

# 11A Podstawy spektroskopii molekularnej

## ► Dlaczego należy się zapoznać z tym materiałem?

Aby móc interpretować dane uzyskane różnorodnymi metodami spektroskopii molekularnej, musisz zrozumieć eksperymentalne i teoretyczne podstawy, wspólne dla wszystkich tych metod.

## ► Jaka jest myśl przewodnia?

Przejście z poziomu o niższej energii do poziomu o energii wyższej może zostać wymuszone absorpcją promieniowania elektromagnetycznego; przejście z poziomu o wyższej energii do poziomu o energii niższej, któremu towarzyszy emisja fotonu, może być spontaniczne bądź może zostać wymuszone działaniem promieniowania.

## ► Co już należy wiedzieć?

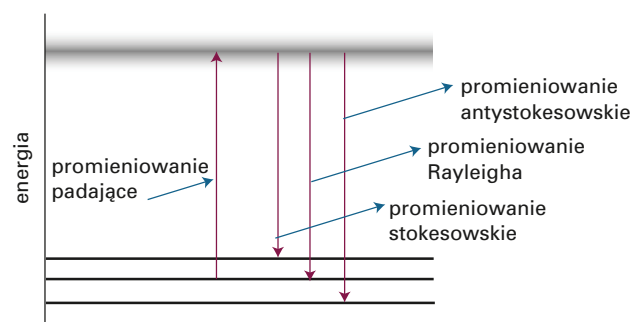
Musisz mieć świadomość kwantowania energii cząstek (podrozdziały 7E i 7F) oraz znać pojęcie spektroskopowych reguł wyboru (podrozdział 8C).

W **spektroskopii emisyjnej** rejestruje się i analizuje promieniowanie emitowane przez cząsteczkę podczas jej przejścia ze stanu o wyższej energii do stanu o energii niższej. W **spektroskopii absorpcyjnej** rejestruje się efektywną absorpcję promieniowania przechodzącego przez próbkę jako funkcję jego częstości. Mówimy o absorpcji *efektywnej*, ponieważ promieniowanie padające na próbkę wymusza zarówno absorpcję jak i emisję, a więc rejestrowane przez detektor wypadkowe natężenie promieniowania odpowiada absorpcji efektywnej. W **spektroskopii ramanowskiej** analizuje się częstości obecne w promieniowaniu rozproszonym przez cząsteczkę, aby na tej podstawie określić zmiany stanu energetycznego cząsteczki, które towarzyszą rozproszeniu promieniowania. Omawiając metody spektroskopowe, musimy umieć wyrazić charakterystyczne cechy promieniowania za pomocą różnych wielkości, takich jak częstość,  $\nu$ , liczba falowa,  $\tilde{\nu} = \nu/c$ , lub długość fali,  $\lambda = c/\nu$ , przedstawione w *Niezbędniku chemika* 13 (podrozdział 7A).

Emisję, absorpcję lub rozproszenie promieniowania można rozpatrywać jako procesy przebiegające z udziałem

pojedynczych fotonów. Przejściu cząsteczki pomiędzy stanem o niższej energii,  $E_n$ , i stanem o energii wyższej,  $E_w$ , towarzyszy absorpcja bądź emisja fotonu o energii  $h\nu$  ( $\nu$  jest częstością promieniowania emitowanego lub absorbowanego), określonej przez warunek Bohra dla częstości,  $h\nu = E_w - E_n$  [równ. (7A.9), podrozdział 7A], w którym  $\nu$  jest częstością promieniowania emitowanego lub absorbowanego. Zarówno spektroskopia emisyjna jak i absorpcyjna dostarczają tych samych informacji o odstępach między poziomami energii elektronowej, oscylacyjnej bądź rotacyjnej i tylko względy praktyczne decydują o zastosowaniu tej czy innej techniki.

W spektroskopii ramanowskiej poddaje się próbkę działaniu promieniowania monochromatycznego (o pojedynczej częstości), którego wszystkie fotony mają taką samą energię. Podczas zderzenia fotonu z cząsteczką dochodzi najczęściej do rozproszenia elastycznego (z zachowaniem energii fotonu); proces ten nazywany jest **rozproszeniem Rayleigha**. Mniej więcej jeden na  $10^7$  fotonów w wiązce padającej ulega rozproszeniu nieelastycznemu (ze zmianą energii fotonu). Fotony, które przekazały część swojej energii cząsteczkom, tworzą pasmo **rozproszenia stokesowskiego**, którego częstości są niższe od częstości promieniowania padającego.



Rys. 11A.1 W spektroskopii ramanowskiej fotony padające na próbkę zostają rozproszone przez cząsteczki. Większość fotonów zostaje rozproszona elastycznie, dlatego ich energia nie ulega zmianie. Niektóre fotony przekazują część energii cząsteczce; tworzą one promieniowanie stokesowskie. Inne fotony zyskują dodatkową energię; tworzą one promieniowanie antystokesowskie. Zjawisko to można rozpatrywać jako wynik wzbudzenia cząsteczki do jednego ze stanów tworzących szerokie pasmo (oznaczone zacienionym paskiem), z następującym po nim przejściem do stanu końcowego. Wypadkowa różnica energii obydwu etapów jest pobierana od fotonu lub mu przekazywana

Fotony, które pobrały część energii od cząsteczek, tworzą pasmo **rozproszenia antystokesowskiego**, o częstościach wyższych od częstości promieniowania padającego (rys. 11A.1). Analizując częstości obecne w promieniowaniu rozproszonym, można uzyskać informację o poziomach energetycznych cząsteczek. Spektroskopię ramanowską wykorzystuje się do badania oscylacji oraz rotacji cząsteczek.

## 11A.1 Absorpcja i emisja promieniowania

Odstęp między dwoma poziomami energii rotacji (dla małych cząsteczek wynosi on  $\Delta E \approx 0,01$  zJ, co odpowiada ok.  $0,01$  kJ mol<sup>-1</sup>) jest mniejszy niż odstęp między poziomami oscylacyjnymi ( $\Delta E \approx 10$  zJ, co odpowiada  $10$  kJ mol<sup>-1</sup>), który z kolei jest mniejszy od odstępów między poziomami elektronowymi ( $\Delta E \approx 0,1$ – $1$  aJ, czyli  $10^2$ – $10^3$  kJ mol<sup>-1</sup>). Z warunku Bohra dla częstości,  $\nu = \Delta E/h$ , wynika, że przejścia rotacyjne, oscylacyjne i elektronowe zachodzą z udziałem fotonów o częstościach odpowiednio  $10^{10}$  Hz,  $10^{13}$  Hz oraz  $10^{14}$ – $10^{15}$  Hz. Oznacza to, że przejścia rotacyjne, oscylacyjne i elektronowe związane są z absorpcją lub emisją promieniowania z zakresu odpowiednio mikrofal, podczerwieni oraz promieniowania nadfioletowego lub widzialnego.

### (a) Samorzutne i wymuszone procesy promieniste

Albert Einstein zidentyfikował trzy procesy, związane z przejściami między stanami energetycznymi, prowadzące do absorpcji lub emisji promieniowania przez układ molekularny. W procesie **wymuszonej absorpcji** przejście od stanu o niższej energii do stanu o energii wyższej jest indukowane przez pole elektromagnetyczne oscylujące z częstością odpowiadającą różnicy energii poziomów:  $h\nu = E_w - E_n$ . Szybkość tego przejścia jest proporcjonalna do natężenia promieniowania padającego o danej częstości; im większe jest natężenie wiązki padającej, tym więcej fotonów uderza w cząsteczki próbki i tym większe jest prawdopodobieństwo absorpcji fotonu. Szybkość ta jest również proporcjonalna do liczby cząsteczek zajmujących stan o niższej energii,  $N_n$ , ponieważ im większe jest obsadzenie tego stanu, tym większe jest prawdopodobieństwo, że foton napotka taką cząsteczkę. Szybkość absorpcji wymuszonej,  $W_{w \leftarrow n}$ , jest równa

$$W_{w \leftarrow n} = B_{n,w} N_n \rho(\nu) \quad \text{szybkość absorpcji wymuszonej} \quad (11A.1a)$$

W tym równaniu  $\rho(\nu)$  jest widmową gęstością promieniowania, zdefiniowaną w ten sposób, że  $\rho(\nu)d\nu$  jest gęstością energii promieniowania w przedziale częstości od  $\nu$  do  $\nu + d\nu$ . Stała  $B_{n,w}$  jest **współczynnikiem Einsteina absorpcji wymuszonej**.

Einstein założył też, że cząsteczka znajdującą się w stanie o wyższej energii może pod wpływem padającego promieniowania przejść na poziom niższy, emitując foton o częstości  $\nu$ . Szybkość takiego procesu, nazwanego **emisją wymuszoną**, jest proporcjonalna do liczby cząsteczek w wyższym stanie energetycznym,  $N_w$ , oraz natężenia promieniowania o częstości odpowiadającej zachodzącemu przejściu. Analogicznie do równ. (11A.1a) Einstein zapisał więc

$$W'_{w \rightarrow n} = B_{n,w} N_w \rho(\nu) \quad \text{szybkość emisji wymuszonej} \quad (11A.1b)$$

W tym równaniu  $B_{n,w}$  jest **współczynnikiem Einsteina emisji wymuszonej**.

Einstein poszedł w swych rozważaniach dalej i założył, że cząsteczka może również utracić energię, ulegając **emisji spontanicznej**, polegającej na samorzutnym przejściu do niższego stanu energetycznego, niewymuszonym przez promieniowanie. Szybkość emisji spontanicznej jest równa

$$W''_{w \rightarrow n} = A_{n,w} N_w \quad \text{szybkość emisji spontanicznej} \quad (11A.1c)$$

gdzie  $A_{n,w}$  jest **współczynnikiem Einsteina emisji spontanicznej**. Gdy emisja wymuszona i spontaniczna zachodzą równocześnie, ich wypadkowa szybkość wynosi

$$W_{w \rightarrow n} = B_{n,w} N_w \rho(\nu) + A_{n,w} N_w \quad \text{wypadkowa szybkość emisji} \quad (11A.1d)$$

Kiedy cząsteczki pozostają w stanie równowagi z promieniowaniem, szybkości dane równ. (11A.1a) i (11A.1d) muszą być sobie równe i obsadzenie obydwu stanów osiąga wartości równowagowe,  $N_n^{\text{eq}}$  i  $N_w^{\text{eq}}$ :

$$B_{w,n} N_n^{\text{eq}} \rho(\nu) = B_{n,w} N_w^{\text{eq}} \rho(\nu) + A_{n,w} N_w^{\text{eq}} \quad (11A.2a)$$

oraz

$$\rho(\nu) = \frac{A_{n,w}/B_{w,n}}{N_n^{\text{eq}}/N_w^{\text{eq}} - B_{n,w}/B_{w,n}} \quad (11A.2b)$$

Stosunek obsadzeń poziomów w stanie równowagi musi być zgodny z rozkładem Boltzmann (opisanym w Prologu oraz w podrozdziale 13A):

$$\frac{N_w^{\text{eq}}}{N_n^{\text{eq}}} = e^{-(E_w - E_n)/(kT)} = e^{-h\nu/(kT)} \quad (11A.3)$$

W stanie równowagi zatem

$$\rho(\nu) = \frac{A_{n,w}/B_{w,n}}{e^{h\nu/(kT)} - B_{n,w}/B_{w,n}} \quad (11A.4)$$

Gęstość promieniowania w stanie równowagi z cząsteczkami próbki dana jest rozkładem Plancka, opisującym