

Wykład 1A Przegląd optycznych metod spektroskopowych

Porównanie metod spektroskopii NMR, EPR, spektroskopii mikrofalowej, Ramana, IR, ultrafioletu i promieniowania X. Reguły wyboru dla różnych typów spektroskopii.

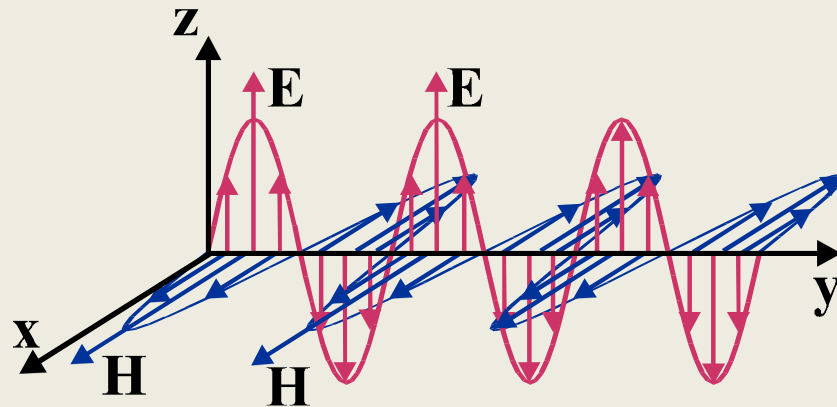
Prof. dr hab. Halina Abramczyk

- POLITECHNIKA ŁÓDZKA
- Wydział Chemiczny, Instytut Techniki Radiacyjnej
- Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularne

Promieniowanie elektromagnetyczne jest zaburzeniem pola elektromagnetycznego . Pole elektromagnetyczne jest układem dwóch pól: pola elektrycznego \mathbf{E} i pola magnetycznego \mathbf{H} . Pola te są związane a wzajemną relację pól opisują [równania Maxwella](#)

[POMOC- WYKŁAD 1-
kliknij tutaj](#)

Szczególnym przypadkiem pola elektromagnetycznego jest fala płaska rozchodząca się w próżni. Fala płaska jest falą poprzeczną , w której drgania wektora pola elektrycznego \mathbf{E} i magnetycznego \mathbf{H} są wzajemnie prostopadłe i prostopadłe do kierunku propagacji \mathbf{k}



$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin(\omega t - \mathbf{kx})$$

Wektor falowy \mathbf{k}

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

$$T = \frac{1}{\nu}$$

Okres drgań T

$$\mathbf{E} = (m^2 c^4 + p^2 c^2)^{1/2}, \quad \text{dla fotonu } m = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{\mathbf{E}}{c} = \mathbf{p} \Rightarrow \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

W opisie kwantowym promieniowanie elektromagnetyczne jest traktowane jako strumień nie posiadających masy cząstek elementarnych zwanych fotonami. Energia każdego fotonu zależy od długości fali.

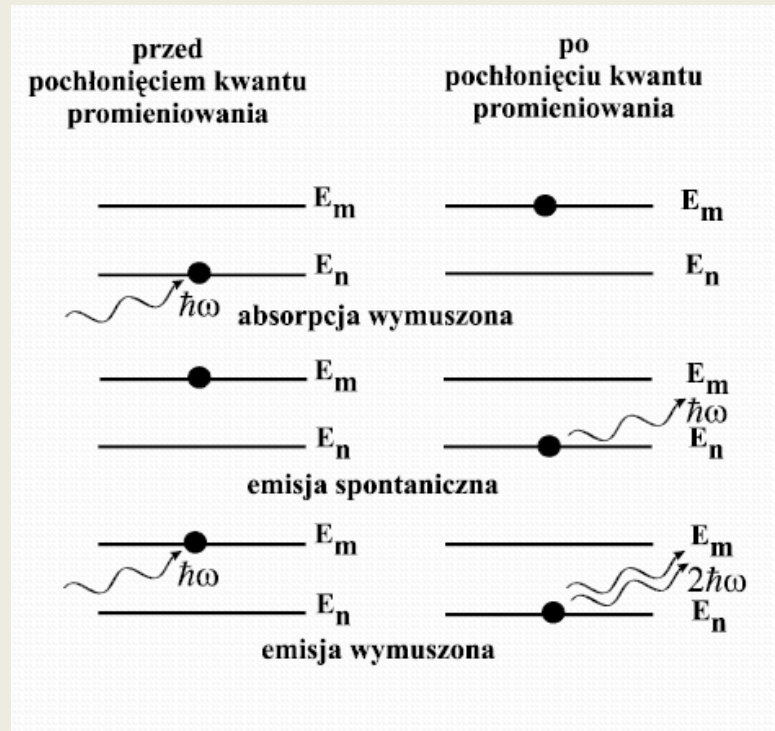
$$E = h\nu \quad \text{lub} \quad E = \hbar\omega \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

gdzie h jest stałą Plancka $h = 6,626\,0693\,(11) \cdot 10^{-34}$ J·s, ν zaś częstotliwością promieniowania, $\omega = 2\pi\nu$ jest częstotliwością kołową

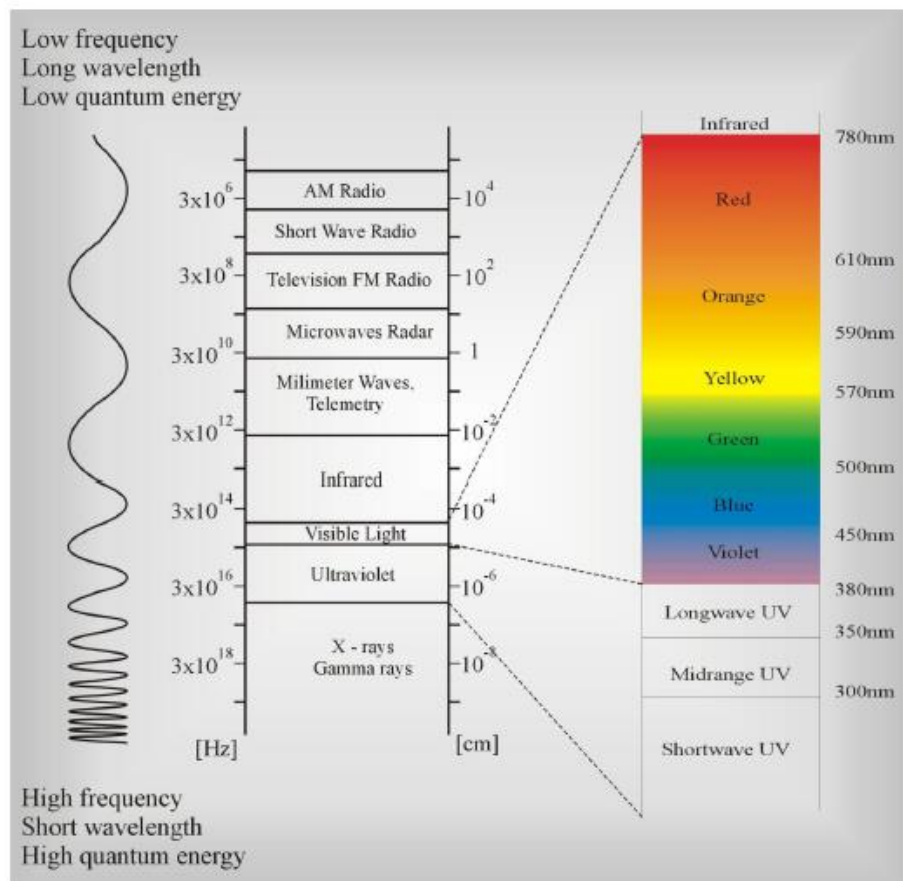
Pochłonięcie fotonu o energii $E = \hbar\omega$ powoduje absorpcję, a następnie emisję lub emisję wymuszoną.

Nie wiesz co to jest emisja wymuszona?

[Kliknij tutaj](#)-WYKŁAD 2



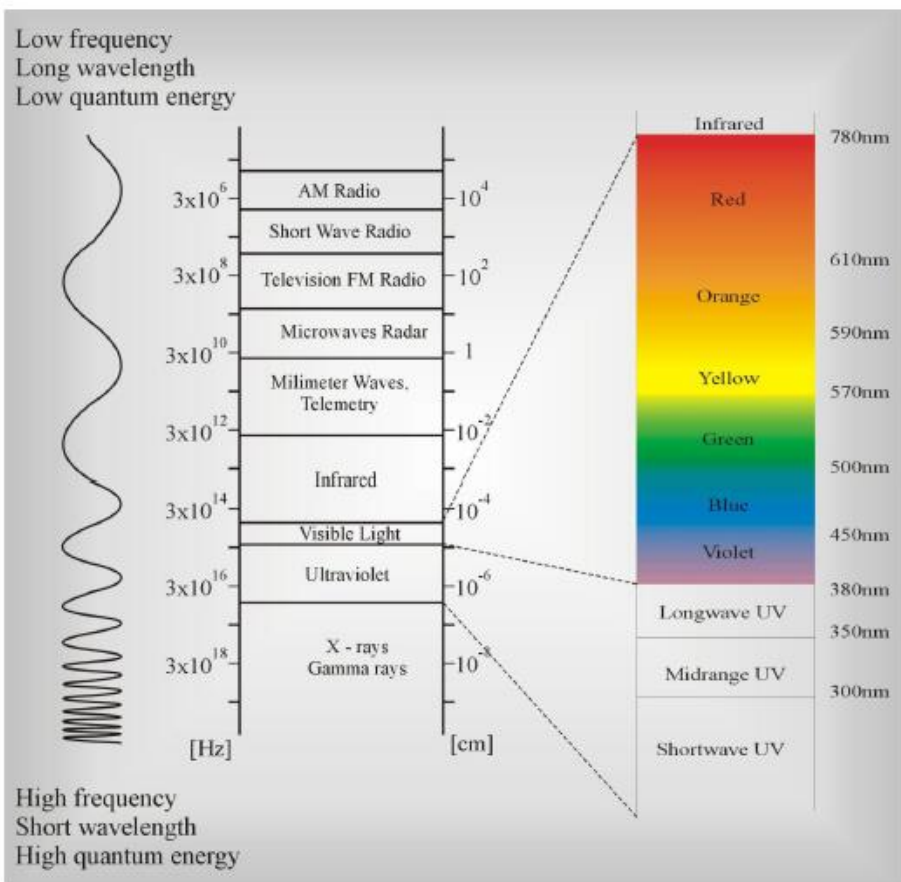
Właściwości fal elektromagnetycznych zależą od długości fali. Promieniowaniem elektromagnetycznym o różnej długości fali są fale radiowe, mikrofae, podczerwień, światło, ultrafiolet, promieniowanie rentgenowskie i promieniowanie gamma. Każdy zakres spektralny promieniowania jest związany z określonym rodzajem spektroskopii.



Frequency SPECTRUM

0 Hertz	Steady direct current
50-60 Hertz (5000Km)	AC power
-----USA-----	
16-16.000 kHz	Audio frequencies
10-30 kHz	30-10Km v.l.f -very low frequency
30-30000 KHz	Radio Frequencies
30-300 kHz	10-1Km l.f. low frequency
30-35 kHz	Marine com & navigation, aero nav.
300-3000 kHz	1000-100m m.f medium frequencies
535-1635 kHz	AM broadcast bands
1800-2000 kHz	160 meter band
-----Football_Field-----	
3-30 MHz	100-10m h.f. - high frequencies
3.5-4 MHz	80 me1erband
7-7.3 MHz	40 band
14-14.35 MHz	20 meter band
21-21.45 MHz	15meterbend
26.85-27.54 MHz	Industrial, Scientific, medical
28-29.7 MHz	10 meterband
26.86-27.455 MHz	Citizens Band Class D
-----Human-----	
30-300 MHz	10-1m very high frequencies
44-49 MHz	Analog cordless phone
30-50 MHz	Police,fire,highway,railroad
50-54 MHz	6 meter band
54-72 MHz	TV channels 2 to 4
72-76 MHz	Government, Aero,Marker 75MHz
76-88 MHz	TV channels 5 and 6
88-108 MHz	FM broadcast band
108-118 MHz	Aeronautical navigation
118-136 MHz	Civil Communication Band
148-174 MHz	Government
144-148 MHz	2 meter band
174-216 MHz	TV channels 7 to 13
216-470 MHz	Amateur, government. CB Bend
	non-gov ,fixed or mobile ,aero navigate
220-225 MHz	Amateur band. 1-1/4 meter
225-400 MHz	Military
420-450 MHz	Amateur band, 0.7 meter
462.5-465 MHz	Citizens Band

Właściwości fal elektromagnetycznych zależą od długości fali. Promieniowaniem elektromagnetycznym o różnej długości fali są fale radiowe, mikrofae, podczerwień, światło, ultrafiolet, promieniowanie rentgenowskie i promieniowanie gamma. Każdy zakres spektralny promieniowania jest związany z określonym rodzajem spektroskopii.



-----Book-----

300-3000	MHz	100-10cm	u.h.f. - ultra high frequencies
470-890	MHz		TV channels 14 to 83
890-3000	MHz		Aero nav, amateur, Gov, fixed, mobile
800	MHz		RF wireless modems
806-890	MHz		Cellular Phones
900	MHz		digital cordless phones
900-929	MHz		Personal Communication services (PCS)
929-932	MHz		Nation wide pagers
932-940	MHz		two-way pagers
1.61-1.6263	GHz		Satellite phones uplink
1.85-2.20	GHz		Future PCS
2.4835-2.50	GHz		Satellite phones downlink
1.30-1.60	GHz		Radar band

-----Apple-----

3.0-30.00	GHz	10-1cm	s.h.f. - super high frequencies
			Government and non-government, amateur bands, radio navigation
4-6	Ghz		Satellite TV large dish
11.7-12.7	Ghz		Satellite TV small dish
28-29	GHz		Wireless "cable" TV

-----Grain_OF_SAND-----

30.0-300	GHz	1000-100um	Extra-high frequencies (weather radar, experimental, government)
----------	-----	------------	--

-----Bacterium-----

30-0.7um			Infrared light and heat
300	TeraHz	0.76-0.4um	Visiblelight
		6470-7000A	Red light
		5850-6740A	Orange light
		5750-5850A	Yellow light
		5560-5750A	Maximum visibility
		4912-5560A	Green light
		4240-4912A	Blue light
		4000-4240A	Violet light

-----Virus-----

30	petaHz	3900-32A	Ultraviolet light
		3200-1A	X-rays
		1-0.06 A	Gamma rays

-----Atom-----

		0.0005 Angs	Cosmic rays
--	--	-------------	-------------

-----Atomic_Nucleus-----

Techniki spektroskopowe stanowią bardzo uniwersalne narzędzie badawcze w chemii, fizyce, biologii, medycynie, diagnostyce, inżynierii materiałowej, farmacji i telekomunikacji. Podstawową ideą spektroskopii jest wykorzystanie oddziaływań fal elektromagnetycznych z cząsteczkami związków chemicznych do uzyskania informacji na temat budowy tych molekuł i procesów w nich zachodzących. Istnieje wiele metod spektroskopowych, z których największe zastosowanie mają:

Spektroskopia NMR

Spektroskopia EPR

Spektroskopia rotacyjna

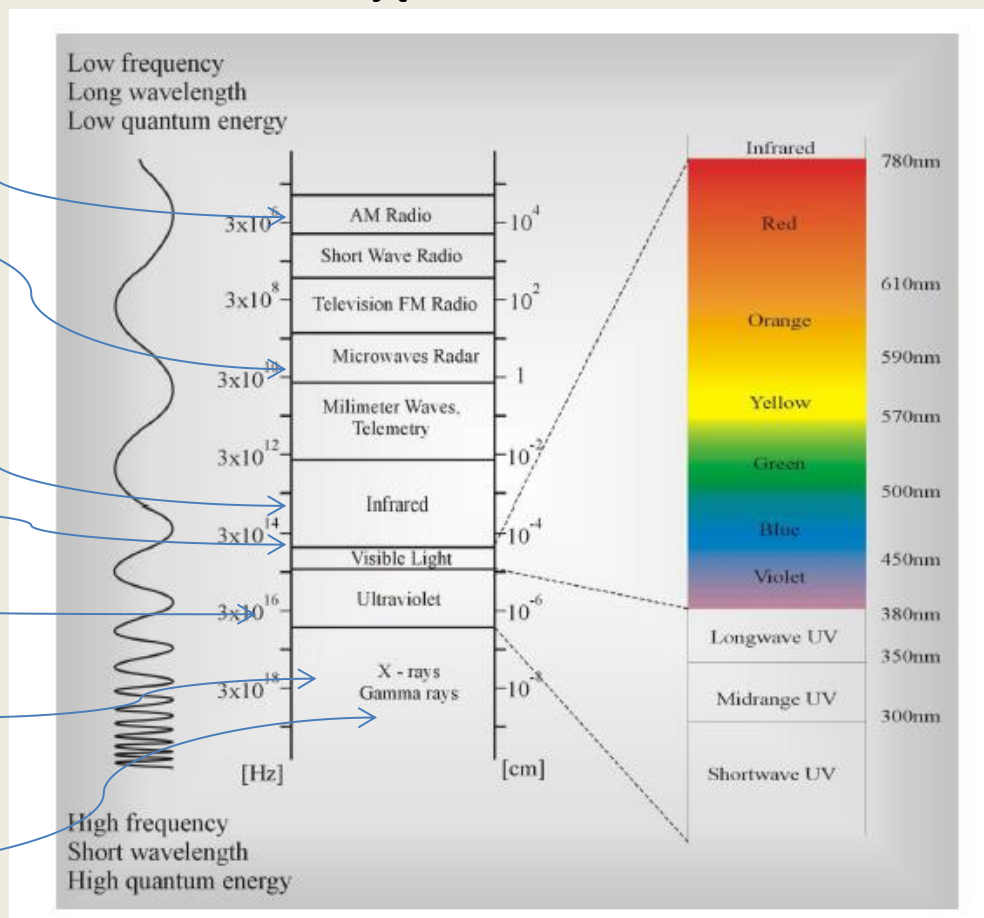
Spektroskopia IR

Spektroskopia Ramana

Spektroskopia VIS-UV

Spektroskopia promieniowania X

Spektroskopia Mössbauera



Techniki spektroskopowe stanowią uniwersalne narzędzie do identyfikacji związków organicznych. Podstawową ideą spektroskopii jest wykorzystanie oddziaływań fal elektromagnetycznych z cząsteczkami związków chemicznych do uzyskania informacji na temat budowy tych cząsteczek. Istnieje wiele typów metod spektroskopowych, mających ogromne znaczenie w chemii, fizyce, biologii, medycynie, inżynierii materiałowej, farmacji, diagnostyce medycznej i telekomunikacji.

Spektroskopia NMR obecnie odgrywa ona dominującą rolę w identyfikacji związków organicznych. W ramach NMR istnieje bardzo wiele technik, których właściwe użycie pozwala na wyznaczenie wzoru strukturalnego związku chemicznego. Ponadto pozwala ona na badanie mechanizmów reakcji chemicznych, wyznaczanie składu mieszanin, a także ustalanie budowy przestrzennej białek i kwasów nukleinowych.

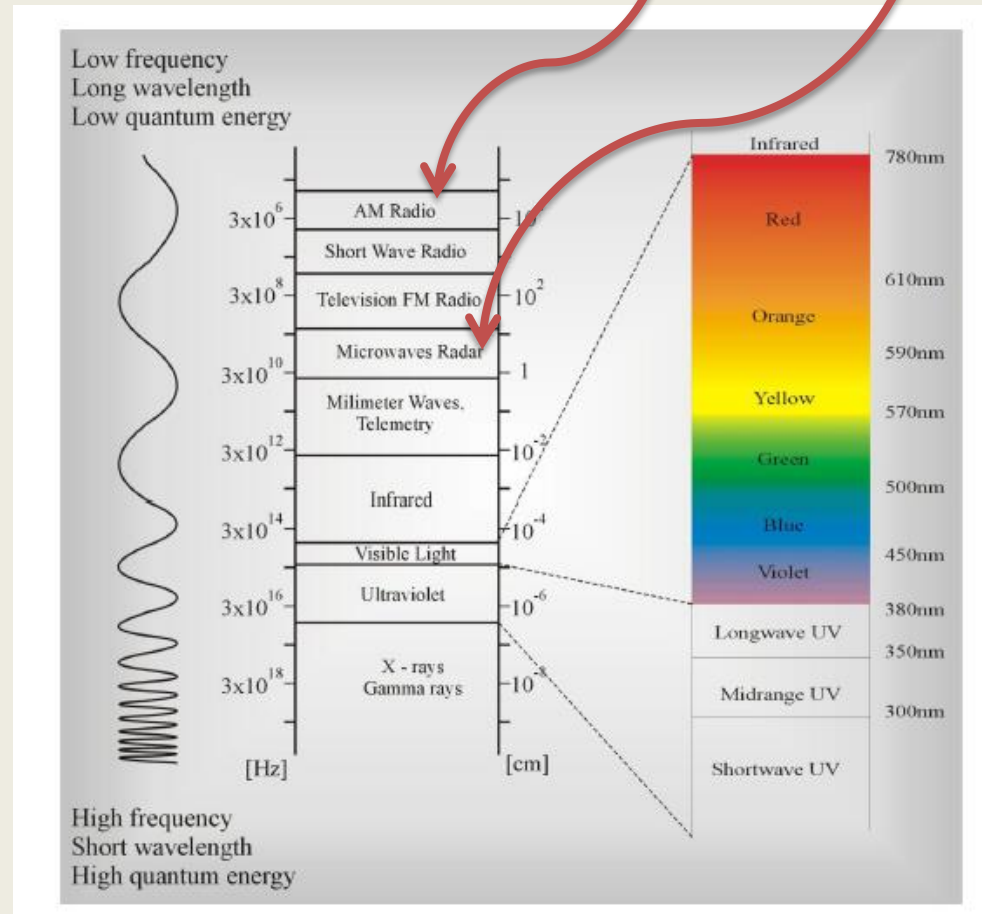
Spektroskopia w podczerwieni technika ta pozwala na wykrycie podstawowych grup funkcyjnych w cząsteczce, a także badanie wiązań wodorowych oraz ustalanie składu mieszanin organicznych.

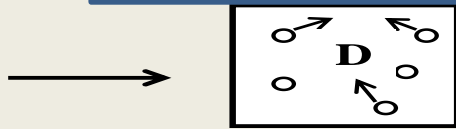
Spektroskopia Ramana, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni, pozwala na wykrywanie grup funkcyjnych w związkach organicznych, znajduje ona także liczne zastosowania w badaniach związków zaadsorbowanych na powierzchniach.

Spektroskopia UV-VIS stosowana jest głównie do ustalania stężeń związków w roztworach, a także badania przejść elektronowych. Ten rodzaj spektroskopii odgrywa mniejszą rolę w bezpośredniej identyfikacji związków organicznych ze względu na ograniczoną selektywność metody.

Dichroizm kołowy to najczęściej stosowana obecnie metoda chiralooptyczna znajdująca zastosowanie w badaniach związków czynnych optycznie.

Spektroskopia NMR i EPR





$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$$

ϵ - przenikalność dielektryczna

$$\epsilon > 1$$

$$\mathbf{D} > \mathbf{E}$$

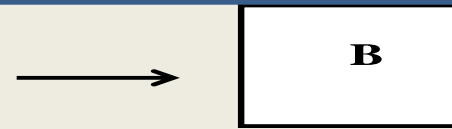
$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$$

\mathbf{P} – polaryzacja

$$\mathbf{P} = \frac{N\mu^2}{3kT} \mathbf{E} + N\alpha\mathbf{E}$$

α - współczynnik polaryzowalności

$$\alpha > 0$$



$$\mathbf{B} = \kappa \mathbf{H}$$

κ - przenikalność magnetyczna

$$\kappa < 1 \quad \text{diamagnetyki}$$

$$\kappa > 1 \quad \text{paramagnetyki}$$

$$\kappa \gg 1 \quad \text{ferromagnetyki}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$$

\mathbf{M} - namagnesowanie

$$\mathbf{M} = \frac{N\mu^2}{3kT} \mathbf{H} + N\chi\mathbf{H}$$

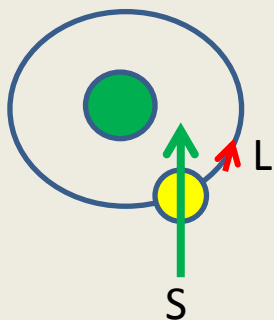
χ - podatność magnetyczna

$$\chi^{\text{or}} = \frac{\mu^2}{3kT} > 0$$

$$\chi^{\text{ind}} < 0 \quad \text{diamagnetyki}$$

$$\chi^{\text{ind}} > 0 \quad \text{paramagnetyki}$$

$$\chi^{\text{ind}} \gg 0 \quad \text{ferromagnetyki}$$



EPR

$$\mathbf{L} = \sum \mathbf{L}_i$$

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$$

$\vec{\mathbf{L}}$ - moment orbitalny elektronu

$\vec{\mathbf{S}}$ - spin elektronu

$$m_J = -J, \dots, 0, \dots, +J$$

magnetyczna liczba kwantowa dla spinu elektronu

$$|\vec{\mu}|_J = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

moment magnetyczny

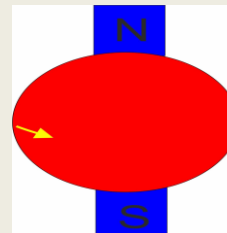
g – współczynnik magnetogiryczny elektronu

μ_B - magneton Bohra

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

m_e - masa elektronu

Wartości spinów niektórych jąder - [kliknij](#)



$$m_I = -I, \dots, 0, \dots, +I$$

magnetyczna liczba kwantowa dla spinu jądra

$$|\vec{\mu}|_I = \gamma \sqrt{I(I+1)} \mu_N$$

γ - współczynnik magnetogiryczny jądra

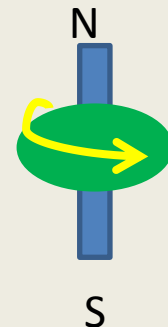
μ_N - magneton jądrowy

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m c}$$

Współczynnik magnetogiryczny

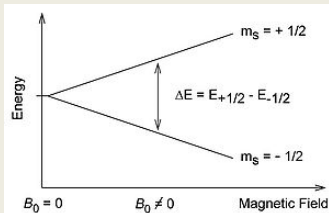
m – masa jądra

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$



REGUŁY WYBORU W SPEKTROSKOPII EPR I NMR

Energia oddziaływania momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ z wektorem indukcji magnetycznej wynosi:



$$\mathbf{E} = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$\vec{\mu}_J = -g m_J \mu_B$$

$$\vec{\mu}_I = -\gamma m_I \mu_N$$

(moment magnetyczny jest skierowany przeciwnie do momentu pędu)

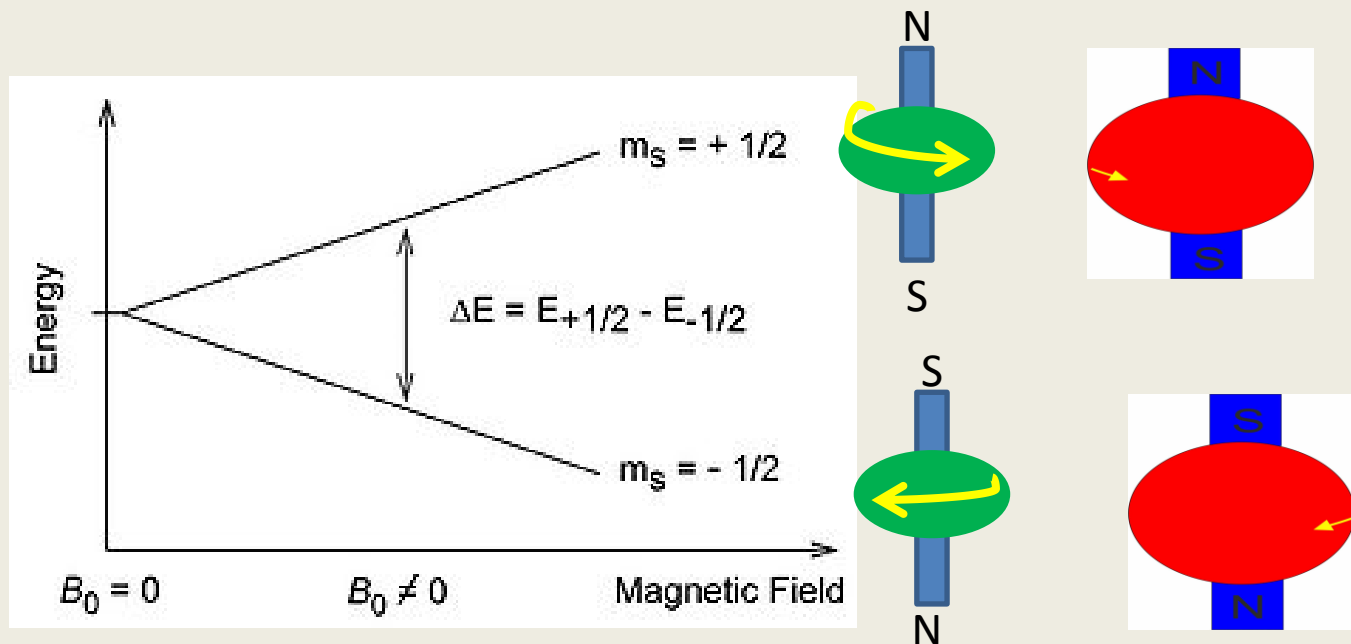
EPR	NMR
$\mathbf{E} = g m_J \mu_B \mathbf{B}$	$\mathbf{E} = \gamma m_I \mu_N \mathbf{B}$
$\left. \begin{aligned} \Delta E &= g \mu_B B \\ h\nu &= g \mu_B B \end{aligned} \right\}$ $\Delta J = 1$	$\left. \begin{aligned} \Delta E &= \gamma \mu_N B \\ h\nu &= \gamma \mu_N B \end{aligned} \right\}$ $\Delta I = 1$

Elektron ma moment magnetyczny, bowiem ma spin o wartości $s=1/2$. Magnetyczna liczba kwantowa m_j przyjmuje wartości $m_s=+1/2$ i $m_s=-1/2$ (bo $J=S$). W obecności pola magnetycznego $B=B_0$ moment magnetyczny ustawia się równoległe ($m_s=-1/2$) lub antyrównoległe ($m_s=+1/2$) do pola magnetycznego. Energia elektronu w polu magnetycznym przyjmuje więc też dwie różne wartości w porównaniu z energią gdy $B=0$. Rozszczepienie poziomów energetycznych nosi nazwę efekty Zeemana. Równoległe ustawienie spinu i B ma niższą energię niż ustawienie antyrównoległe.

Różnica energii wynosi

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0$$

gdzie g_e nosi nazwę stałej g (lub stałej Landé'go lub współczynnika magnetogirycznego)



Jaka jest energia fotonów wzbudzających w EPR i NMR?

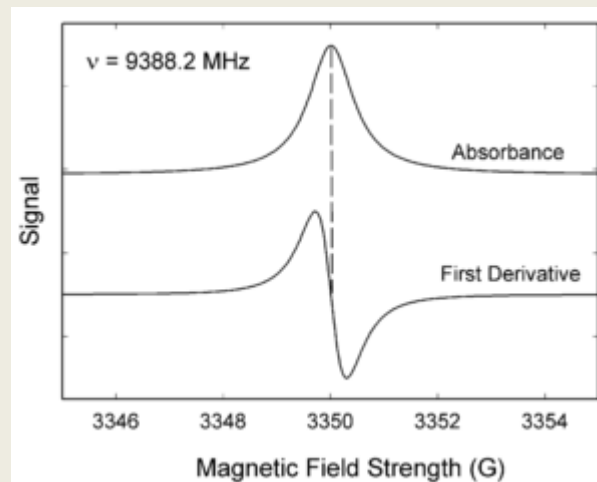
Niesparowany elektron może przenosić się na poziom niższy lub wyższy poprzez absorpcję lub emisję promieniowania elektromagnetycznego o energii $\varepsilon = h\nu$, gdy spełniony jest warunek

$$\varepsilon = \Delta E$$

Podstawiając $\varepsilon = h\nu$ oraz $\Delta E = g_e\mu_B B_0$ otrzymujemy

$$h\nu = g_e\mu_B B_0$$

Warunek ten określa jakiego promieniowania powinniśmy użyć, aby spełniony został warunek rezonansu $h\nu = g_e\mu_B B_0$. Jak widać, można użyć bardzo wielu kombinacji częstości i pola magnetycznego, ale zazwyczaj w eksperymentach EPR wykorzystuje się mikrofalę z zakresu 9000–10000 MHz (9–10 GHz) i pola magnetycznego 3500 G (0.35 T)



Rozkład Boltzmana opisuje sposób obsadzania stanów energetycznych przez atomy, cząsteczki i inne indywidua chemiczne w stanie równowagi termicznej.
Jeśli chcesz wiedzieć więcej kliknij tutaj

[ROZKŁAD
BOLTZMANA – WYKŁAD 6](#)

ROZKŁAD BOLTZMANA

EPR

$$\frac{n_W}{n_n} = e^{-\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} = e^{-\left(\frac{g\mu_B B}{kT}\right)}$$

NMR

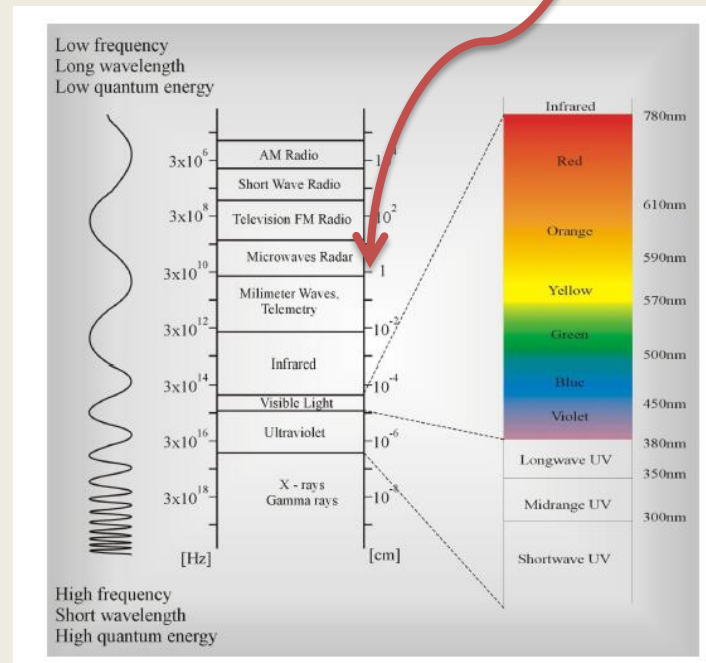
$$\frac{n_W}{n_n} = e^{-\left(\frac{\gamma\mu_N B}{kT}\right)}$$

n_W - liczba cząsteczek na poziomie wyższym

n_n - liczba cząsteczek na poziomie niższym

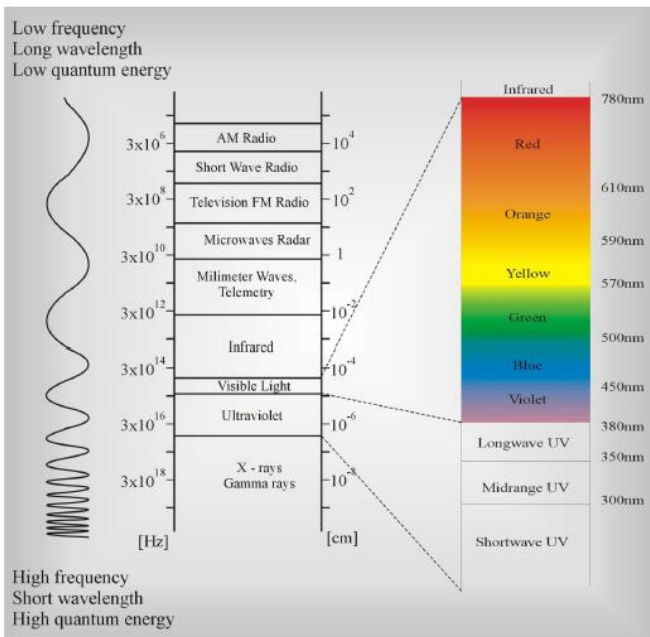
ZADANIE 1A-1

SPEKTROSKOPIA ROTACYJNA



TELEFONY KOMÓRKOWE

Nasze telefony komórkowe pracują na częstotliwości 900 oraz 1800 MHz (megaherc = 1 000 000 herców). Długość fali emitowanego przez nie promieniowania przypada na mikrofałe. Zatem dlaczego nasz mózg w trakcie rozmowy nie gotuje się, skoro w mikrofalówkach, które używają tego samego rodzaju fal, możemy podgrzewać jedzenie? Odpowiedź jest prosta. Różnica między tymi urządzeniami jest taka, że emitują one promieniowanie o różnej mocy¹. Moc telefonów komórkowych jest rzędu ułamka wata, z kolei mikrofalówek 1 kW (kilowat = 1000 wat). Dlatego promieniowanie wyemitowane przez nasze telefony komórkowe, ze względu na małą energię jaką niesie, nie jest w stanie znacząco podgrzać naszej głowy.

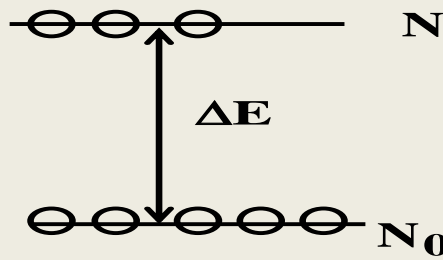


Autor opracowania: Łukasz Koszuk. Wszelkie uwagi i pytania proszę kierować na adres: luk.kosz@gmail.com
Wykonano na zlecenie **Działu Szkolenia i Doradztwa Instytutu Problemów Jądrowych im. Andrzeja Sołtana**
<http://www.ipj.gov.pl> ■ e-mail: dsid@ipj.gov.pl

**Rozkład energii w stanie równowagi:
ROZKŁAD BOLTZMANA !!!!!**

$$P(E) \propto e^{-E/kT}$$

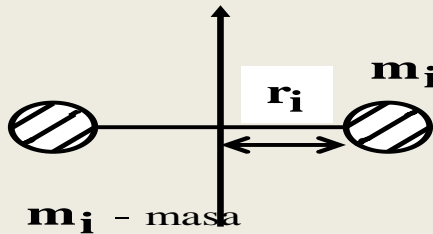
$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\Delta E/kT}$$



N
N₀

WIDMO ROTACYJNE

! Przypomnijmy: dla sztywnego rotatora makroskopowego energia kinetyczna ruchu obrotowego wyraża się wzorem



$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum m_i r_i^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

gdzie

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

nosi nazwę **momentu bezwładności**

Energia kinetyczna makroskopowego rotatora może zmieniać się w sposób ciągły, czyli jest nieskwantowana.

Natomiast energia rotacyjna molekuł jest skwantowana, (bo moment pędu jest skwantowany):

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{(I\omega)^2}{I}$$

gdzie $I\omega$ = moment pędu

Można pokazać z równania Schrödingera, że:

$$I\omega = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

czyli

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{(I\omega)^2}{I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

gdzie J – jest kwantową liczbą rotacji

$$J = 0, 1, 2, \dots, n$$

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \text{ gdzie } B \text{ jest stałą rotacyjną}$$

Gdy

$J = 0$	$E_0 = 0$	}	$\Delta E_{01} = 2B$
$J = 1$	$E_1 = 2B$		
$J = 2$	$E_2 = 6B$		$\Delta E_{12} = 4B$
$J = 3$	$E_3 = 12B$		

Rozkład Boltzmana w spektroskopii rotacyjnej

$$\frac{n_J}{n_0} = \overbrace{(2J+1)}^? e^{-BJ(J+1)/kT}$$

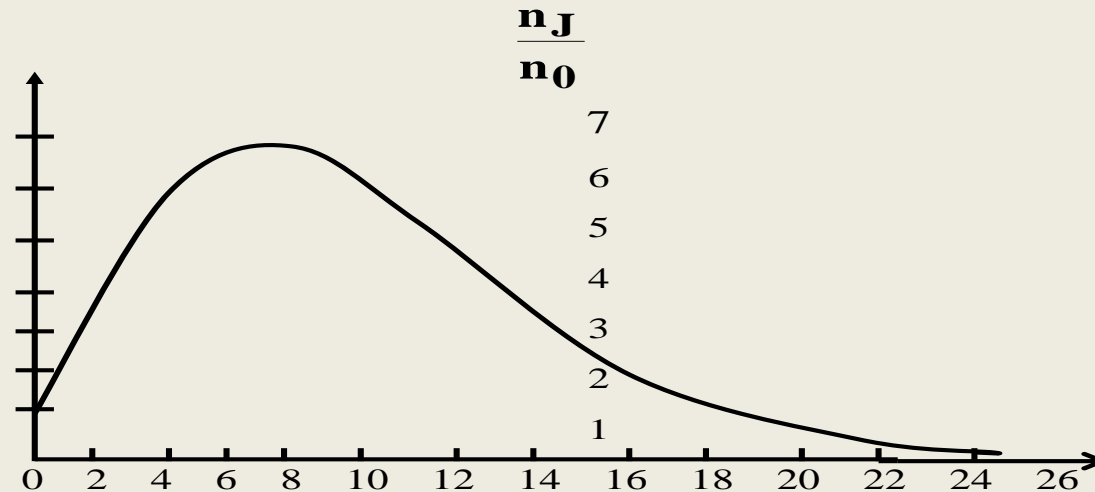
bo $\Delta E = E_J - E_0 = BJ(J+1) - 0 = BJ(J+1)$

bowiem $E_0 = 0$ dla $J = 0$

Dlaczego przed wykładnikiem jest: $2J+1$?

Bo każdy poziom energetyczny jest charakteryzowany przez moment pędu J , który jest $(2J+1)$ razy zdegenerowany.

(Pamiętamy? Podobna sytuacja mamy dla elektronu w atomie wodoru: liczbie orbitalnej l odpowiada $(2l+1)$ wartości magnetycznej liczby kwantowej $m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$)



kwantowa liczba rotacji J
 Rozkład obsadzeń poziomów rotacyjnych molekuł
 w temperaturze pokojowej

Reguły wyboru dla widma rotacyjnego

1) $\Delta E = h\nu$ (foton, który ma być pochłonięty przez molekułę musi pasować do różnicy poziomów energetycznych)

2) $\int \Psi_n \mu \Psi_m d\tau \neq 0$ dla przejścia $\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}$

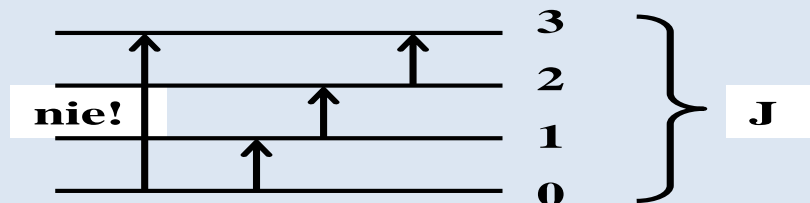
μ - trwały moment dipolowy cząsteczki

Ψ_n, Ψ_m - funkcja falowa opisująca rotator w stanie energetycznym \mathbf{n} i \mathbf{m}

Oznacza to, że aby obserwować absorpcyjne widmo rotacyjne, molekuły muszą być obdarzone trwałym momentem dipolowym.

3) $\Delta J = +1$ (molekuła może przenieść się w jednym akcie absorpcji tylko na poziom sąsiedni)

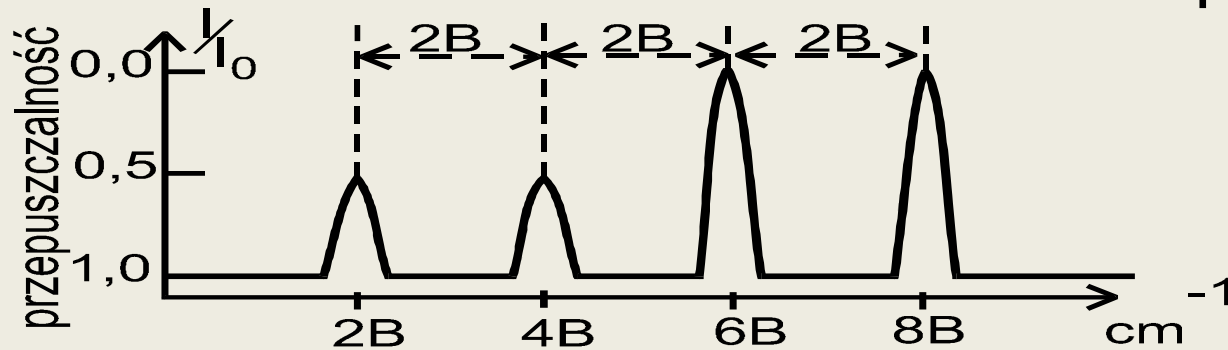
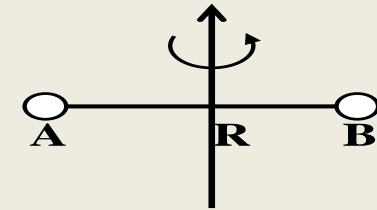
$\Delta J = 2, 3$ są zabronione ! ! ! !



Badanie struktury molekuł na podstawie widma rotacyjnego

Schemat przejść absorpcyjnych i wygląd widma rotacyjnego:

a) molekuła dwuatomowa



Znając **B** z eksperymentu (odległości między pikami w widmie) można obliczyć moment bezwładności, a stąd odległość **R** między atomami **A** i **B**

$$\mathbf{B} \Rightarrow \mathbf{B} = \frac{\mathbf{h}}{8\pi^2 \mathbf{c} \mathbf{I}} \Rightarrow \mathbf{I} \Rightarrow \mathbf{R}$$

gdzie B wyrażone jest w jednostkach [cm⁻¹]

$$\mathbf{I} = m_{\text{red}} \cdot \mathbf{R}^2$$

$$m_{\text{red}} = \frac{m_{\mathbf{A}} \cdot m_{\mathbf{B}}}{m_{\mathbf{A}} + m_{\mathbf{B}}}$$

a) molekuła wieloatomowa liniowa

widma rotacyjne wyglądają podobnie (odległości są równe $2B$), stąd można wyznaczyć I .

Ale I wyraża się teraz trochę bardziej skomplikowanym wzorem:

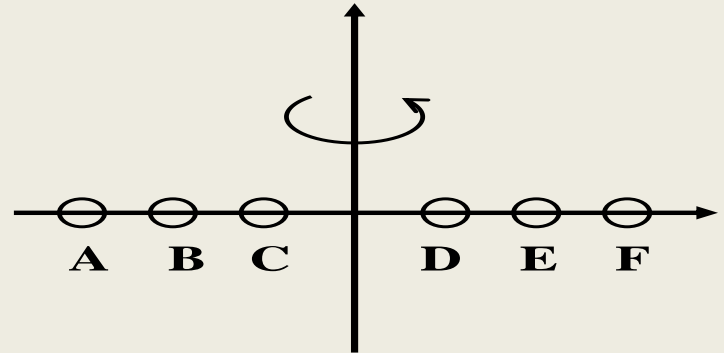
$$I = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j m_i m_j R_{ij} / \sum_i m_i$$

W molekułe n atomowej mamy $(n-1)$ zmiennych niezależnych R_{ij} (odległości międzyatomowych). Aby je wyznaczyć trzeba $(n-1)$ równań. Dane te uzyskujemy stosując podstawienia izotopowe. Trzeba jednak pamiętać, że wzór na energię rotacyjną:

$$E_{J+1} - E_J = 2B(J + 1)$$

nie jest całkowicie prawdziwy. W obliczeniach zakładamy bowiem model rotatora sztywnego. A przecież atomy drgają!!!

Czyli zmieniają się odległości między atomami. Poza tym, dla wyższych J (momentów pędów) obrót jest tak szybki, że zaczyna odgrywać rolę siła odśrodkowa.



Zmodyfikowany wzór, który uwzględnia:

- a) sprzężenia rotacji z wibracjami
 - b) siłę odśrodkową
- ma postać:

$$E_{J+1} - E_J = 2B_v(J+1) - 4D(J+1)^3$$

gdzie

poprawka na siłę odśrodkową

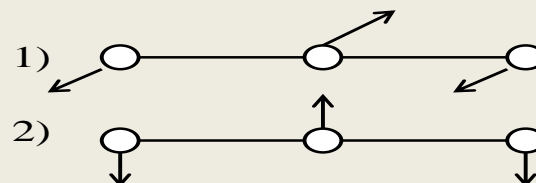
$$B_v = B - \sum_{i=1}^{3n-5} \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right)$$

poprawka na sprzężenie z wibracjami

α_i - współczynnik sprzężenia

v_i - oscylacyjna liczba kwantowa

d_i - stopień degeneracji oscylacji



c) molekuly wieloatomowe nieliniowe

c1) $I_A = I_B = I_C$ - bąk sferyczny

przypadek nieinteresujący dla spektroskopii rotacyjnej, bo $\mu = 0$

c2) $I_A \neq I_B = I_C$ - bąk symetryczny

ma dwie stałe rotacyjne

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 c I_A}; \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 c I_B}$$

Energia rotacyjna bąka symetrycznego wyraża się wzorem

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

$$K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$$

Reguły wyboru dla bąka symetrycznego

$$\Delta J = +1$$

$$\Delta K = 0$$

oznacza to, że:

$$\Delta E_{JK} = 2B(J+1) \quad (\text{tak samo jak dla cząsteczek liniowych})$$

Ale po uwzględnieniu poprawki na siłę odśrodkową wzór jest inny:

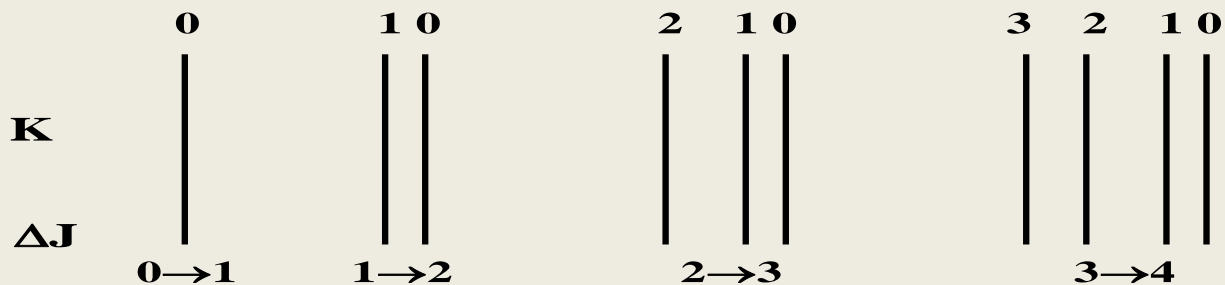
$$\Delta E_{JK} = 2(J+1)(B - D_{JK}K^2) - 4D_J(J+1)^3$$

dla $K = 0$ wzór przyjmuje postać taką samą jak dla cząsteczek liniowych

$$\Delta E_{JK} = 2(J+1)B - 4D(J+1)^3$$

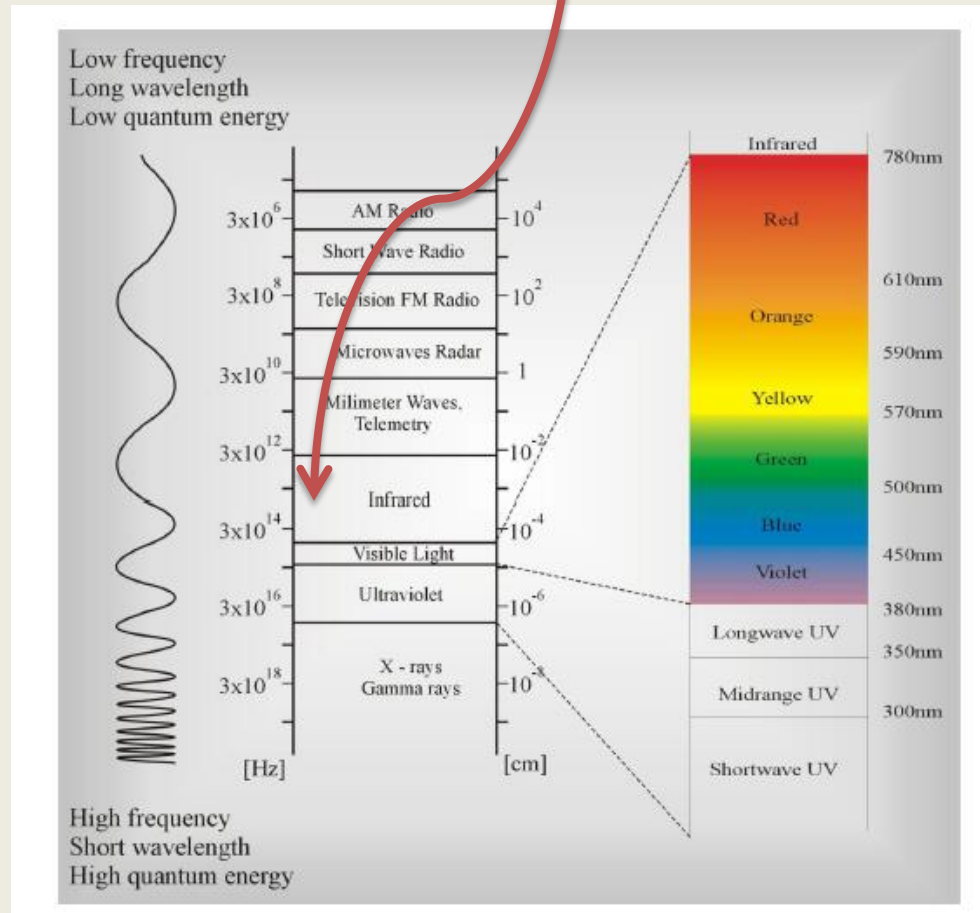
dla przejść $0 \rightarrow 1$

ale dla wyższych poziomów rotacyjnych $J > 0$, K może przyjmować wartości $0, \pm 1, \dots, \pm J$, co oznacza, że każde pasmo przejścia $J \rightarrow J+1$ rozszczepia się na $J+1$ składowych.



ZADANIE 1A-2

Spektroskopia IR



Termin „Spektroskopia IR” obejmuje zakres promieniowania elektromagnetycznego z zakresu 0.78 -1000 μm . Rozróżniamy bliską IR, średnią i daleką IR. Najbardziej użyteczny jest region 4000-500 cm^{-1} . Spektroskopia IR dostarcza informacji o drganiach cząsteczek

Region	Wavelength range (μm)	Wavenumber range (cm^{-1})
Near	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Middle	2.5 - 50	4000 - 200
Far	50 -1000	200 - 10

POMOC

<http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/detail.cda?id=18427&type=EducationFeature&chId=2&page=1>

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

Model oscylatora harmonicznego

- Drgania cząsteczek można opisywać za pomocą modeli mechanicznych posługując się prawami mechaniki klasycznej.
- Najczęściej wyobrażamy sobie drgania cząsteczek za pomocą oscylatora harmonicznego, gdzie dwie masy m_1 i m_2 połączone są sprężyną, o sprężystości charakteryzowanej przez stałą siłową f [N/m]
- Oscylator harmoniczny to taki oscylator który spełnia prawo Hooke'a
- $$F = -fq$$
- które mówi, że siła F jaka potrzebna jest do rozciągnięcia sprężyny jest proporcjonalna do wychylenia q i skierowana przeciwnie do wychylenia



Policzmy, jaka jest częstość oscylatora harmonicznego

$$\mathbf{F} = -\mathbf{f}q$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_e$$

\mathbf{f} – stała siłowa

\mathbf{r} – odległość między atomami

\mathbf{r}_e - odległość równowagowa

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

Q – amplituda

ν - częstość drgań [Hz] = $\left[\frac{1}{s} \right]$

Energia potencjalna oscylatora:
praca wykonana nad układem

$$dU = (-F)dq$$

$$dU = fq dq$$

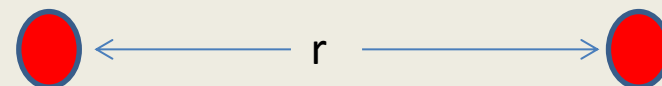
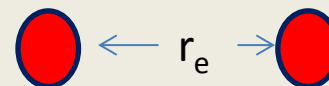
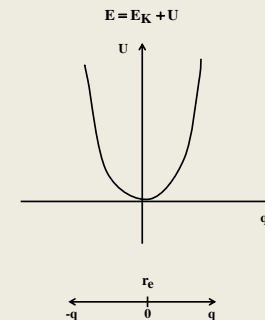
$$\frac{dU}{dq} = fq$$

$$\frac{d^2U}{dq^2} = f$$

a) oscylator klasyczny

$$U = \frac{fq^2}{2} \quad E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{mq^2}{2}$$

energia całkowita:



$$U = \int (-F) dq = \int f q dq = \frac{1}{2} f q^2$$

$$U = \frac{1}{2} f q^2$$

$$\begin{array}{c} \mathbf{m} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{F} \\ \swarrow \\ \mathbf{m} \cdot \frac{d^2 \mathbf{q}}{dt^2} = -f \mathbf{q} \end{array}$$

podstawiając

$$\mathbf{q} = \mathbf{Q} \cos 2\pi \nu t$$

otrzymujemy

$$\mathbf{m}(2\pi \nu)^2 = \mathbf{f} \Rightarrow$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mathbf{f}}{\mathbf{m}}}$$

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

Otrzymaliśmy, że częstość oscylatora harmonicznego zależy od stałej siłowej f oraz od masy

- zredukowanej m oscylatora, gdzie $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

a) oscylator kwantowy

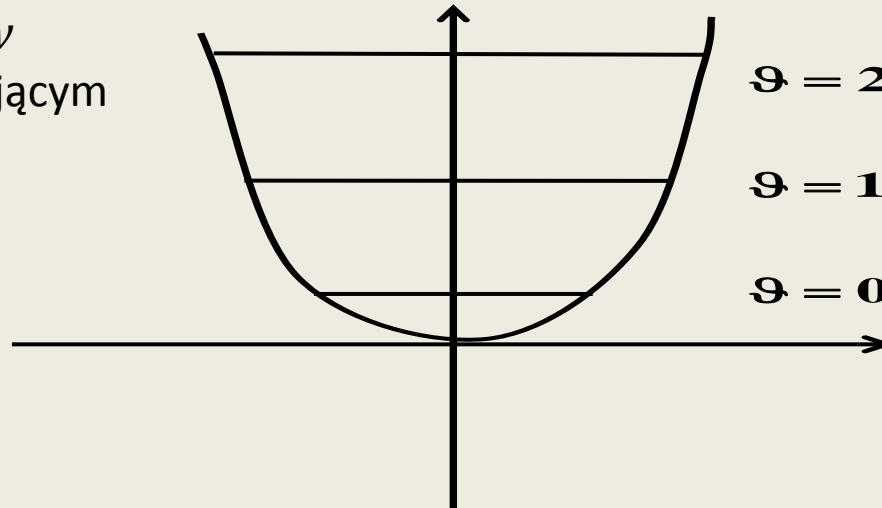
dla oscylatora kwantowego należy rozwiązać równanie Schrödingera

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

W przypadku stosowania metod kwantowo-mechanicznych energia drgań oscylatora harmonicznego w stanie opisanym kwantową liczbą oscylacyjną ν wyraża się następującym wzorem

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

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



[POMOC – CHEMIA](#)
[KWANTOWA-WYKŁAD](#)
112

$$E_2 = \frac{5}{2} h\nu$$
$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu$$
$$E_0 = \frac{h\nu}{2}$$

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

Model oscylatora harmonicznego, którego krzywa energii jest parabolą nie opisuje prawidłowo energii cząsteczki dla wszystkich odległości międzyjądrowych, ponieważ nie pozwala on na dysocjację wiązania. W rzeczywistych sytuacjach molekularne oscylatory są anharmoniczne. Energia przejść zmniejsza się wraz ze wzrostem kwantowej liczby oscylacyjnej, aż do momentu dysocjacji molekuł.

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

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

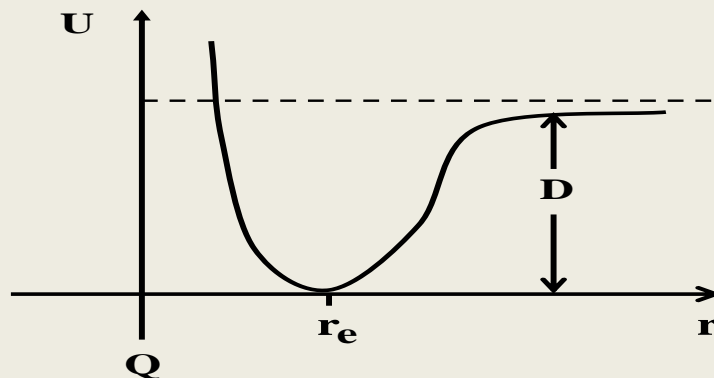
$$E = h\nu\left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) - h\nu x\left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)^2$$

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

gdzie x jest tzw stałą anharmoniczności.



Krzywą energii oscylatora anharmonicznego aproksymuje się funkcją Morse'a przedstawioną poniżej:



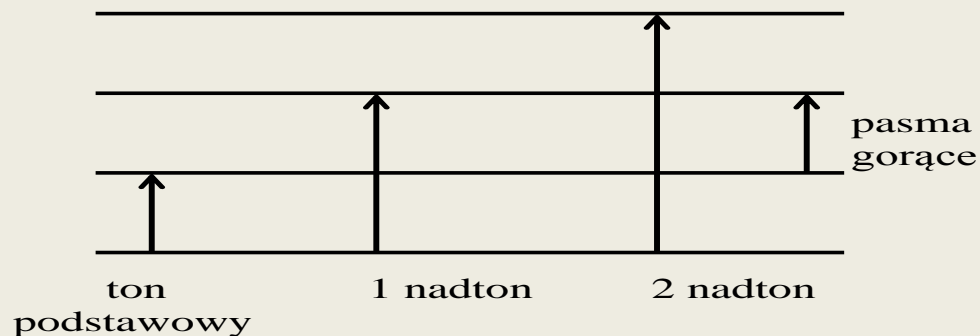
$$U(q) = D(1 - e^{-\beta q})^2$$

$$\Delta \mathfrak{Q} = \pm 1$$

dla oscylatora
harmonicznego

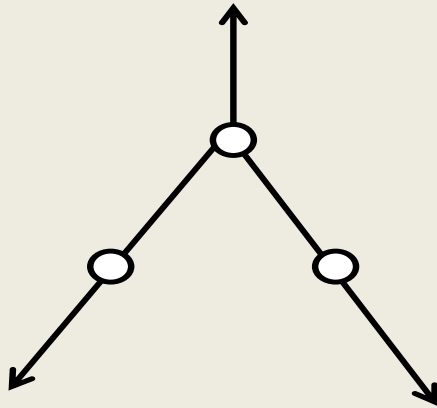
$$\Delta \mathfrak{Q} = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

dla oscylatora
anharmonicznego



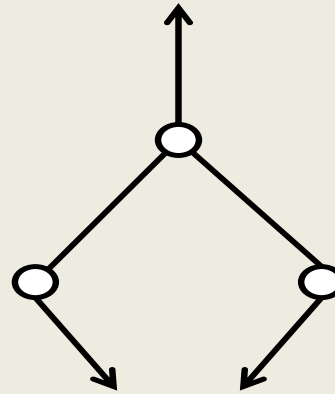
Typy drgań

3N-6



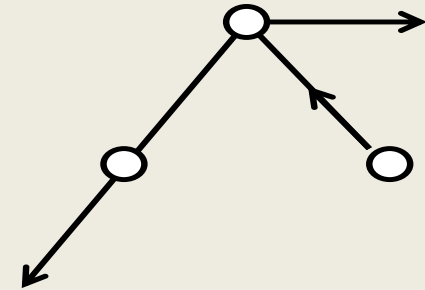
v_1

drżanie
symetryczne



v_2

drżanie
zginające



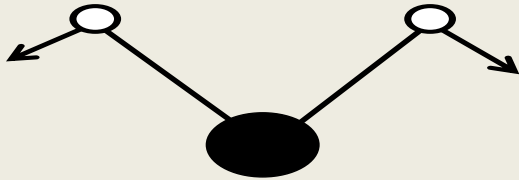
v_3

drżanie
rozciągające
asymetryczne

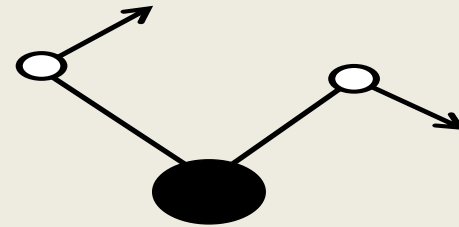
- 1) a) symetryczne
b) asymetryczne
- 2) a) zginające
b) rozciągające
- 3) a) drżania w płaszczyźnie
b) drżanie poza płaszczyzną

XYZ

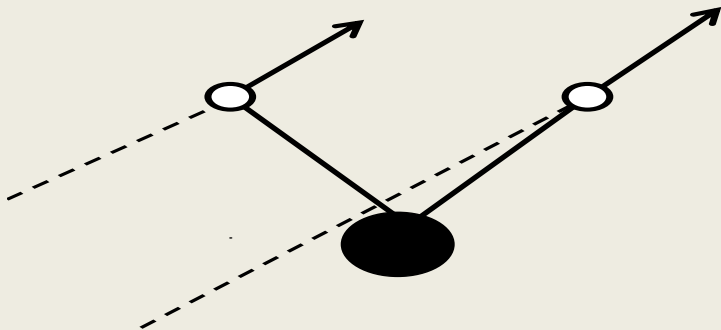
X – atom ciężki



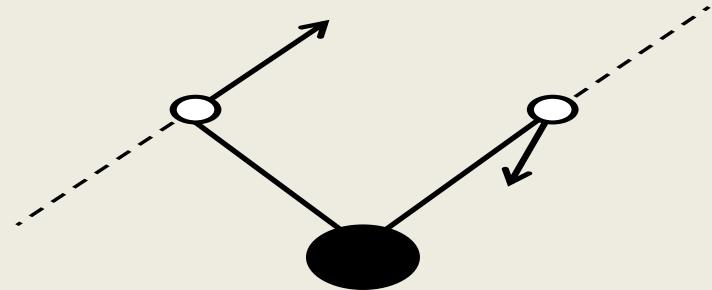
drżanie
nożycowe
(scissoring)



drżanie
wahadłowe
(rocking)



drżanie
wachlarzowe
(wagging)



drżanie
skręcające
(twisting)

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

$$l \rightarrow m$$

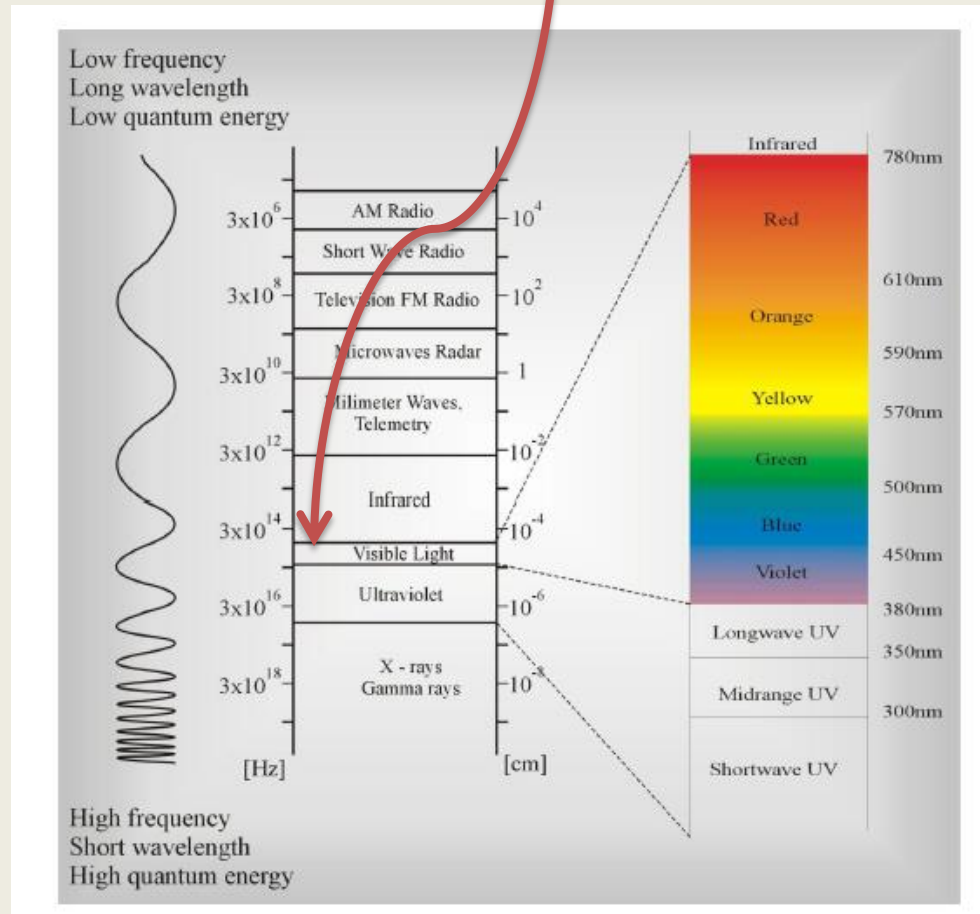
$$\mu_{lm} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_l \mu \Psi_m dq = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_l \frac{\partial\mu}{\partial q} \Psi_m dq \neq 0$$

gdzie

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

ZADANIE 1A-3

Spektroskopia Ramana



Raman and Fraud

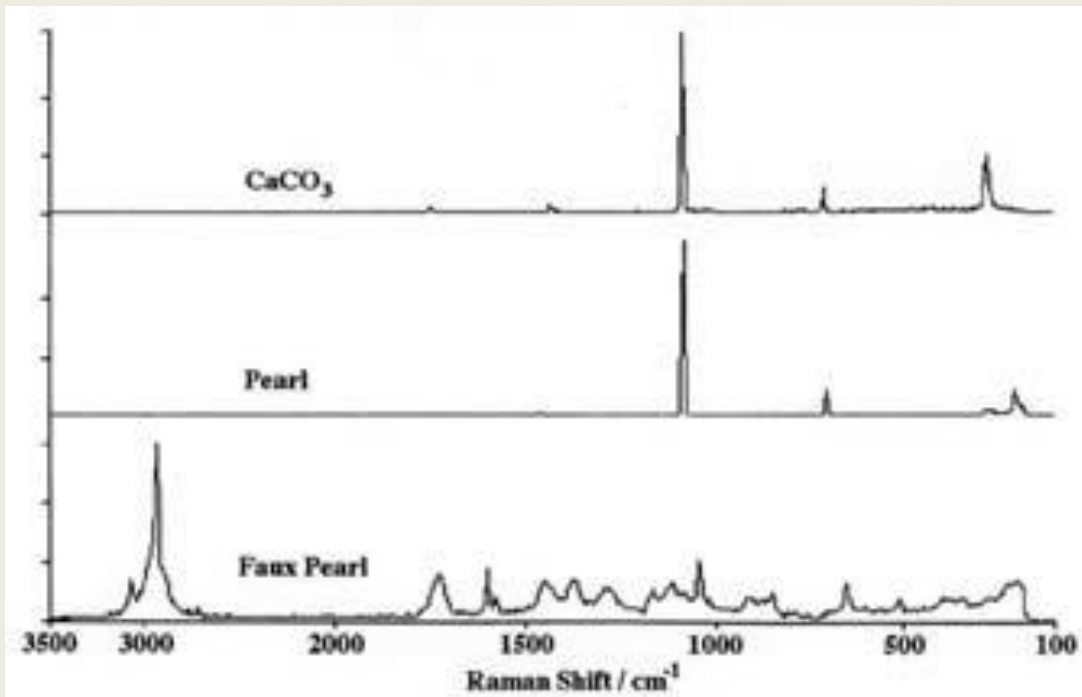


Figure 3 The Raman spectra of calcium carbonate (top), natural pearl (middle), and faux pearl (bottom). (Adapted with permission from Ref. 9.)

Ivory or Plastic?

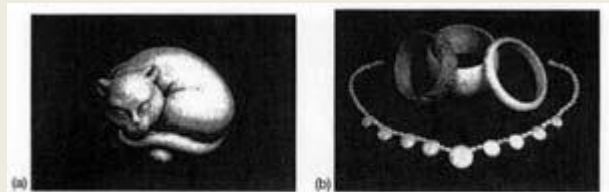


Figure 14 Specimen of (a) carved cat and (b) bangles, believed to be of ivory; 16th to 19th centuries.

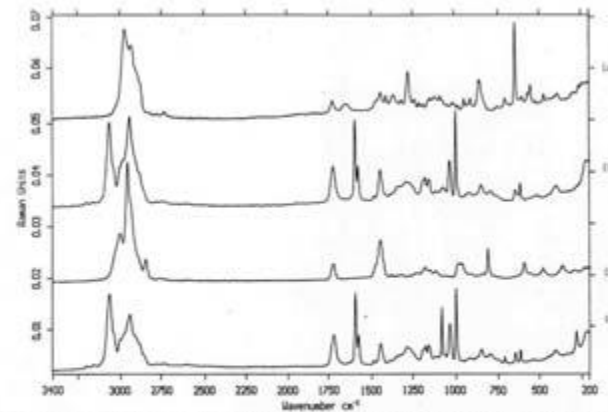
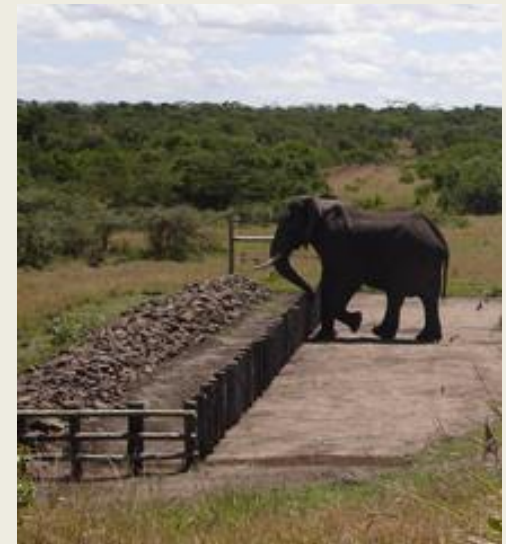
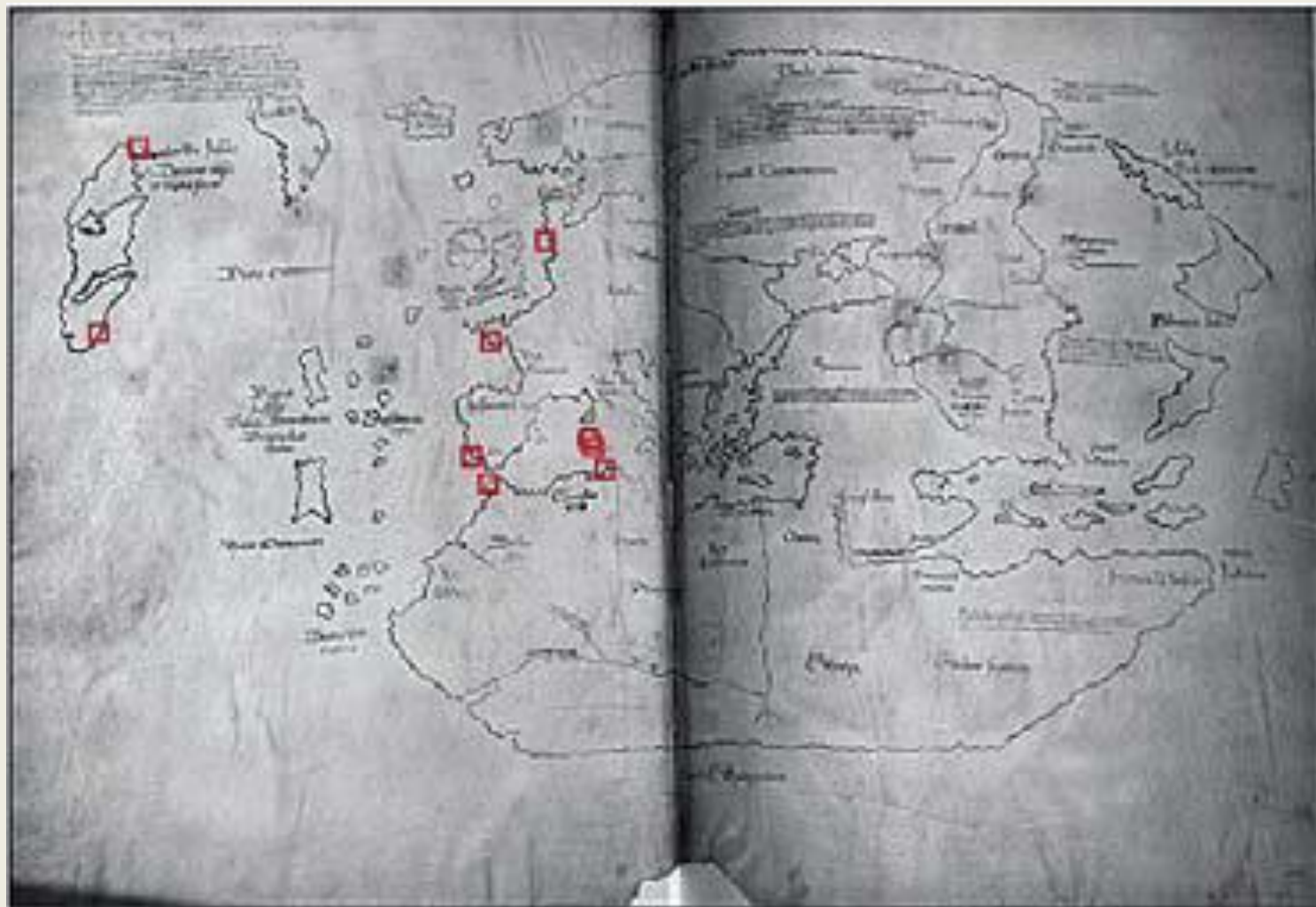


Figure 15 FT-Raman spectra of fake ivory specimens: (a) carved Victorian bangle, (b) large bangle, (c) small bangle, (d) cat. The absence of the characteristic proteinaceous features in true ivory near 1650 and 1450 cm^{-1} and the strong phosphate mode near 960 cm^{-1} should be noted. Also, the presence of the aromatic ring bands at 3060 , 1600 , and 1000 cm^{-1} in (b) and (d) indicate a polystyrene resin content, whereas the carbonyl stretching band at 1725 cm^{-1} in all fake specimens indicates the presence of poly(methyl methacrylate). In the cat specimen, the band at 1086 cm^{-1} uniquely identifies a calcite additive in the specimens of imitation ivory studied. (Reproduced with permission from HGM Edwards, DW Furewell, Ivory and simulated ivory artefacts: Fourier transform Raman diagnostic study. Spectrochimica Acta, Part A, 51 (2073–2081). © 1995, Elsevier Science, B.V.)



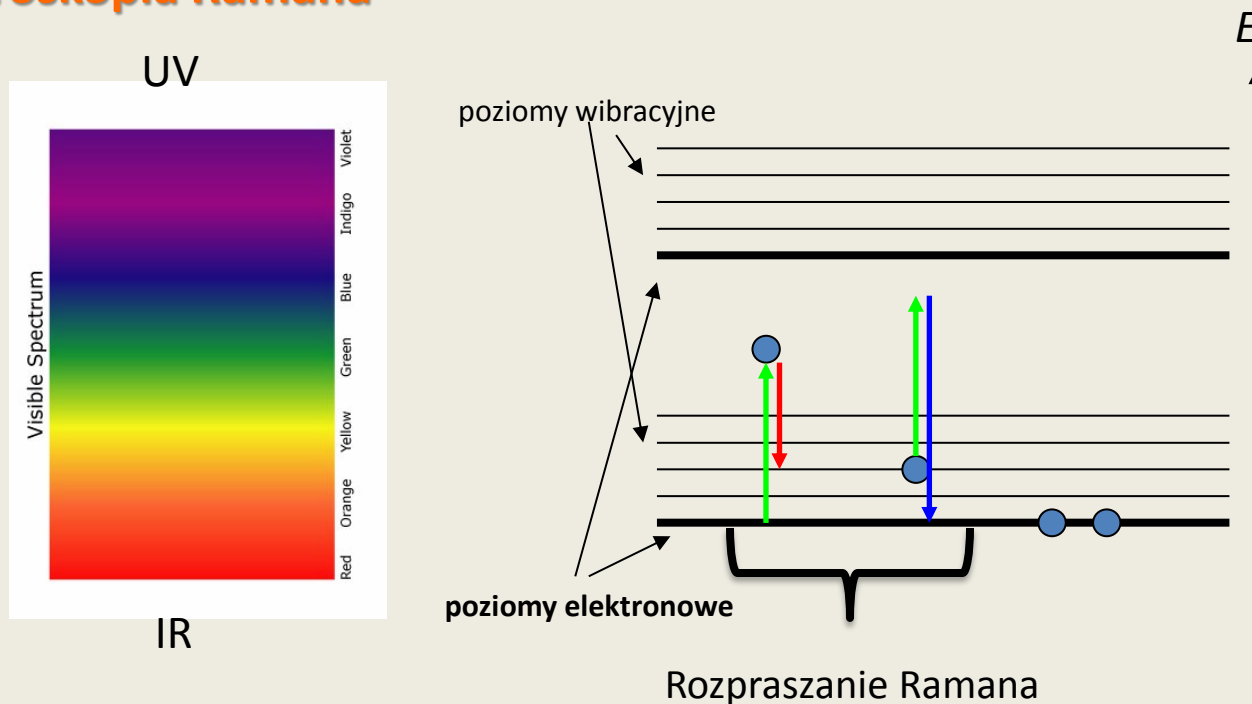
Lewis, I. R.; Edwards, H. G. M., *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, Marcel Dekker, New York

The Vinland Map: Genuine or Forged?



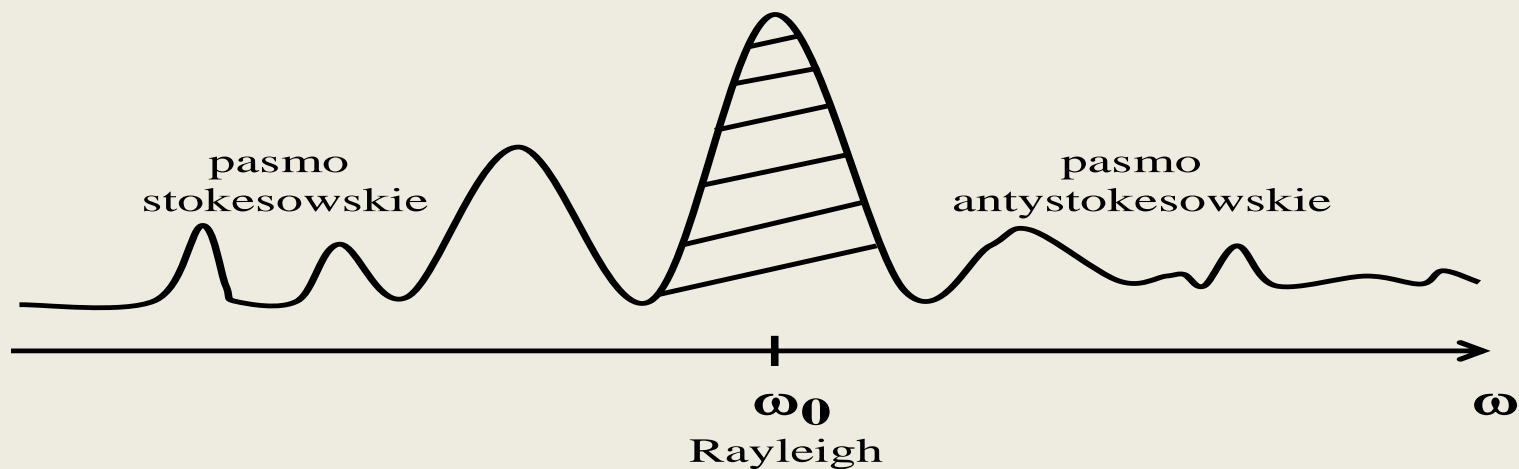
Brown, K. L.; Clark, J. H. R., *Anal. Chem.* **2002**, 74,3658.

Spektroskopia Ramana



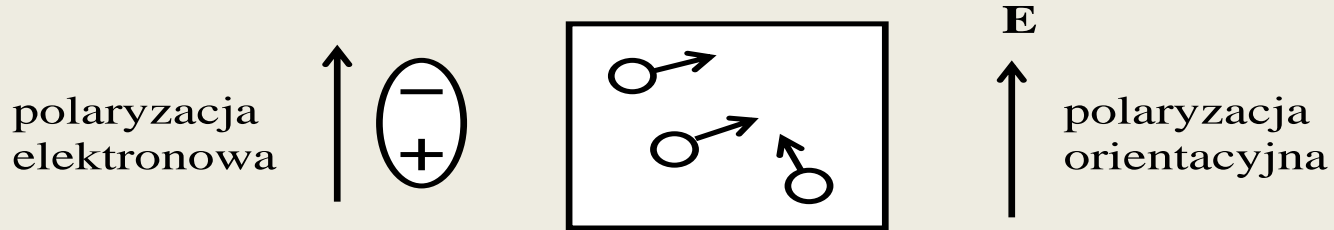
W 1923 roku Smekal zwrócił uwagę, że w promieniowaniu rozproszonym powinny się pojawiać obok fotonów $h\nu_0$ fotony o częstościach różnych od częstości promieniowania padającego. Kramers i Heisenberg opracowali w roku 1925 kwantowomechaniczną teorię rozpraszania, która przewidywała, że wśród rozproszonych fotonów znajdą się nie tylko fotony $h\nu_0$ lecz także fotony o częstościach $\nu_0 \pm \nu_{osc, rot}$.

W 1927 r. Dirac opracował najbardziej konsekwentną kwantowomechaniczną teorię rozpraszania. W roku 1928 fizyk hinduski Chandrasekhara Raman ogłosił w *Nature* doświadczalne odkrycie zjawiska rozpraszania.



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

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



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

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

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{ind}} = \left(\alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{q} + \dots \right) \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) =$$

$$= \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{q}_0 \cdot \cos(\omega_{\text{oscyl}} \cdot t) \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$$

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

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

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

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

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

$$\leftarrow \mathbf{0} = \mathbf{C} = \mathbf{0} \rightarrow \quad \nu_1$$

$$\begin{array}{c} \nearrow \\ \mathbf{0} = \mathbf{C} = \mathbf{0} \\ \nwarrow \end{array} \quad \nu_2$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \mathbf{0} = \mathbf{C} = \mathbf{0} \\ \downarrow \end{array} \quad \nu_3$$

$$\mathbf{0} \rightarrow = \leftarrow \mathbf{C} = \mathbf{0} \rightarrow \quad \nu_4$$

IR

Raman

ν_1 - nieaktywne

ν_1 - aktywne

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{q}} = \mathbf{0} \right)$$

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

ν_2

ν_2

ν_3

ν_3

aktywne

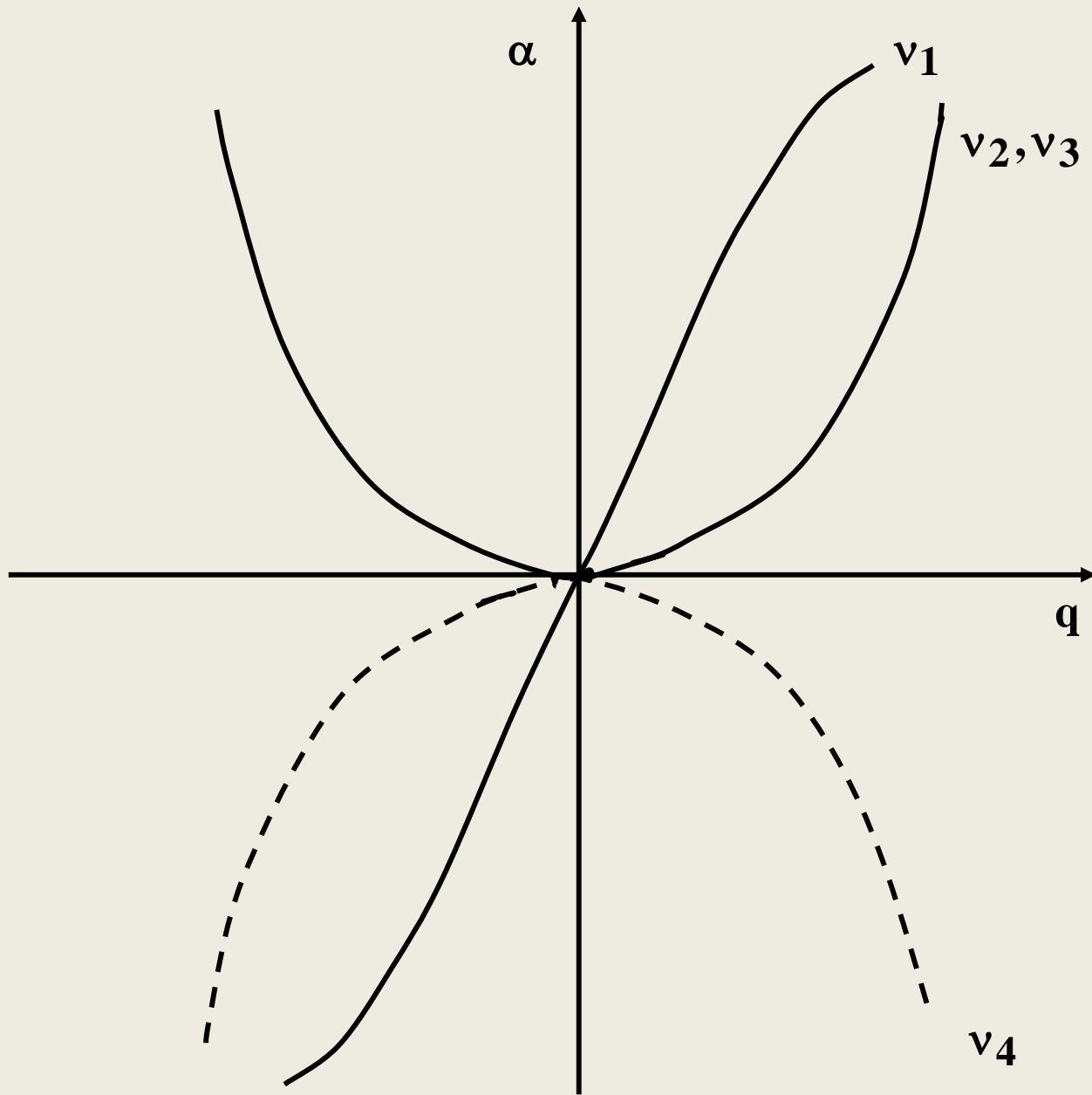
nieaktywne

ν_4

ν_4

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{q}} \neq \mathbf{0} \right)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{q}} = \mathbf{0} \right)$$



1) Zasada wzajemnego wykluczania (zakaz alternatywny)

Jeżeli cząsteczka ma środek inwersji to drgania aktywne w podczerwieni są zabronione w widmie Ramana i odwrotnie.

2) Spektroskopowe kryterium polarności wiązania

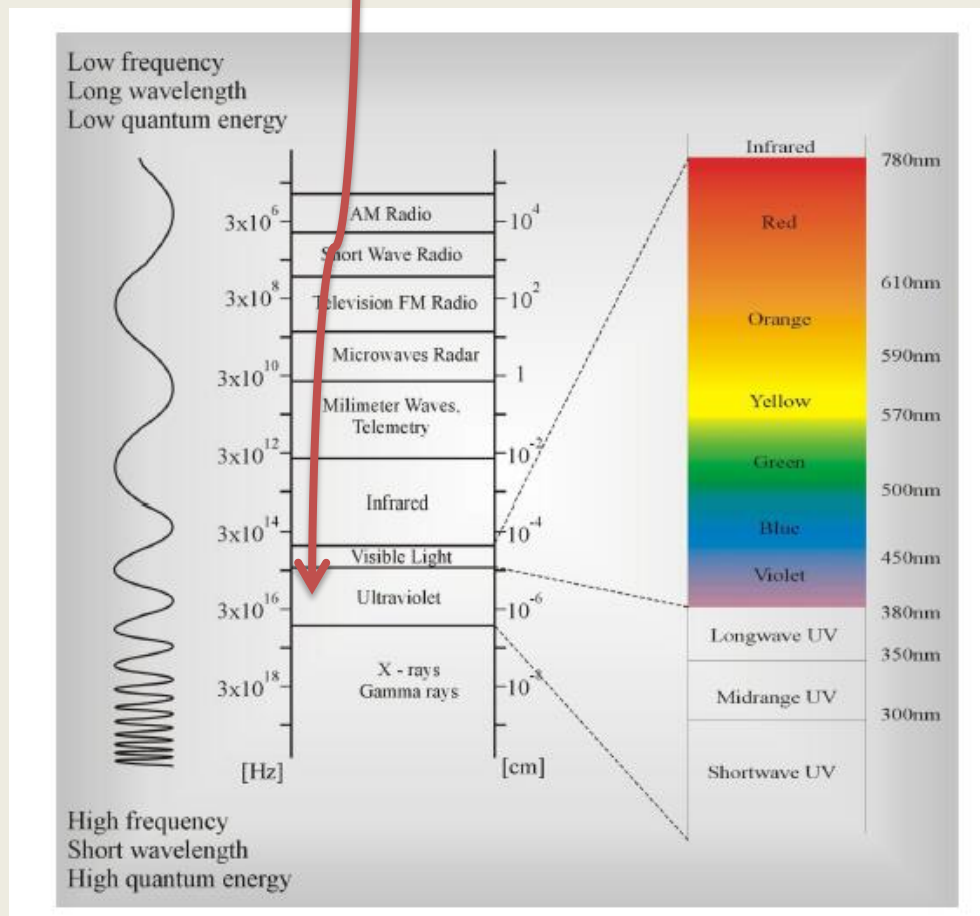
Jeżeli intensywność pasma w podczerwieni rośnie a w widmie Ramana maleje, to oznacza to, że wiązanie chemiczne staje się bardziej spolaryzowane (jonowe).

Odwrotnie, gdy rośnie intensywność pasma Ramana oznacza to wzrost kowalencyjności.

ZADANIE 1A- 4

SPEKTROSKOPIA VIS-UV

Spektroskopia elektronowa



Poziomy energetyczne

n, l, m, s

$$|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$l \leq n-1$$

$$\mu_e^{\text{orb}} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$$

magneton Bohra



$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

Rzut momentu orbitalnego $|\vec{l}|$ na kierunek pola elektrycznego lub magnetycznego wynosi $m\hbar$

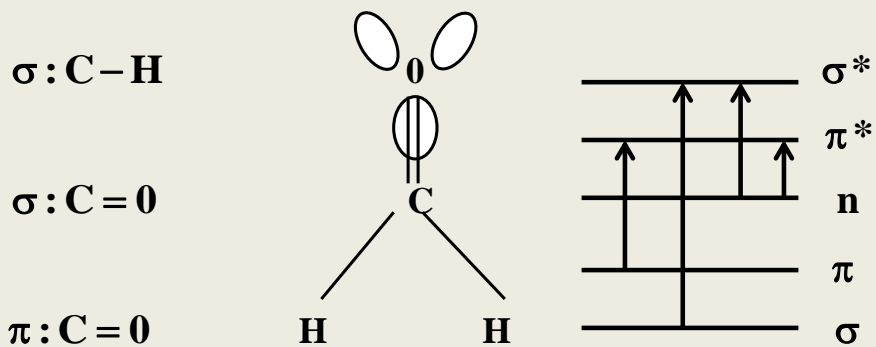
$$L = \sum \vec{l}_i \quad S = \sum s_i$$

$$2S + 1 \quad \text{multipletowość}$$

$$S = 0 \quad \uparrow\downarrow \quad \Rightarrow \quad \text{1-singlet}$$

$$S = \frac{1}{2} \quad \uparrow \quad \Rightarrow \quad \text{2-dublet}$$

$$S = 1 \quad \uparrow\uparrow \quad \Rightarrow \quad \text{3-tryplet}$$



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ próżniowy nadfiolet (120 nm)

$n \rightarrow \sigma^*$
 $\pi \rightarrow \pi^*$

} średni nadfiolet

$n \rightarrow \pi^*$ bliski nadfiolet

Reguły wyboru spektroskopii elektronowej

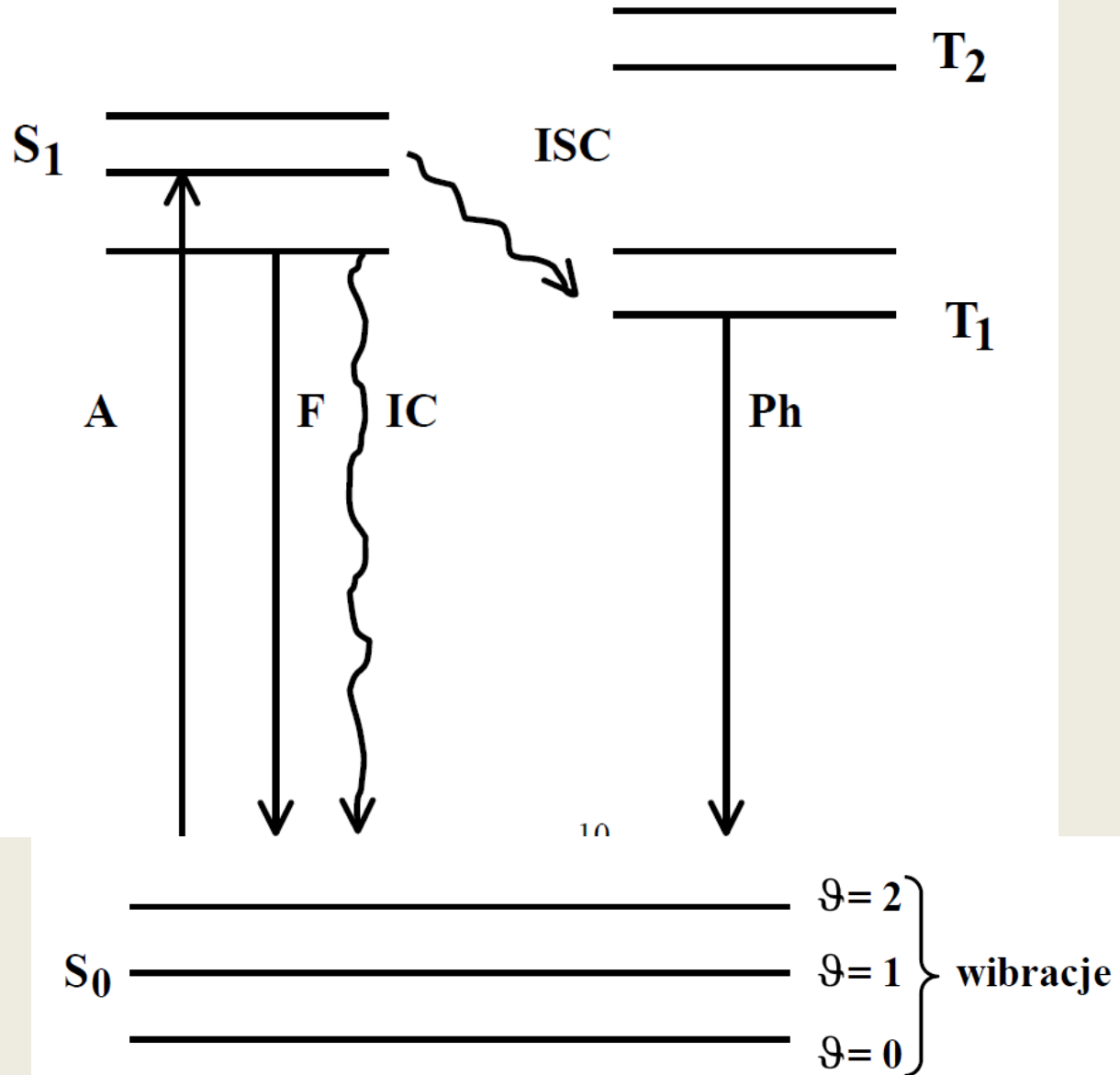
$$\Delta E = h\nu$$

$$\int \Psi_n^* \mu \Psi_k d\tau = \mu_{nk} \neq 0$$

μ_{nk} (dipolowy moment przejścia $n \rightarrow k$)

$$\Delta S = 0$$

Schemat Jabłońskiego



TEST KOŃCOWY 1A