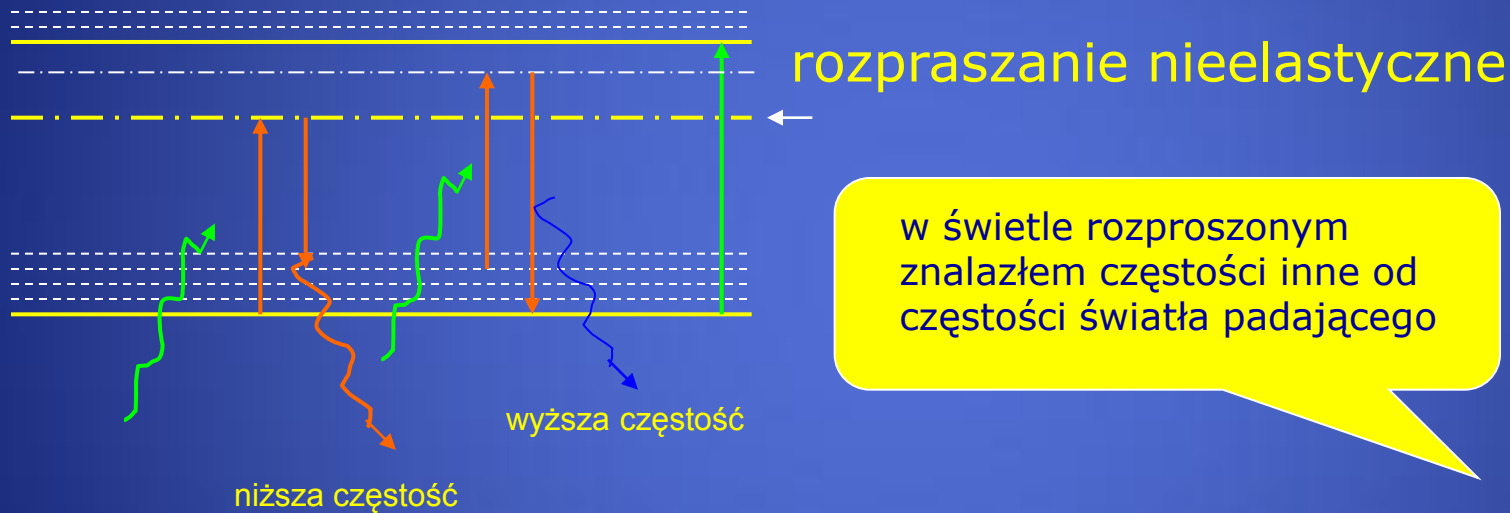
$$I = \mu_{ind}^2 \omega^4$$

Rozpraszanie RAYLEIGHA

Rozpraszanie elastyczne

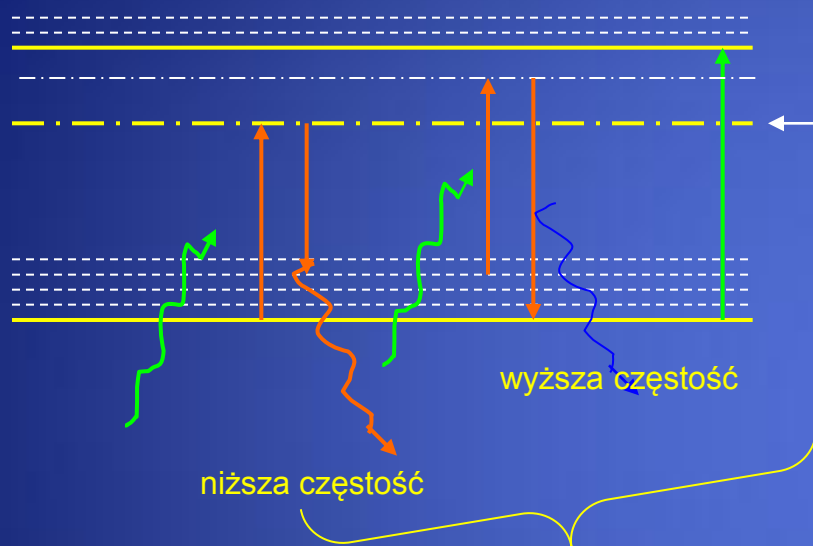


Jednakże światło może się rozpraszać i w inny sposób- rozpraszanie Ramana

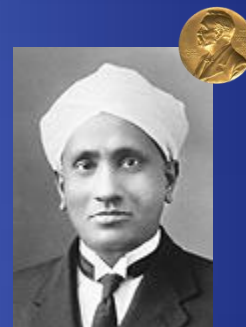


Chandrasekhara
Venkata Raman

Jednakże światło może się rozpraszać także w inny sposób –rozpraszanie Ramana



W świetle rozproszonym
znalazłem częstości inne od
częstości światła padającego



Chandrasekhara
Venkata Raman

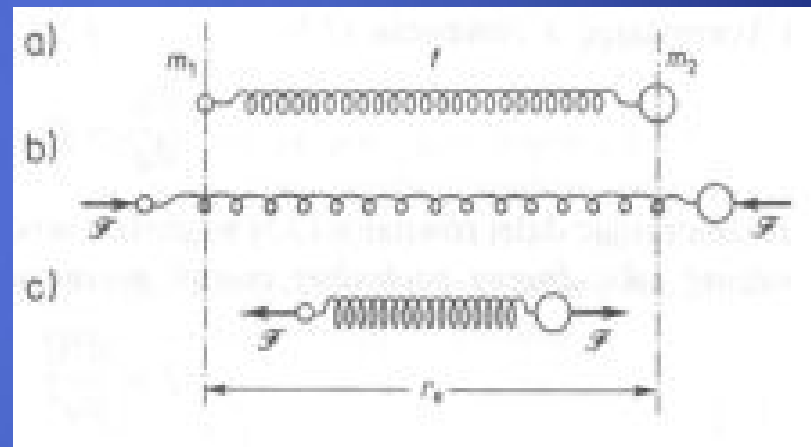
**mierząc różnicę energii między
światłem padającym a rozproszonym
otrzymujemy informacje o drganiach
cząsteczek.**

Widmo oscylacyjne

Zręby atomowe w molekułe wykonują oscylacje wokół położenia równowagi. Ruch ten można rozłożyć na $3n-6$ w przypadku molekuł **nieliniowych** oraz $3n-5$ w przypadku molekuł **liniowych**, stopni swobody

Model oscylatora harmonicznego

Oscylacje można rozpatrywać wykorzystując modele mechaniczne, posługując się prawami mechaniki klasycznej i dodając kwantowanie energii. Drgania atomów w cząsteczce można rozpatrywać na modelu oscylatora harmonicznego, w którym rolę „sprężyny” pełnią elektrony tworzące wiązania chemiczne.



Prawo Hooke'a: siła F jest proporcjonalna do wychylenia oscylatora ze stanu równowagi, wychylenie definiujemy jako: $q = r - r_e$

W czasie drgania wychylenie q zmienia się periodycznie

$$q = Q \cos 2\pi \nu t$$

gdzie: ν jest częstością drgania oscylatora, a Q jest amplitudą wychylenia.

Oscylator harmoniczny to taki oscylator, który spełnia prawo Hooke'a. Wynika z tego, że:

$$F = -f q$$

czyli, że siła jest proporcjonalna do wychylenia.

Współczynnik proporcjonalności f nazywamy **stałą siłową**. Stała siłowa jest wielkością charakteryzującą „sprężystość” sprężyny i jest równa sile przypadającej na jednostkę wychylenia [N/m].

Energia oscylatora

Ruch drgający opisuje równanie Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dT}{d\dot{q}} \right) + \frac{dU}{dq} = 0$$

po podstawieniu:

$$\frac{dU}{dq} = f q \quad T = \frac{1}{2} m_{red} \dot{q}^2$$

otrzymujemy:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} \quad [Hz] \quad \nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} \quad [cm^{-1}]$$

$$m_{red} = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad [kg]$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} \quad [cm^{-1}]$$

- Częstość drgań układu jest tym większa i im większa jest stała siłowa f , np. kiedy wiązanie między dwoma atomami jest silniejsze. Z drugiej strony częstość drgań maleje wraz ze wzrostem masy zredukowanej m_{red} .
- Częstości wibracyjne drgań podstawowych są rzędu 10^{13} s^{-1} , czyli 10 THz.

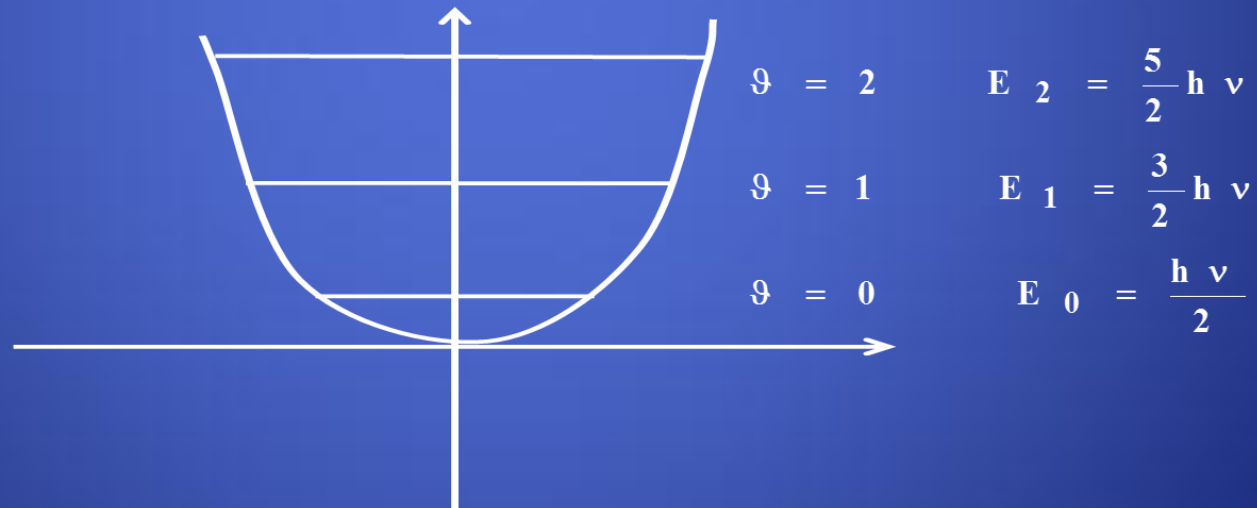
a) oscylator kwantowy

dla oscylatora kwantowego należy rozwiązać równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q^2} + \frac{fq^2}{2} \Psi = E \Psi \quad \Rightarrow$$

$$E = h \nu \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)$$

$$\vartheta = 0, 1, 2, \dots$$



Czyli dla $\vartheta = 0$, energia nie jest równa zero. Ta energia nosi nazwę energii punktu zerowego.

Energia oscylacji molekuł

Energia oscylacji zębów atomowych w molekule jest skwantowana

$$E_{osc} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

kwantowa liczba oscylacji

$$E_{osc} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

stała siłowa

kwantowa
liczba oscylacji

dla

$$\nu = 0$$

$$E_{osc} = \frac{1}{2} h\nu$$

nawet w temperaturze 0 K
oscylacje zębów atomowych
NIE USTAJĄ !

Energia poziomu zerowego

$$\Delta E_{osc.} = \hbar \sqrt{\frac{f}{m_{red}}}$$

a) oscylator anharmoniczny

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q^2} + U \Psi = E \Psi \quad (1)$$

ale $U \neq \frac{fq^2}{2}$

i wyraża się bardziej skomplikowaną zależnością

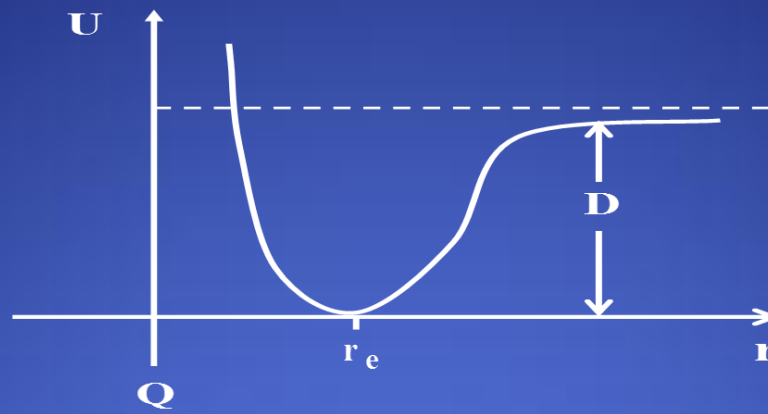
$$U(q) = U(0) + \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right) q + \frac{1}{2!} \underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial q^2}}_f q^2 + \frac{1}{3!} \underbrace{\frac{\partial^3 U}{\partial q^3}}_k q^3 + \dots$$

czyli

$$U(q) = \frac{fq^2}{2} + \frac{1}{6}kq^3 \quad (2) \Rightarrow (1) + (2)$$

$$E = h\nu \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) - h\nu x \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\Delta E = h\nu [1 - 2x(\vartheta + 1)]$$



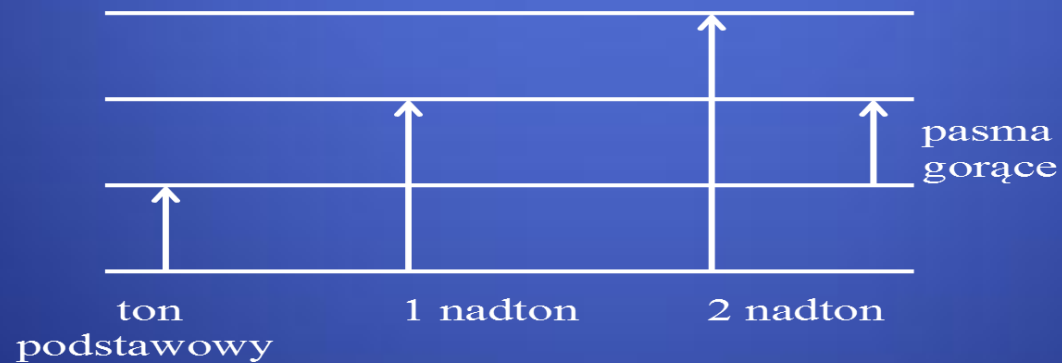
$$U(q) = D \left(1 - e^{-\beta q} \right)^2$$

$$\Delta \vartheta = \pm 1$$

dla oscylatora
harmonicznego

$$\Delta \vartheta = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

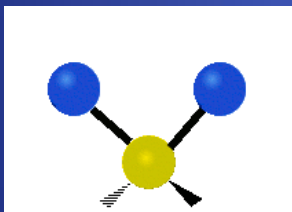
dla oscylatora
anharmonicznego



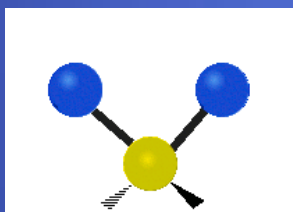
Drgania molekuł

drgania, które nie powodują przemieszczenia środka masy molekuły ani jej obrotu

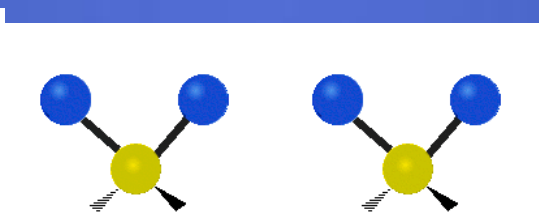
Drgania normalne: jednoczesny ruch wszystkich zrębów atomowych molekuły odbywający się z jednakową częstością i zgodnie w fazie



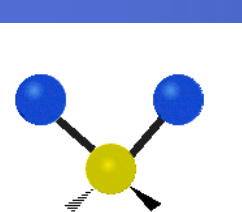
Rozciągające symetryczne



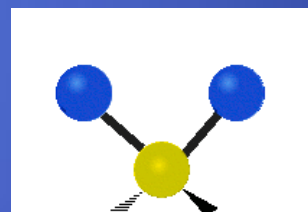
Rozciągające asymetryczne



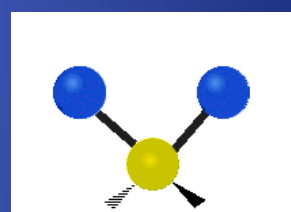
Nożycowe (zginające)



Wahadłowe



Wachlarzowe



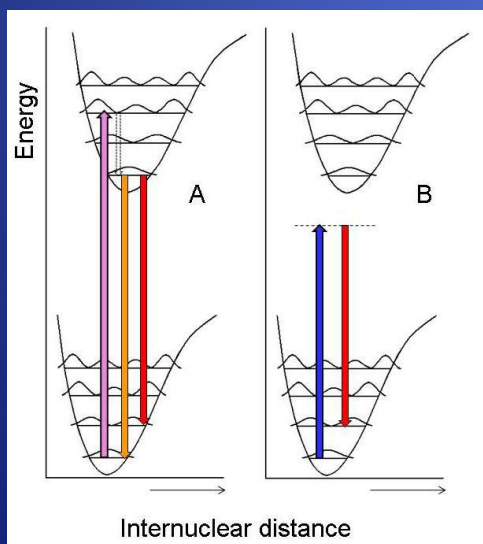
Skręcające

rodzaje drgań normalnych

Rozpraszanie promieniowania

Czy promieniowanie elektromagnetyczne, w którym nie ma fotonów pasujących do odstępów między poziomami energetycznymi w ogóle nie oddziałuje z molekułami ?

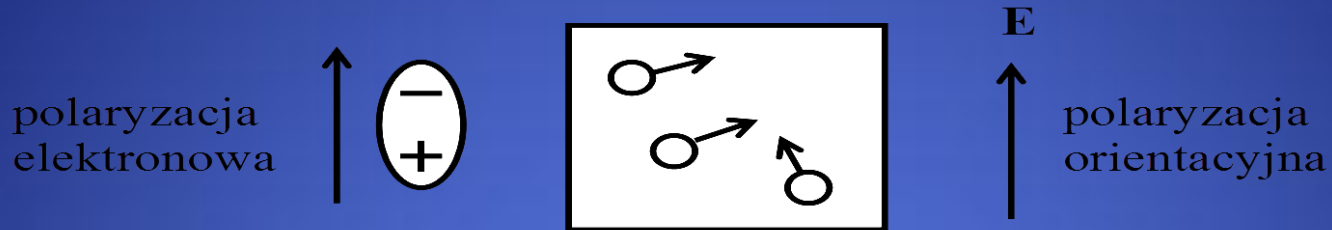
Molekuła jest zbiorem ładunków elektrycznych dodatnich i ujemnych. Składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego **musi z nimi oddziaływać**. Indukuje ona w molekułe moment dipolowy proporcjonalny do natężenia E składowej elektrycznej pola, przy czym współczynnikiem proporcjonalności jest **polaryzowalność molekuły**.



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

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

$$\mathbf{V} = \mu \mathbf{E}$$



$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}$$

$$I = \mu_{\text{ind}}^2 \omega^4$$

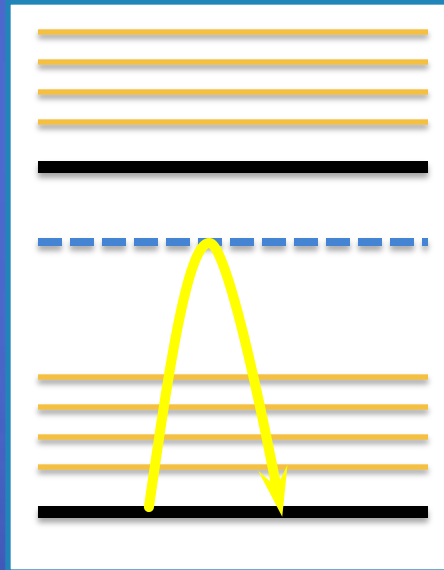
$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E_0 \cos(\omega_0 t) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{ind}} = \left(\alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q + \dots \right) E_0 \cos(\omega_0 t) =$$

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

$$I \sim M_{ind}^2 \nu_0^4 \quad (4)$$

Opisane zjawisko nazywamy **rozpraszaniem promieniowania**



Ilustracja rozpraszania

Spektroskopia RAMANA

Teoria polaryzowalności Placzka

$$\mu_{ind} = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (1)$$

polaryzowalność: potencjalna zdolność przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym

$$\alpha = f(q) \quad (2)$$

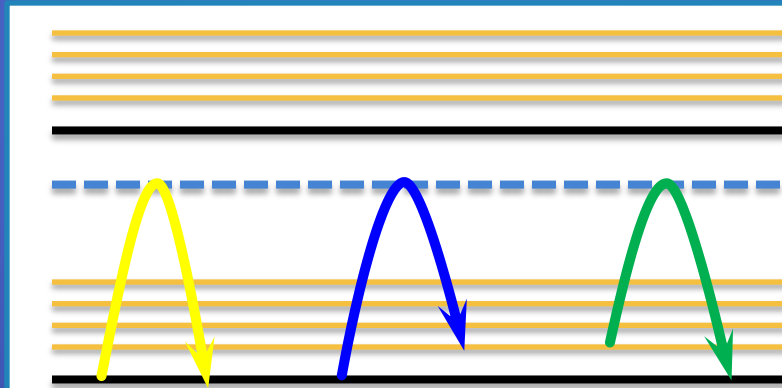
$$\alpha(q) = \alpha_{q=0} + \frac{1}{1!} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots \quad (3)$$

$$q = Q \cos 2\pi \nu t \quad (4)$$

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q \cos 2\pi \nu t \quad (5)$$

polaryzowalność zmienia się z częstotliwością drgania normalnego, ale tylko wtedy gdy pochodna polaryzowalności po współrzędnej drgania nie jest równa zero ostatecznie można pokazać, że:

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi (\nu_0 - \nu) t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 Q E_0 \cos 2\pi (\nu_0 + \nu) t \quad (6)$$



rozpraszanie
Rayleigha

rozpraszanie Ramana
składowa stokesowska

rozpraszanie Ramana
składowa antystokesowska

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 ν zmienia się o 1, 2, 3...

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

- 3) Przejścia między stanami kwantowymi l i m $l \rightarrow l \pm 1$ 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

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

$$= \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot q_0 \cdot \cos(\omega_{\text{oscyl}} \cdot t) \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$$

$$\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta) = 2 \cos\alpha \cos\beta$$

i dlatego w wyrażeniu opisującym rozpraszanie Ramana występują składowe o częstości

$$\omega = \omega_0 - \omega_{\text{oscyl}} \quad \text{składowa stokesowska}$$

$$\omega = \omega_0 + \omega_{\text{oscyl}} \quad \text{składowa antystokesowska}$$

Reguły wyboru dla spektroskopii Ramana

$$\Delta E \neq h\nu$$

$$\Delta \vartheta = \pm 1$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$$

