

## WPROWADZENIE DO SPEKTROSKOPII MOLEKULARNEJ

## skrypt do wykładów

# Maria Bełtowska-Brzezinska

## Wydział Chemii UAM



## Poznań 2009

## Spis treści

1.	Charakterystyka promieniowania elektromagnetycznego	3
1.1.	Zakresy w promieniowaniu elektromagnetycznym	7
2.	Właściwości elektryczne cząsteczek	8
2.1.	Elektryczne momenty dipolowe	8
2.2.	Działanie pola elektrycznego na dielektryk. Polaryzacja	11
3.	Formy energii wewnetrznej atomów i czasteczek	15
3.1.	Absorpcja promieniowania, prawo Lamberta-Beera	18
4.	Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materia	20
4.1.	Poziomy energetyczne rotacji cząsteczek	
	i absorpcyjne widma rotacyjne	20
4.2.	Poziomy energetyczne oscylacji czasteczek	
	i absorpcyjne widma oscylacyjne oraz oscylacyjno-rotacyjne	24
<b>4.3</b> .	Poziomy energetyczne elektronów w cząstkach materialnych,	
	widma elektronowe i elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne	32
4.3.1	. Orbitalny, spinowy i wypadkowy moment pędu elektronu	
	w atomach jedno-elektronowych (atom wodoru)	33
4.3.2	. Powłoki, podpowłoki i poziomy orbitalne	
	w atomach wielo-elektronowych	36
4.3.3	. Wypadkowy orbitalny i spinowy moment pędu elektronów	
	w atomach i jonach wielo-elektronowych	38
4.3.4	. Stany elektronowe w cząsteczkach	40
4.4.5	. Absorpcyjne widma elektronowe	40
4.3.6	. Fotoluminescencja, emisja promieniowania	45
5.	Magnetyczne właściwości materii	46
5.1.	Elektronowe momenty magnetyczne.	47
5.1.1	. Orbitalny i spinowy moment magnetyczny w atomie	
	z jednym niesparowanym elektronem	<b>48</b>
5.1.2	Orbitalny i spinowy moment magnetyczny	
	w cząsteczkach z zespołem niesparowanych elektronów.	49
5.1.3	. Elektronowy rezonans paramagnetyczny	
	(EPR – elektron paramagnetic resonance)	51
5.2.	Moment magnetyczny jąder atomowych.	54
5.2.1	Jądrowy rezonans magnetyczny	
	(NMR – nuclear magnetic resonance)	56
6.	Aktywność optyczna związków chemicznych	62
7.	Literatura uzupełniająca	63

### Oddziaływanie materii z promieniowaniem elektromagnetycznym. Elektryczne, i magnetyczne właściwości materii.

Spektroskopia molekularna zajmuje się oddziaływaniem między promieniowaniem elektromagnetycznym a materią, badaniem zdolności materii do pochłaniania (absorpcji), przepuszczania (transmisji) i emisji promieniowania elektromagnetycznego. Przy pomocy metod spektroskopowych można identyfikować i ilościowo oznaczać związki chemiczne, a także uzyskuje się informacje o ich strukturze, konformacjach i oddziaływaniach wewnatrz-cząsteczkowych i międzycząsteczkowych. W teoretycznym wyjaśnieniu tych problemów pomocna jest mechanika kwantowa. Z metod spektroskopowych korzysta się szeroko w diagnostyce i terapii medycznej, w kontroli czystości żywności, w metalurgii i wielu innych dziedzinach. Celem prawidłowego stosowania tych metod konieczna jest znajomość promieniowania elektromagnetycznego, poznanie form parametrów energii charakteryzujących cząsteczki oraz warunków i konsekwencji oddziaływania promieniowania z materią.

### 1. Charakterystyka promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowaniu elektromagnetycznemu przypisywana jest dwojaka natura - fali elektromagnetycznej i strumienia fotonów. Fala elektromagnetyczna jest to drganie pola elektrycznego któremu towarzyszą drgania pola magnetycznego, przy czym

wektory natężenia pola elektrycznego ( E ) i wektor natężenia pola magnetycznego  $\rightarrow$ 

(H) są prostopadłe do siebie i do kierunku rozchodzenia się promieniowania. Periodyczną zmianę wartości obu składowych wzdłuż drogi promieniowania (x) opisują wyrażenia:  $E = E_0 \cos x$  i  $H = H_0 \cos x$ 

gdzie  $E_o$  i  $H_o$  to odpowiednio amplituda natężenia pola elektrycznego i natężenia pola magnetycznego. Obie składowe indukują się wzajemnie – zmieniające się pole elektryczne wytwarza zmienne pole magnetyczne, a zmieniające się pole magnetyczne wytwarza zmienne pole elektryczne.

Odcinek drogi (x) na którym składowe E i H promieniowania elektromagnetycznego osiągają wartości od zera przez - $E_0$  (- $H_0$ ), zero, + $E_0$  (+ $H_0$ ) do zera nazywany jest długością fali ( $\lambda$ ), wyrażaną w cm lub m. Innymi słowy długość fali jest równa drodze promieniowania, na której mieści się jeden okres drgania pola.



Rys.1.1. Spolaryzowane liniowo promieniowanie elektromagnetyczne

*Liczbę okresów drgań pola elektromagnetycznego w czasie 1s nazywa się częstością drgań (v). Jednostką jest* [1 Hz = s<sup>-1</sup>]. Jest to wielkość niezależna od ośrodka przez jaki promieniowanie przechodzi. Rodzaj ośrodka wywiera natomiast pewien wpływ na długość fali rozchodzącego się w nim promieniowania elektromagnetycznego. Maksymalną prędkość, c =  $3 \cdot 10^{10}$  cm/s, jednakową dla wszystkich częstości drgań osiąga promieniowanie w próżni. Wtedy:

$$\lambda = c/v \ [cm]$$
 1-1

Znając v można obliczyć  $\lambda$  i odwrotnie:

$$v = c/\lambda \ [s^{-1} = Hz]$$
 1-1a

Zauważamy, że im większa jest częstość drgań tym jest mniejsza długość fali. Natomiast w każdym ośrodku materialnym prędkość rozchodzenia się promieniowania elektromagnetycznego (u) jest mniejsza niż w próżni (c). W konsekwencji przy tej samej częstości drgań mniejsza jest długość fali w ośrodku materialnym ( $\lambda'$ ) niż w próżni ( $\lambda$ ):

$$\lambda' = u/v \quad [cm] \qquad 1-2$$

W praktyce jednak na ogół przelicza się częstości i długości fali korzystając z zależności 1-1 dla próżni. Powszechnie też *częstość drgań pola elektromagnetycznego* wyrażana jest przez liczbę falową ( $\overline{v}$ ), czyli liczbę drgań pola na odcinku 1 cm drogi przebytej przez promieniowanie:

Stąd:

$$\overline{v} = v/c = 1/\lambda \ [cm^{-1}]$$
 1-3

$$v = c v = c/\lambda$$
 [Hz] 1-3a

W naturalnym promieniowaniu elektromagnetycznym wektory nateżenia pola elektrycznego i tak samo pola magnetycznego są zorientowane w różnych kierunkach względem osi strumienia. W wiazce takiego promieniowania moga występować fale o różnych długościach i tym samym o różnych częstościach. Mówimy wtedy o promieniowaniu polichromatycznym. Promieniowanie określane jest mianem liniowo spolaryzowanego jeżeli zostaje uprzywilejowana tylko jedna z płaszczyzn drgań wektora elektrycznego i tym samym wektora pola magnetycznego (patrz rys. 1.1). Niepożądane składowe mogą zostać wyeliminowane na przykład w wyniku odbicia promieniowania od gładkiej powierzchni, bowiem promieniowanie o różnych kierunkach wektora pola elektrycznego ulega odbiciu w niejednakowym stopniu. Przy szczególnym kącie padania (zwanym kątem Brewstera, około 57° dla granicy szkło powietrze) odbiciu ulega tylko ta fala, której kierunek pola elektrycznego jest równoległy do powierzchni odbijającej. Liniowa polaryzacja światła może też zostać dokonana przez tzw. podwójne załamanie, co zrealizowano w pryzmacie Nicola oraz przez selektywną absorpcję przy zastosowaniu polaroidu wykazującego dichroizm, czyli zależność współczynnika absorpcji od kierunku drgań fali elektromagnetycznej (np. użyciu wodorosiarczanu chininy w matrycach poliwinylowych). przv Promieniowanie nazywane jest monochromatycznym, jeżeli występuje w nim tylko jedna długość fali.

Promieniowanie elektromagnetyczne to jednocześnie strumień kwantów (porcji) energii - fotonów, biegnących w kierunku rozchodzenia się promieniowania. Wielkość energii pojedynczego kwantu energii czyli fotonu w zależności od częstości promieniowania i długości fali podaje wzór Plancka:

$$\mathbf{E} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{c} / \lambda \quad [\mathbf{J}] \qquad 1-4$$

gdzie  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J·s to stała Plancka.

Zależność Plancka jednoczy naturę falową i korpuskularną promieniowania poprzez określenie cechy korpuskularnej jaką jest energia fotonu, za pomocą cechy falowej jaką jest częstość drgań lub liczba falowa. Połączony opis falowych i korpuskularnych właściwości promieniowania elektromagnetycznego podaje mechanika kwantowa.

Z wzoru 1-4 wynika, że energia fotonu jest tym większa im większa jest częstość drgań promieniowania elektromagnetycznego a mniejsza długość fali.

Trzeba przy tym pamiętać, że ilość energii niesionej przez promieniowanie elektromagnetyczne jest zależna nie tylko od wielkości energii poszczególnych fotonów ale i od ich liczby. *Pojęciem intensywności lub natężenia promieniowania* (I) określana jest energia przechodząca w czasie 1s przez płaszczyznę o jednostkowej powierzchni, prostopadle do kierunku promieniowania.

W przypadku promieniowania monochromatycznego, jego intensywność (natężenie) stanowi miarę liczby fotonów o określonej częstości, przechodzących w czasie 1 s przez jednostkową powierzchnię. Z kolei gęstość promieniowania ( $\rho$ ) oznacza energię (lub proporcjonalną do niej liczbę fotonów monochromatycznych) przechodzącą przez jednostkę objętości danego układu. Energię jednego mola fotonów przyjęto nazywać ajnsztajnem. Jeden Ajnsztajn energii jest równy wartości iloczynu stałej Avogadra i energii pojedynczego fotonu: N<sub>A</sub>hv [J/mol] (N<sub>A</sub> – liczba Avogadra). W zakresie promieniowania widzialnego i nadfioletu jeden ajnsztajn energii jest bliski energii wiązań chemicznych. W rezultacie promieniowanie UV-Vis może inicjować niektóre reakcje (tzw. reakcje fotochemiczne).

*W* spektroskopii popularne jest podawanie wartości energii promieniowania E w cm<sup>-1</sup> czyli w jednostkach liczby falowej, do której energia jest proporcjonalna. W tym celu energię E wyrażoną w [J] należy podzielić przez iloczyn  $h \cdot c = 1,99 \ 10^{-23}$ [J cm]:

$$\overline{E} \ [cm^{-1}] = \frac{E}{h \cdot c} \frac{[J]}{[J \cdot s][cm \cdot s^{-1}]}$$
 1-5

Odwrotnie, po pomnożeniu przez iloczyn h c = 1,99  $10^{-23}$  [J cm] wartości liczbowej  $\overline{E}$  podanej w cm<sup>-1</sup> otrzymujemy energię E wyrażoną w J:

$$E[J] = \overline{E} \cdot h \cdot c \ [cm^{-1}][J \cdot s][cm \cdot s^{-1}]$$
 1-5a

Dla ułatwienia, w tabeli 1.1 zestawione są przeliczniki jednostek stosowanych przy wyrażaniu energii.

Energia		J	kcal		
$\downarrow$	J/cząsteczkę	mol	mol	(eV)	cm <sup>-1</sup>
1J/cząsteczkę	1	$6,02 \cdot 10^{23}$	$1,44 \cdot 10^{20}$	$6,24 \cdot 10^{18}$	$5,03 \cdot 10^{22}$
1J/mol	1,66.10-24	1	2,39.10-4	1,04.10-5	8,34·10 <sup>-2</sup>
1kcal/mol	6,95·10 <sup>-21</sup>	$4,19 \cdot 10^3$	1	$4,34 \cdot 10^{-2}$	350
1 eV	$1,60 \cdot 10^{-19}$	$9,65 \cdot 10^4$	23,06	1	8067
$1 \text{ cm}^{-1}$	1,99.10-23	12,0	$2,86 \cdot 10^{-3}$	1,24.10-4	1

Tab.1. 1. Przeliczniki jednostek energii [2].

**Przykład:** Obliczenie częstości, liczby falowej i energii promieniowania o długości fali  $\lambda = 1200 \text{ nm} = 1200 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 120 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ :

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \,\mathrm{m \cdot s}^{-1}}{1200 \cdot 10^{-9} \,\mathrm{m}} = 2,5 \cdot 10^{14} \,\mathrm{s}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{14} \,\mathrm{Hz}$$
  
$$\overline{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1200 \cdot 10^{-9} \,\mathrm{m}} = 0,833 \cdot 10^6 \,\mathrm{m}^{-1} = 0,833 \cdot 10^6 \,\mathrm{m}^{-1} \frac{1 \,\mathrm{m}}{10^2 \,\mathrm{cm}} = 8,35 \cdot 10^3 \,\mathrm{cm}^{-1}$$

- Energia jednej cząsteczki:  

$$E = hv = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 1,66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\overline{E} [\text{cm}^{-1}] = \frac{E}{h \cdot c} \frac{[\text{J}]}{[\text{Js}][\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]} = \frac{1,66 \cdot 10^{-19}}{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10}} \frac{[\text{J}]}{[\text{Js}][\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]} = 8,35 \cdot 10^{3} \text{ cm}^{-1} = \overline{v}$$

- Energia jednego mola:  

$$E = N_A hv = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} =$$

$$= 99,8 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 99,8 \cdot 10^3 \cdot 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ eV mol}^{-1} = 1,037 \text{ eV mol}^{-1}$$

(*Przypomnienie*:  $1 \,\mu\text{m} = 10^{-4} \,\text{cm}$ ;  $1 \,\text{nm} = 10^{-7} \,\text{cm}$ .

### 1.1. Zakresy w promieniowaniu elektromagnetycznym

Częstość drgań pola elektromagnetycznego i związana z nią długość fali oraz energia fotonów, decydujące o właściwościach promieniowania, mogą przyjmować wartości różniące się o wiele rzędów wielkości. Najdłuższe są fale radiowe ( $\lambda$  od 1 do  $10^6$  cm) a najkrótsze promieniowanie gamma ( $\lambda$  poniżej  $10^8$  cm do  $10^{-14}$  cm). Pokazany na rys.1.2 i w tabeli 1.2 podział promieniowania elektromagnetycznego na zakresy odpowiednio do częstości, liczby falowej i długości fali oraz energii jest umowny - zakresy są nieostre i na ogół związane ze źródłem wytwarzającym dane promieniowania gamma i rentgenowskiego, a na przykład fale elektromagnetyczne o częstości  $10^{11}$  Hz można wytworzyć zarówno za pomocą techniki mikrofalowej jak i jedną z technik podczerwieni. Najdokładniej określone są granice dla promieniowania (światła) widzialnego, określone w oparciu o fizjologię ludzkiego oka.



Rys. 1.2. Podział widma promieniowania elektromagnetycznego.

Nazwa promieniowania	Dł	ugość fali	Częstość fali [Hz]
		λ	10
fale radiowe	$> 10^{-2}$ m	> 1cm	$< 3 \cdot 10^{10}$
mikrofale	0,3 do 10 <sup>-4</sup> m	$= 30 \text{ cm do } 10^{-2} \text{ cm}$	$10^9 \text{ do } 3 \cdot 10^{12}$
promieniowanie podczerwone	$3 \cdot 10^{-3}$ do 7, $8 \cdot 10^{-7}$ m	$= 0,3 \text{ do } 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$	$10^{11} \text{ do } 4 \cdot 10^{14}$
światło widzialne	$7,8.10^{-7}$ m do $4.10^{-7}$ m	$n = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ do } 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$	$4 \cdot 10^{14} \text{ do } 10^{15}$
promieniowanie nadfioletowe	$4 \cdot 10^{-7} \text{ do } 10^{-8} \text{m}$	$= 4 \cdot 10^{-5} \text{ do } 10^{-6} \text{ cm}$	$8 \cdot 10^{14} \text{ do } 3 \cdot 10^{16}$
rentgenowskie	10 <sup>-8</sup> do 10 <sup>-13</sup> m	$= 10^{-6} \text{ do } 10^{-11} \text{ cm}$	$10^{16} \text{ do } 3 \cdot 10^{21}$
gamma	10 <sup>-10</sup> do 10 <sup>-16</sup> m	$= 10^{-8} \text{ cm do } 10^{-14} \text{ cm}$	$3 \cdot 10^{18} \text{ do } 3 \cdot 10^{26}$

Tab.1.2. Zakresy promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowanie elektromagnetyczne oddziałując z cząsteczką materii może zostać przez nią zaabsorbowane. Cząsteczka przyjmując energię przechodzi na wyższy stan energetyczny - zostaje wzbudzona. W procesie odwrotnym, cząsteczka wracając do swojego stanu podstawowego uwalnia nadmiar energii emitując promieniowanie elektromagnetyczne. Odpowiednio wyróżnia się spektroskopię absorpcyjną i emisyjną. Do tej drugiej grupy zaliczana jest spektroskopia rozproszenia (Ramana)

## Zarówno absorpcja jak i emisja promieniowania elektromagnetycznego przez materię powoduje zmiany natężenia i/lub częstości promieniowania. Wykres zależności natężenia promieniowania od częstości (lub liczby falowej lub długości fali) absorbowanego lub emitowanego promieniowania nazywany jest widmem.

Zadaniem spektroskopii molekularnej jest określenie zmian w promieniowaniu elektromagnetycznym w wyniku oddziaływania z cząsteczkami związków chemicznych, przy uwzględnieniu ich właściwości elektrycznych, zasobu energii wewnętrznej związanej ze strukturą cząsteczek oraz właściwości magnetycznych.

### 2. Właściwości elektryczne cząsteczek

### 2.1 Elektryczne momenty dipolowe

Wiadomo, że w cząsteczkach związków chemicznych atomy wiążą się ze sobą w taki sposób, aby każdy z nich w zewnętrznej powłoce osiągnął liczbę elektronów charakterystyczną dla gazów szlachetnych. Przez utworzenie par wspólnych elektronie z powłoki walencyjnej, powstaje wiązanie kowalencyjne. W wyniku zaś przekazania elektronu od jednego rodzaju atomu do innego powstaje wiązanie jonowe, w którym jony związane są siłami przyciągania elektrostatycznego. Ponadto w cząsteczkach heterojądrowych możliwy jest niesymetryczny rozkład gęstości ładunku wiążących elektronów między atomami o różnej elektroujemności i utworzenie wiązania określanego mianem polarnego (spolaryzowanego). Cząsteczka ma wtedy charakter dipola elektrycznego (rys. 2.1).

Wszystkie asymetryczne cząsteczki, w których jednakowe co do bezwzględnej wartości ładunki dodatni (+q) i ujemny (-q) rozsunięte są na pewną odległość (r), tworzą trwały dipol elektryczny i określanie są mianem cząsteczek polarnych. Wśród polarnych cząsteczek, zbudowanych z atomów o różnej elektroujemności, niektóre nie posiadają żadnego elementu symetrii (CHFClBr) lub mają jedynie płaszczyznę symetrii (CH<sub>2</sub>FCl) względnie jedną n-krotną właściwą oś symetrii (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a inne mają n płaszczyzn symetrii przecinających się wzdłuż n-krotnej osi symetrii (H<sub>2</sub>O) [1,2]. Dipole trwałe istnieją niezależnie od zewnętrznych pól elektrycznych. Atom o większej elektroujemności stanowi na ogół ujemny biegun dipola, choć pewną rolę odgrywają także rozmiary i kształt orbitali atomowych tworzących orbital wiążący, [2]. Istotny udział w powstawaniu dipola mają często swobodne pary niewiążących elektronów z powłok walencyjnych atomów cząsteczki. W niektórych cząsteczkach mogą tworzyć się ponadto dipole chwilowe wskutek dynamicznej niejednorodności w rozkładzie chmury elektronowej względem jąder obdarzonych ładunkiem dodatnim.

Miarą asymetrii rozkładu ładunku w cząsteczce jest elektryczny moment dipolowy  $(\mu)$  będący wektorem skierowanym od ujemnego ładunku do dodatniego.



Rys. 2.1 Dipol elektryczny

W przypadku hetero-jądrowych cząsteczek lub ugrupowań dwuatomowych w cząsteczce, stanowiących układ równych ładunków o przeciwnym znaku, elektryczny moment dipolowy jest równy iloczynowi ładunku (q) i odległości miedzy ładunkami (r):

$$\mu = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \quad [C m] \tag{2-1}$$

W układzie SI momenty dipolowe mają wymiar C m (kulombometr), podczas gdy w układzie cgs stosowano jednostkę nazywaną debajem:  $1D = 3,336 \cdot 10^{-30}$  C·m. Jednostka ta wciąż jest używana. Przeciętna wartość elektrycznego momentu dipolowego prostych asymetrycznych cząsteczek wynosi od  $\mu = 0,5$  D do  $\mu = 5$  D, czyli od  $\mu = 1,67$  C·m do  $\mu = 16,7 \cdot 10^{-30}$  C·m. Jednak dla cząsteczek polimerów elektryczny moment dipolowy może osiągać wartość setek a nawet tysięcy D, bowiem w wieloatomowej cząsteczce o budowie asymetrycznej jest on w przybliżeniu równy wektorowej sumie momentów dipolowych poszczególnych ugrupowań, a o wartości liczbowej i kierunku decyduje przestrzenny rozkład wszystkich jąder i elektronów w cząsteczce:

$$\mu = \Sigma q_i \cdot r_i \qquad 2-1a$$

Metodę dodawania wektorowego można z dobrym powodzeniem stosować do cząsteczek zawierających dwa polarne ugrupowania (o momencie dipolowym  $\mu_1$  i  $\mu_2$ ), ustawione do siebie pod pewnym kątem ( $\Theta$ ). Wypadkowy moment dipolowy ( $\mu_{12}$ ) opisuje wtedy wyrażenie:

$$\mu_{12} = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\Theta)^{1/2}$$
 2-2

Trzeba jednak pamiętać, że wzajemne oddziaływania poszczególnych grup funkcyjnych wpływając na rozkład gęstości ładunku elektronowego w cząsteczce mogą powodować zmianę wartości jej momentu dipolowego. Różnicę miedzy wartością elektrycznych momentów dipolowych obliczonych ( $\mu_{obl}$ ) z dodawania wektorowego momentów dipolowych dwóch grup polarnych (C-Cl), a wartością zmierzoną doświadczalnie  $(\mu_{eksp})$  dla izomerów dichlorobenzenu ilustruje dla przykładu rys. 2.2, pokazując jednocześnie wpływ położenia podstawnika (Cl) w pierścieniu benzenowym na wartość momentu dipolowego. Większa od doświadczalnej jest obliczona wartość momentu dipolowego dla orto-dichlorobenzenu. Wynika stad wniosek, że pobliskie grupy indukuja dodatkowe momenty dipolowe skierowane przeciwnie do pierwotnych. Ponadto wzajemne odpychanie grup polarnych w położeniu orto może powodować pewną zmianę kąta między wektorami składowych dipoli. Zauważamy, że z kolei cząsteczka para-dichlorobenzenu jest niepolarna wskutek obecności atomów chloru po przeciwnych stronach pierścienia znoszą się równe, ale przeciwne co do znaku momenty dipolowe. Dobra zgodność obliczonego i doświadczalnie wyznaczonego elektrycznego momentu dipolowego dla meta-dichlorobenzenu wykazuje niczym nie zakłóconą addytywność wektorów momentów dipolowych obu grup funkcyjnych w tym związku.



Rys.2.2. Wypadkowe momenty dipolowe 1) p- 2) o- 3) m-dichlorobenzenu oraz 4) chlorobenzenu, wyznaczone doświadczalnie i obliczone przez wektorowe dodawanie.

Badania elektrycznych momentów dipolowych dostarczają nie tylko informacji o geometrii cząsteczek i symetrii rozkładu gęstości ładunku elektronowego w ich obrębie, ale także stanowią źródło informacji o oddziaływaniach wewnątrz-cząsteczkowych. Stwierdzono na przykład, że w szeregu chlorowco-pochodnych alkilowych CH<sub>3</sub>Cl ( $\mu$  = 6,63 · 10<sup>-30</sup> C m = 1,87 D), CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl ( $\mu$  = 7,02 · 10<sup>-30</sup> C m = 1,98 D) i (CH<sub>3</sub>)C-Cl ( $\mu$  = 7,13 · 10<sup>-30</sup> C m = 2.14 D) moment dipolowy rośnie na skutek coraz silniejszego odpychania elektronów przez grupy alkilowe (efekt indukcyjny). Z kolei efekt mezomeryczny, czyli sprzężenie niewiążących elektronów atomu chloru z układem  $\pi$  – elektronowym pierścienia benzenowego, w chlorobenzenie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) tłumaczy mniejszą wartość momentu dipolowego tego związku (5,7 · 10<sup>-30</sup> C m = 1,7 D) w porównaniu z momentem dipolowym CH<sub>3</sub>Cl. Momenty dipolowe odgrywają także istotną rolę w oddziaływaniach międzycząsteczkowych warunkując tworzenie asocjatów względnie kompleksów.

Na drodze doświadczalnej wyznaczany jest elektryczny moment dipolowy najdokładniej w fazie gazowej. W praktyce pomiary wykonuje się często w rozcieńczonych roztworach rozpuszczalników słabo oddziałujących z badaną substancją i ekstrapoluje wartości wyznaczonego momentu dipolowego do stężenia zerowego [6]. Momenty dipolowe można też obliczyć metodami chemii kwantowej i metodami semi-empirycznymi.

### 2.2. Działanie pola elektrycznego na dielektryk. Polaryzacja.

Substancje, których cząsteczki mają trwały elektryczny moment dipolowy, bądź mogą stać się dipolami na skutek odkształcenia rozkładu elektronowego lub położenia jąder w zewnętrznym polu elektrycznym, a nie zawierają jonów, określane są mianem dielektryków. Pod nieobecność zewnętrznego pola elektrycznego trwałe momenty dipolowe cząsteczek polarnych zorientowane są przypadkowo we wszystkich możliwych kierunkach (rys. 2.3.a). Natomiast w stałym polu elektrycznym (lub w polu zmiennym o niskiej częstości) uprzywilejowana staje się orientacja dipoli zgodnie z kierunkiem linii sił pola.

Uporządkowanie dipoli cząsteczkowych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego nazywane jest polaryzacją orientacyjną lub dipolową dielektryka.



Rys 2.3. Rozkład cząsteczek dipolowych a) w nieobecności i b) w obecności zewnętrznego pola elektrycznego

Ponieważ działaniu zewnętrznego pola elektrycznego przeszkadza swobodny ruch termiczny cząsteczek, dipole elektryczne nie ustawiają się równolegle, lecz pod pewnymi kątami względem jego kierunku (rys. 2.3.b). Wraz ze wzrostem temperatury maleje efektywność uporządkowania orientacji cząsteczek polarnych.

Za miarę wpływu pola elektrycznego o natężeniu E na orientację dipoli dielektryka przyjmuje się średnią wartość składowej elektrycznego momentu dipolowego w kierunku linii sił zewnętrznego pola elektrycznego ( $\mu_{(z)}$ ). Wielkość ta jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego, co przy  $E \le 10^4$  V/m i dla  $\mu < 10$  D opisuje wyrażenie 2-3:

$$\mu_{(z)} = \frac{\mu^2}{3k_BT}E = \alpha_{\text{orient}}E \qquad [C m] \qquad 2-3$$

gdzie:  $k_B = 1,3806 \ 10^{-23} \text{ J/K}$  to stała Boltzmanna.

Współczynnik proporcjonalności w powyższej zależności miedzy średnim momentem dipolowym cząsteczki a natężeniem pola elektrycznego, nazywany polaryzowalnością orientacyjną ( $\alpha_{orient}$ ), odzwierciedla efekt uporządkowania cząsteczek dipolowych w polu elektrycznym o jednostkowym natężeniu:

$$\alpha_{\text{orient}} = \mu^2 / (3k_BT) [C^2 m^2 J^{-1} = C m^2 V^{-1} = F m^2]$$
 2-4

Im większy jest trwały moment dipolowy cząsteczki (µ), tym większa jest jej polaryzowalność orientacyjna i tym większy jest stopień uporządkowania cząsteczek dielektryka w zewnętrznym polu elektrycznym. Jak widać ze wzoru 2-4, polaryzowalność orientacyjna maleje wraz ze wzrostem temperatury układu, a rośnie przy jej obniżaniu.

Ważnym rezultatem działania pola elektrycznego na cząsteczki dielektryka jest także przesunięcie centrów ładunku dodatniego i ujemnego w przeciwne strony i tym samym wyindukowanie elektrycznego momentu dipolowego. W takim przypadku mówimy o zjawisku polaryzacji indukowanej, określanej też mianem polaryzacji deformacyjnej. Polaryzacja indukowana występuje w każdym dielektryku, zarówno zawierającym wyłącznie cząsteczki niepolarne jak i cząsteczki polarne, niezależnie od występowania polaryzacji orientacyjnej. Jednak indukowany moment dipolowy zanika po wyłączeniu pola elektrycznego.

Indukowany moment dipolowy  $(\mu_{ind})$  jest proporcjonalny do natężenia *działającego pola elektrycznego* (E [V/m]):

 $\mu_{ind} = \alpha_{ind} \cdot E$ [C m] Współczynnik proporcjonalności (aind), nazywany polaryzowalnością indukowaną, jest równy liczbowo elektrycznemu momentowi dipolowemu indukowanemu w cząsteczce przez pole elektryczne o jednostkowym natężeniu:

$$\alpha_{ind} = \mu_{ind} / E [C^2 m^2 J^{-1} = C m^2 V^{-1} = F m^2]$$
 2-6

W polaryzacji indukowanej wyróżnia się polaryzację elektronową, związaną z zaburzeniem rozkładu gęstości elektronowej wokół jąder atomowych i polaryzację atomową lub inaczej odkształceniową, wynikającą ze zmiany odległości między jądrami atomów oraz kątów walencyjnych pod wpływem pola elektrycznego. Polaryzowalność indukowana  $(\alpha_{ind})$  jest więc równa sumie polaryzowalności elektronowej ( $\alpha_e$ ) i atomowej ( $\alpha_a$ ):

$$\alpha_{ind} = \alpha_e + \alpha_a$$

2-5

W rezultacie całkowita polaryzowalność cząsteczki, określona przez wartość wszystkich składowych:

$$\alpha = \alpha_{ind} + \alpha_{orient} = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_{orient}$$
 2-8

jest tym większa, im większy jest przestrzenny rozmiar cząsteczki i im większa jest liczba elektronów w cząsteczce.

Zamiast  $\alpha_{orient}$ ,  $\alpha_{ind}$  i  $\alpha$  można podawać objętość polaryzowalnościową:

$$\alpha'_{\text{orient}} = \alpha_{\text{orient}}/4 \ \pi \varepsilon_0 [\text{m}^3], \ \alpha'_{\text{ind}} = \alpha_{\text{ind}}/4 \ \pi \varepsilon_0 [\text{m}^3], \ \alpha' = \alpha/4 \ \pi \varepsilon_0 [\text{m}^3]$$
2-9

gdzie  $\varepsilon_0 = 8,8542 \ 10^{-12} \text{ C V}^{-1}\text{m}^{-1} = \text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1} = \text{F m}^{-1}$  - przenikalność elektryczna próżni. (*Przypomnienie*: 1Farad= 1C  $V^{-1}$  to jednostka pojemności elektrycznej.)

Jest oczywistym, że wielkość efektu polaryzacji dielektryka jest zależna do liczby jego cząsteczek w jednostce objętości danego układu. Zatem chcąc porównywać różne układy rozpatruje się ich całkowitą polaryzację molową ( $P_m = N_A \alpha/3\epsilon_0 \text{ [m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{]}$ ), określaną też przez niektórych autorów mianem polaryzowalności molowej [1]. Na wielkość tę składają się molowa polaryzacja atomowa, molowa polaryzacja elektronowa i molowa polaryzacja orientacji:

$$P_{\rm m} = P_{\rm m,e} + P_{\rm m,a} + P_{\rm m,orient}$$
 2-10

zdefiniowane odpowiednio wyrażeniami:

$$P_{m,e} = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \cdot \alpha_e; \quad P_{m,a} = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \cdot \alpha_a; \quad P_{m,orient} = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \cdot \alpha_{orient}$$
 2-10a

Debay podał równanie wiążące molekularną właściwość jaką jest polaryzacja molowa ( $P_m$ ) z względną przenikalnością elektryczną dielektryka ( $\epsilon$ ) będącą wielkością makroskopową (dawniej nazywaną przenikalnością dielektryczną lub stałą dielektryczną):

$$P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \left( \alpha_e + \alpha_a + \alpha_{orient} \right) = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \left( \alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3k_BT} \right) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_m \quad 2-11$$

gdzie:  $V_m$  objętość molowa dielektryka ( $V_m = M/\rho$ , M – masa molowa,  $\rho$  - gęstość).

Względna przenikalność elektryczna dielektryka określana jest przez stosunek pojemności kondensatora z badaną substancją do pojemności kondensatora próżniowego:  $\varepsilon = C/C_0$ . Pomiar przenikalności elektrycznej sprowadza się do pomiaru pojemności kondensatora wypełnionego dielektrykiem i w próżni (lit. [6], ćw. 29).

Korzystając ze wzoru Debay'a można wyznaczyć polaryzację molową na podstawie pomiarów względnej przenikalności elektrycznej. Z kolei po określeniu wartości molowej polaryzacji atomowej i elektronowej można też wyznaczyć trwały moment dipolowy badanej substancji. Jest to realizowane dzięki temu, że *polaryzacja molowa poprzez zależność przenikalności elektrycznej od częstości pola elektrycznego jest również funkcją tej częstości* (rys. 2.4.).

Przy wolnej zmianie kierunku przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego cząsteczki posiadające trwały elektryczny moment dipolowy mają wystarczający czas na reorientację. Natomiast przy częstości powyżej  $\nu = 10^{12}$  Hz (zakres mikrofal) polarne cząsteczki przestają nadążać za zmianą kierunku pola, co powoduje spadek  $\varepsilon$  oraz  $P_{m,orient}$  i tym samym  $P_m$ . Jednocześnie część energii jest rozpraszana w postaci ciepła. Na tej zasadzie odbywa się podgrzewanie potraw w kuchence mikrofalowej (wydzielanie się ciepła jest związane z obecnością polarnych cząsteczek wody). Przy częstości zmian kierunku pola rzędu  $\nu = 10^{13}$  Hz (zakres podczerwieni) trwały moment dipolowy nie wnosi już udziału do polaryzacji molowej dielektryka i wyznaczone wartości polaryzacji molowej odpowiadają wyłącznie polaryzacji indukowanej.

W warunkach występowania wyłącznie indukowanej polaryzacji molowej  $(P_{m,ind})$  znajduje zastosowanie równanie sformułowane przez Clausiusa-Mossottiego:

$$P_{m,ind} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot V_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \alpha_{ind} = \frac{N_A}{3\varepsilon_o} (\alpha_a + \alpha_e)$$
 2-12

Wreszcie powyżej  $v = 10^{14}$  Hz (zakres światła widzialnego) zanika polaryzacja atomowa (część polaryzacji indukowanej), związana ze zginaniem lub rozciąganiem cząsteczki przez przyłożone pole elektryczne. Oscylacje atomów w cząsteczce nie mogą bowiem zachodzić z tak dużą szybkością. Polaryzacja molowa jest wtedy ograniczona do polaryzacji elektronowej związanej ze zmianami rozkładu elektronów w cząsteczkach pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego.



Rys. 2.4. Zmiana polaryzacji molowej w zależności od częstości zewnętrznego pola elektrycznego [3].

Przy częstości rzędu  $10^{14}$  Hz i większych nie można wyznaczyć przenikalności elektrycznej z pomiaru pojemności kondensatora. Mierzy się wtedy współczynnik załamania światła widzialnego dla badanej próby i korzysta z zależności między przenikalnością elektryczną ( $\varepsilon$ ) a współczynnikiem załamania światła (n), która wynika z teorii fal elektromagnetycznych Maxwella w warunkach braku oddziaływań między dipolami ośrodka:

$$\varepsilon = n^2$$
 2-13

Na przykład dla n-heksanu wyznaczono niezależnie  $n^2 = 1,89$  i  $\varepsilon = 1,91$ .

Przy uwzględnieniu zależności 2-13 Lorenz-Lorentz podali równanie wiążące ze współczynnikiem załamania światła polaryzację elektronową w przypadku substancji niepolarnych:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m \approx \frac{N_A}{3\varepsilon_o} \alpha_e = P_{m,e}$$
 2-14

Równanie to spełnia się również z dobrym przybliżeniem dla silnie rozcieńczonych roztworów substancji polarnych w niepolarnym rozpuszczalniku.

Wielkość występująca po lewej stronie równania 2-14 została nazwana refrakcją :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m [m^3 \text{ mol}^{-1}]$$
 2-15

W rzeczywistości równość 2-13 została przewidziana dla fal nieskończenie długich, a więc należało by ekstrapolować zmierzone wartości współczynnika załamania światła do  $\lambda \rightarrow \infty$ . W praktyce jednak rezygnuje się z wykonania pracochłonnej ekstrapolacji, ponieważ wpływa to tylko w niewielkim stopniu na wartość R. Zwykle oblicza się refrakcję na podstawie wartości współczynnika załamania zmierzonego dla wybranej długości fali światła widzialnego, najczęściej 589 nm (linia D widma atomu sodu).

Jeżeli wzajemne oddziaływania składników roztworu nie powodują większych zmian w rozkładzie gęstości elektronowej i tym samym polaryzacji cząsteczek, to refrakcja jest wielkością addytywną. Stwierdzone zostały np. regularne zmiany refrakcji przy wprowadzeniu każdej kolejnej grupy CH<sub>2</sub> do cząsteczek związków alifatycznych a także regularny wzrost po wprowadzeniu niektórych grup funkcyjnych. Między innymi obecność podwójnego wiązania C=C powoduje zwiększenie refrakcji o 1,58 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>, a aromatycznego pierścienia fenylowego aż o 25,36 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>.

Założenie R  $\approx P_{m,e}$  nie jest możliwe dla wielu substancji polarnych, w których występują silne oddziaływania międzycząsteczkowe. Szczególnie duża różnica występuje dla wody, w której obecne są wiązania wodorowe. W tym przypadku n<sup>2</sup> = 1,77, a niezależnie wyznaczona względna przenikalność elektryczna  $\epsilon = 78,5$ .

### 3. Formy energii wewnętrznej atomów i cząsteczek

Na energię wewnętrzną substancji składają się energia translacji, rotacji, oscylacji i energia elektronowa.

*a) Energia translacji* czyli energia ruchu postępowego – związana jest ze swobodnym przemieszczaniem się cząsteczek w przestrzeni (tzw. ruchy Browna), które zderzając się przekazują sobie energię kinetyczną. Energia translacji nie jest kwantowana, zmienia się w sposób ciągły z temperaturą (T) i jest do niej proporcjonalna (współczynnikiem proporcjonalności jest stała Boltzmanna k<sub>B</sub> =  $1,38\cdot10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>). Średnia energia kinetyczna translacji cząsteczki wynosi E<sub>T</sub> = (3/2) k<sub>B</sub>·T, =  $6,2 \ 10^{-21}$  J przy T = 298 K. Ruch translacyjny ma trzy stopnie swobody; można go opisać za pomocą składowych wzdłuż osi: x, y i z, z których każdej odpowiada energia kinetyczna o wartości 0,5 k<sub>B</sub>·T [J] (tzw. zasada ekwipartycji energii). Odpowiednio średnia energia kinetyczna translacji jednego mola cząsteczek jest N<sub>A</sub> razy większa i na 1 stopień swobody przypada energia 0,5 k<sub>B</sub> T N<sub>A</sub> [J]. Jest oczywistym, że ruch translacyjny musi ustać przy T = 0 K.

*b) Energia rotacji* – jest związana z obrotem cząsteczki wokół własnych osi, co ilustruje rys. 3.1 Ruchowi rotacyjnemu większości cząsteczek również można przypisać trzy stopnie swobody (składowe rotacje wokół osi x, y, z). Jednak w przypadku cząsteczek liniowych rotacja wokół osi wiązania ma zaniedbywanie małą energię i takie cząsteczki charakteryzują się tylko dwoma stopniami swobody rotacji.



Rys. 3.1. Rotacje cząsteczek liniowych i nieliniowych 1) 2 stopnie swobody; 2) 2 stopnie swobody; 3) 3 stopnie swobody [2].

c) Energia oscylacji – jest związana z drganiami, czyli oscylacjami zrębów atomowych (jąder otoczonych powłokami elektronów nie uczestniczących w wiązaniach) wokół położenia równowagi. Ten rodzaj ruchu może być przedstawiony za pomocą modelu oscylatora mechanicznego (rys. 3.2), w którym wiązania między zrębami atomowymi pełnią rolę sprężyn. Liczba stopni swobody oscylacji dla cząsteczek liniowych zawierających n atomów wynosi 3n - 5 a dla cząsteczek nieliniowych 3n – 6 (n- liczba atomów w czasteczce).



Rys.3.2. Oscylacje zrębów atomowych 1) w liniowej cząsteczce dwuatomowej - jeden stopień Swobody; 2) w liniowej cząsteczce trójatomowej - 4 stopnie swobody;
3) w nieliniowej cząsteczce trójatomowej - 3 stopnie swobody [2].

*d) Energia elektronowa* - jest sumą energii kinetycznej ruchu elektronów oraz energii potencjalnej związanej z przyciąganiem elektronów przez jądro posiadające ładunek dodatni i odpychaniem przez sąsiednie elektrony. Energię tę oblicza się metodami chemii kwantowej na podstawie równania Schroedingera.

Zarówno energia rotacyjna jak i oscylacyjna oraz elektronowa cząsteczek są kwantowane. Oznacza to istnienie określonych dozwolonych poziomów energetycznych odległych od siebie o wartość odpowiedniego kwantu energii:

$$\Delta E = hv \qquad \qquad 3-1$$

Tym samym pochłanianie (absorpcja) przez cząsteczkę energii pobieranej z otoczenia lub oddawanie (emisja) energii do otoczenia odbywa się porcjami, czyli kwantami. Przy tym tylko kwanty energii charakterystyczne dla danej cząsteczki mogą być przez nią zaabsorbowane lub wyemitowane. Jeżeli zaś układ nie otrzymuje energii z otoczenia, to liczba cząsteczek charakteryzujących się niższym poziomem energetycznym ( $N_n$ )) jest większa od liczby cząsteczek o wyższym poziomie energetycznym ( $N_w$ ). Obsadzenie poziomów energetycznych jest opisane przez funkcję rozkładu energii Boltzmanna:

$$\frac{N_{w}}{N_{n}} = \exp(-\frac{h\nu}{k_{B}T}) = \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$$
3-2

Przy tym zasada nieoznaczoności Heisenberga mówi, że iloczyn różnicy energii między poziomami energetycznymi i czasu życia na danym poziomie energetycznym ( $\tau$ ) nie może być mniejszy niż  $\hbar: \Delta E \cdot \tau \ge \hbar$ . Im więc większa jest wartość  $\Delta E$ , to tym krótszy jest czas przebywania cząsteczki na wyższym poziomie energetycznym (tym mniejsza jest wartość  $\tau$ ). Zasada nieoznaczoności tłumaczy między innymi poszerzenie sygnałów obserwowanego w widmach absorpcyjnych i emisyjnych, gdzie zamiast linii występują rozmyte pasma w kształcie krzywej dzwonowej.



Rys. 3.3 Kontur pasma spektralnego [1].

Podstawowymi parametrami charakteryzującymi pasmo w widmie są częstość osi symetrii pasma ( $v_0$ ), szerokość połówkowa ( $\Delta v_{0,5}$ ), intensywność w maksimum pasma ( $I_{max}$ ) mierzona od tła pasma, a także intensywność całkowa ( $I_c$ ) określona przez powierzchnię pasma zawartą między linią tła i konturem pasma.

3-4a

Rejestrację i analizę jakościową oraz ilościową zmian energii promieniowania w wyniku oddziaływania z cząsteczkami przeprowadza się za pomocą aparatów nazwanych spektrometrami (detekcja elektroniczna), obecnie na ogół skomputeryzowanych.

#### 3.1. Absorpcja promieniowania, prawo Lamberta-Beera

Zdolność absorpcyjną substancji w roztworach przy określonej długości fali opisuje równanie różniczkowe Lamberta-Beera oparte na stwierdzeniu, że wzgledny ubytek natężenia promieniowania (I) pochłanianego przez roztwór związku chemicznego jest proporcionalny do steżenia molowego roztworu (c) i grubości warstwy (l) przez którą promieniowanie przechodzi:

$$-\frac{\mathrm{dI}}{\mathrm{I}} = (-\mathrm{dln}\,\mathrm{I}) = \varepsilon_{\mathrm{e}} \cdot \mathrm{c} \cdot \mathrm{d}\,l\,,\qquad 3-3$$

gdzie  $\varepsilon_e$  nazywany jest naturalnym molowym współczynnikiem absorpcji.

Z całkowania powyższego równania, przy oznaczeniu początkowego natężenia promieniowania symbolem (I<sub>0</sub>) a wartości natężenia promieniowania po przejściu przez roztwór symbolem (I), wynika:

$$\ln \frac{1}{I_0} = -\varepsilon_e \cdot c \cdot l \qquad 3-4$$
$$\frac{1}{I_0} = \exp(-\varepsilon_e \cdot c \cdot l) \qquad 3-4a$$

lub równoważnie

Przy zastosowaniu logarytmu dziesiętnego równanie Lamberta-Beera przyjmuje postać:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\frac{\varepsilon_e}{2,303} \cdot c \cdot l = -\varepsilon \cdot c \cdot l \qquad 3-5$$

lub równoważnie

$$\frac{1}{I_0} = 10^{(-\varepsilon \cdot c \cdot l)}$$
 3-5a

Współczynnik proporcjonalności ε określany jest nazwą dziesiętnego molowego współczynnika absorpcji ( $\varepsilon = \frac{\varepsilon_e}{2.303}$ ).

W praktyce, w opisie widm podawana jest często przepuszczalność (transmisja, transmitancja) T = I/I<sub>0</sub>, bądź procent przepuszczalności: T% = (I/I<sub>0</sub>) 100. Z kolei absorpcją (absorbancją) nazywana jest zdolność pochłaniania promieniowania *zdefiniowana jako:*  $A = \log I_0 / I = -\log T = \log(1/T)$ 

Prawo Lamberta-Beera może być zatem zapisane w postaci:

$$A = \log \frac{l_0}{l} = \frac{\varepsilon_e}{2,303} \cdot c \cdot l = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad 3-6$$

$$\frac{I_0}{I} = 10^{(\varepsilon \cdot c \cdot l)} = 10^{-T}$$
 3-6a

W układzie jednostek SI zarówno naturalny molowy współczynnik absorpcji ( $\varepsilon_e$ ) jak i dziesiętny molowy współczynnik absorpcji ( $\varepsilon$ ) mają wymiar [m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>].

Jednak w spektroskopii przyjęło się podawanie wartości obu współczynników w jednostkach dziesięciokrotnie większych [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]. Wyraża się wtedy stężenie roztworu w molach na dm<sup>3</sup> a grubość warstwy absorpcyjnej w cm. W takim przypadku dziesiętny molowy współczynnik absorpcji (ɛ) odpowiada absorpcji (absorbancji) roztworu zawierającego 1 mol substancji w 1 dm<sup>3</sup> przy grubości warstwy absorpcyjnej 1 cm.

**Przykład:** jakie powinno być stężenie roztworu związku X (w nieabsorbujacym rozpuszczalniku), aby warstwa roztworu o grubości 1 cm zaabsorbowała 60% padającego na roztwór promieniowania elektromagnetycznego o pewnej długości fali  $\lambda$ . Przy tej długości fali wartość dziesiętnego molowego współczynnika absorpcji związku X w danym rozpuszczalniku wynosi  $\varepsilon = 100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Dane: l = 1 cm,  $\varepsilon = 100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $I = 0,4 \text{ I}_0$ 

$$\log I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

stąd

$$c = (\log \frac{I_0}{I}) / \epsilon \cdot l = (\log \frac{1}{0.4}) / (100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1\text{cm}) = 3.98 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

**Przykład:** Obliczenie dziesiętnego molowego współczynnika absorpcji pewnej substancji jeżeli przepuszczalność jej roztworu o stężeniu 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> przy pewnej długości fali ( $\lambda$ ) wynosi T= 56% (T = 0,56), w kuwecie o grubości 0,5 cm.

$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

stąd

$$\varepsilon = (\log \frac{1}{T})/c \cdot l = \frac{\log \frac{1}{0.56}}{10^{-3} \operatorname{moldm}^{-3} \cdot 0.5 \operatorname{cm}^{-3}} = 5.04 \cdot 10^{2} \operatorname{dm}^{3} \operatorname{mol}^{-1} \operatorname{cm}^{-1}$$

Obliczenie absorpcji promieniowania i przepuszczalności (transmisji) roztworu po zwiększeniu stężenia do 0,01 mol dm<sup>-3</sup> (przy tej samej długości fali)

A = log I<sub>0</sub>/I = 
$$\varepsilon \cdot c \cdot l$$
 = 5,04 · 10<sup>2</sup> dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> · 0,5 cm · 0,01 mol dm<sup>-3</sup> = 2,5

Ponieważ A =  $-\log T$  to  $\log T = -A = -2,5$ 

Zatem: T= 0,00316 T% = (T) 100 = 0,316%  $\log 0.4 = -0.398$ 

Jeżeli nie jest znana masa cząsteczkowa badanej substancji, to stosowany jest tzw. właściwy współczynnik absorpcji  $\varepsilon_{wł}$  o wymiarze [cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>], który odpowiada absorpcji (absorbancji) roztworu zawierającego 1g substancji w 1 cm<sup>3</sup>, przy grubości warstwy absorbującej 1 cm. Niekiedy stosowany jest 100 krotnie większy współczynnik:  $\varepsilon_{(wł)}_{1cm}^{1\%} = 10^2 \cdot \varepsilon_{wł}$  [cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>], odpowiadający absorpcji (absorbancji) roztworu zawierającego 1g substancji w 100 cm<sup>3</sup> przy grubości warstwy absorbującej 1 cm.

Wielkość współczynników absorpcji jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa przejść między poziomami energetycznymi cząsteczek i zależy od energii fotonów promieniowania hv.

*Zjawisko absorpcji promieniowania wykorzystywane jest do celów analitycznych* przy spełnieniu następujących warunków:

1) absorpcja zależy w sposób liniowy od stężenia

2) absorpcja jest addytywna, tzn. dla roztworu wieloskładnikowego jest sumą absorpcji jego składników.

Wymienione założenia spełnione są wtedy, kiedy nie występują w układzie silne oddziaływania międzycząsteczkowe. Odchylenia są wynikiem takich procesów zachodzących w roztworach, jak asocjacja, hydroliza, dysocjacja.

### 4. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią

Przy uwzględnieniu zakresów energii promieniowania (częstości promieniowania) wyróżnia się spektroskopię gamma, rentgenowską, spektroskopię optyczną w podczerwieni (IR), w świetle widzialnym i nadfiolecie (UV-Vis) oraz radiospektroskopię w zakresie mikrofalowym, krótkofalowym i długofalowym. Innym kryterium podziału są różne formy energii cząsteczek – wyróżnia się spektroskopię elektronową, oscylacyjną, rotacyjną, elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) i jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR).

### 4.1. Poziomy energetyczne rotacji cząsteczek i absorpcyjne widma rotacyjne

Wiemy już, że cząsteczki wykonują ruch obrotowy wokół swobodnych osi obrotu (patrz rys.3.1). W ruchu tym kwantowany jest (zmienia się skokowo) moment pędu cząsteczki (I $\omega$ ), określony przez iloczyn jej prędkości kątowej  $\omega$  (w radianach na sekundę) i momentu bezwładności (I):

$$\mathbf{I} = \mathbf{m}_{\text{red}} \cdot \mathbf{R}^2 \quad [\text{kg m}^2]$$

gdzie R to odległość międzyatomowa czyli długość wiązania. Symbol m<sub>red</sub> oznacza masę zredukowaną cząsteczki:

$$m_{red} = \frac{M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2) \ 6,02 \cdot 10^{23}} \ [kg]$$
 4-2

Z rozwiązania równania Schrödingera wynika następujące wyrażenie opisujące moment pędu cząsteczki w ruchu obrotowym:

$$I\omega = \frac{h}{2\pi}\sqrt{J(J+1)} = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$
 4-3

gdzie J = 0, 1, 2, 3... liczba kwantowa rotacji. (*Przypomnienie:*  $1J = m^2 kg s^{-2}$ )

Jak widać,  $\omega$  może przyjmować wyłącznie wartości 0,  $\frac{\sqrt{2}}{I}$  ħ,  $\frac{\sqrt{6}}{I}$  ħ,  $\frac{\sqrt{12}}{I}$  ħ itd.

Odpowiednio I $\omega$  może wynosić 0,  $\sqrt{2}$  ħ,  $\sqrt{6}$  ħ,  $\sqrt{12}$  ħ itd.

Stad

Biorąc pod uwagę, że energię kinetyczną określa wyrażenie:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \frac{(I\omega I^2)}{I} = \frac{1}{2} I\omega^2 [J]$$
 4-5

stwierdzamy, że *energia rotacji cząsteczek jest wielkością kwantowaną*. Z podstawienia prawej strony równania 4-4 do 4-5 wynika, że wartość energii rotacji zależy od momentu bezwładności cząsteczki (I) i liczby kwantowej rotacji J:

$$E_{\rm rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} (J+1)J$$
 4-6

Podkreślić należy, że według tzw. reguły wyboru możliwe są wyłącznie przejścia między sąsiednimi poziomami rotacji, czyli  $\Delta J = \pm 1 J$  (plus przy przejściu na wyższy poziom, a minus na niższy).

Odpowiednio, 
$$E_{rot} = 0$$
 przy  $J = 0$ ;  $E_{rot} = 2 \frac{h^2}{8\pi^2 I}$  przy  $J = 1$ ;

$$E_{rot} = 6 \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$
 przy J = 2,  $E_{rot} = 12 \frac{h^2}{8\pi^2 I}$  przy J = 3 itd.

Charakterystyczna dla danej cząsteczki wartość ilorazu:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [J]$$
 4-7

określana jest mianem jej stałej rotacyjnej (B). Pozwala to na zapisanie równania 4-6 w prostszej formie:

$$E_{rot} = B(J+1)J$$
 4-8

Łatwo można stwierdzić, że sąsiednie poziomy energii rotacji charakteryzujące się kolejnymi liczbami kwantowymi J różnią się o wartość:

$$\Delta E_{\text{rot}} = E_{J+1} - E_J = B[(J+2)(J+1) - (J+1)J] = 2B(J+1) \ [J]$$
4-9

Zauważamy, że przejście między poziomami rotacji o liczbie kwantowej J = 0 i J = 1 związane jest ze zmianą energii  $\Delta E_{rot} = 2B$  [J]. Z kolei przy przejściu między poziomami określonymi przez liczbę kwantową J = 1 i J = 2 zmiana energii wynosi  $\Delta E_{rot} = 4B[J]$ , a  $\Delta E_{rot} = 6B[J]$  przy przejściu miedzy poziomami zdefiniowanymi przez J = 2 i J = 3 itd. Przy tym w przypadku niektórych prostych cząsteczek energia najniższych poziomów rotacji jest mniejsza od wartości k<sub>B</sub>T = 4 10<sup>-21</sup> J/cząsteczkę (2,4 kJ/mol). Stwierdzamy, że różnica energii między kolejnymi poziomami rotacyjnymi rośnie sukcesywnie o wartość  $\Delta\Delta E_{rot} = 2B$  w miarę wzrostu liczby kwantowej rotacji J. Aby wyrazić energię w cm<sup>-1</sup>, co jest często stosowane w spektroskopii, podaje się stałą rotacji również w takich jednostkach:

$$\overline{B} = \frac{B[J]}{h[Js] \cdot c[cms^{-1}]} = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I} [cm^{-1}] = \frac{10^2 h}{8\pi^2 c \cdot I} [m^{-1}]$$
 4-10

W takim przypadku różnica sąsiednich poziomów energetycznych rotacji jest opisana wyrażeniem:  $\Delta \overline{E}_{rot} = 2\overline{B}(J+1) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$  4-11 i w miarę wzrostu liczby kwantowej J zwiększa się zawsze o stałą wartość  $\Delta \Delta \overline{E}_{rot} = 2\overline{B}$ , co ilustruje rys. 4.1.



Rys 4.1. Schemat absorpcyjnych przejść rotacyjnych i widmo rotacyjne dwuatomowej cząsteczki CO.

Absorpcyjne widmo rotacyjne odzwierciedla przejścia między sąsiednimi poziomami rotacji w wyniku absorpcji fotonu o odpowiedniej energii. Jak widać na rys. 4.1, ponieważ różnica energetyczna między sąsiednimi poziomami rotacyjnymi odpowiedzialnymi za pasma absorpcyjne w widmie rotacyjnym rośnie zawsze o jednakową wartość  $2\overline{B}$ , to odległość miedzy pasmami w tego typu widmie jest też zawsze jednakowa ( $2\overline{B}$ ). Tym samym proste jest wyznaczenie wartości stałej rotacji ( $\overline{B}$ ) na podstawie widm otrzymanych na drodze doświadczalnej. Oczywiście im więcej fotonów o danej częstości zostaje zaabsorbowanych, tym mniejsza jest przepuszczalność (transmisja) T = I/I<sub>o</sub> i tym silniejsza absorpcja. Stosunek intensywności pasm przejść rotacyjnych jest określony przez stosunek obsadzeń poziomów rotacyjnych. Największa intensywność pasma absorpcyjnego o liczbie falowej 8 $\overline{B}$  w widmie na rys. 4.1 dostarcza informacji, że najwięcej cząsteczek CO znajduje się na poziomie J = 3 i zatem przejście do poziomu J = 4 jest najbardziej prawdopodobne.

Zauważamy, że przejście od najniższego poziomu rotacji (J = 0) do sąsiedniego wyższego poziomu (J = 1) wymaga energii rzędu 0,04 - 1,5 kJ/mol co odpowiada liczbom falowym rzedu 3 - 100 cm<sup>-1</sup> i długościom fali od  $10^{-2}$  cm do 0.3 cm. Przejścia między poziomami rotacji mogą być więc obserwowane w mikrofalowym zakresie widma oraz w zakresie dalekiej podczerwieni. Promieniowanie elektromagnetyczne o liczbie falowej mniejszej od 100 cm<sup>-1</sup> (długość fali >  $10^{-2}$  cm =  $10^{2}$  µm ) absorbowane przez cząsteczkę ulega przekształceniu w energie jej rotacji. Oczywiście warunkiem oddziaływania miedzy promieniowaniem elektromagnetycznym wystapienia a cząsteczką jest dopasowanie energii pochłanianego fotonu do różnicy energii jej poziomów rotacyjnych. Dodatkowym warunkiem jest występowanie w czasteczce trwałego momentu dipolowego. Cząsteczki nie posiadające trwałego momentu dipolowego jak H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> nie dają absorpcyjnych widm rotacyjnych.

Widma rotacyjne otrzymywane techniką spektroskopii mikrofalowej lub dalekiej podczerwieni są wykorzystywane do wyznaczenia długości wiązań w cząsteczkach. Te informacje strukturalne zawarte są w momencie bezwładności I, który decyduje o odległości poziomów rotacyjnych i jest związany ze stałą  $\overline{B}$  równaniem 4-10  $[\overline{B} = h/(8\pi^2 I \cdot c) \text{ cm}^{-1}]$ . Wystarczy więc wyznaczyć odległości między pasmami w widmie rotacyjnym ( $2\overline{B}$ ), aby następnie określić wartość momentu bezwładności:

$$I = \frac{h}{8\pi^2 \overline{B} \cdot c} [kg \cdot m^2]$$
 4-12

A ponieważ  $I = m_{red} \cdot R^2$  (wzór 4-1), to tym samym można określić długość wiązania:

$$R[m] = \sqrt{\frac{I[kg m^{2}]}{m_{red}[kg]}} = \sqrt{\frac{h[kg m^{2}s^{-1}]}{8\pi^{2}\overline{B} \cdot [cm^{-1}] \cdot c[cm \cdot s^{-1}] \cdot m_{red}[kg]}}$$
(*Przypomnienie:* h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s = 6,62 \cdot 10^{-34} kg m^{2} \cdot s^{-1})

W cieczach rotacje są zahamowane i zatem widma rotacyjne można obserwować wyłącznie dla substancji w stanie gazowym.

**Przykład:** W widmie rotacyjnym cząsteczki CO występują kolejne pasma absorpcyjne przy  $\overline{v} = 3,84$  cm<sup>-1</sup>, 7,68 cm<sup>-1</sup> i 11,51 cm<sup>-1</sup>, odpowiednio do przejść między poziomami rotacji:  $0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$  itd.

Zatem  $B = 3,84 : 2 = 7,68 : 4 = 11,51 : 6 = 1,92 \text{ cm}^{-1}$  i dla cząsteczki CO:

$$I = \frac{h}{8\pi^2 \overline{B} \cdot c} [kg m^2] = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} kg m^2 \cdot s^{-1}}{8\pi^2 1,92 cm^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{10} cm \cdot s^{-1}} = 1,45 \cdot 10^{-46} [kg m^2]$$

Masa zredukowana wynosi w tym przypadku:

$$m_{\text{red},\text{CO}} = \frac{M_{\text{C}} \cdot M_{\text{O}}}{(M_{\text{C}} + M_{\text{O}})6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{0,012 \cdot 0,016}{(0,012 + 0,016)6,02 \cdot 10^{23}} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

A ponieważ I =  $m_{red} \cdot R^2$  [kg m<sup>2</sup>] (równanie 4-1), to odległość między atomami C i O w cząsteczce C-O wynosi:

$$R = \sqrt{\frac{I [kgm^{2}]}{m_{red} [kg]}} = \sqrt{\frac{1.45 \cdot 10^{-46} [kgm^{2}]}{1.14 \cdot 10^{-26} [kg]}} = 1.13 \cdot 10^{-10} m = 1.13 \cdot 10^{-8} cm$$

Na podstawie położenia pasm absorpcyjnych w widmie rotacyjnym CO łatwo możemy stwierdzić, że przejście  $0 \rightarrow 1$  wymaga energii  $\Delta E = 7,6 \ 10^{-23}$  J/cząsteczkę i o taką też wartość wzrasta sukcesywnie energia każdego następnego poziomu rotacji ( $\Delta \Delta E = 7,6 \ 10^{-23}$  J/cząsteczkę).

# 4.2. Poziomy energetyczne oscylacji cząsteczek i absorpcyjne widma oscylacyjne oraz oscylacyjno-rotacyjne.

Jak pokazuje rys. 4.2, wśród drgań zrębów atomowych wokół stanu równowagi w cząsteczkach wyróżnia się:

- drgania rozciągające nazywane też walencyjnymi (ang. stretching), w tym symetryczne i asymetryczne, polegające na rytmicznych zmianach (zwiększaniu i zmniejszaniu) odległości zrębów atomowych wzdłuż osi wiązania (zmiana długości wiązań bez zmiany kątów między wiązaniami);

- drgania zginające lub deformacyjne (ang. bendig), w tym nożycowe (ang. scissoring), wahadłowe (ang. rocking), skręcające (ang. twisting) i wachlarzowe (ang. wagging), polegające na zmianie kątów między wiązaniami atomów lub na ruchu grupy atomów w stosunku do reszty cząsteczki.



Rys.4.2. Oscylacje zrębów atomowych w cząsteczkach wody

Do opisu zjawiska oscylacji zrębów atomowych wykorzystywane są modele pochodzące z klasycznej mechaniki, a mianowicie prosty oscylator harmoniczny dwie masy  $m_1$  i  $m_2$  połączone sprężyną o stałej siłowej f [N/m] (patrz rys. 3.2) oraz oscylator anharmoniczny (patrz poniżej), przy uwzględnieniu kwantowania energii w obu przypadkach.

W przybliżeniu oscylatora harmonicznego zakłada się stosowalność prawa Hooka, zgodnie z którym siła przeciwdziałająca zmianie odległości jąder atomowych jest proporcjonalna do wychylenia jąder ze stanu równowagi (q) i jest skierowana przeciwnie do ich przesunięcia:  $F = -f \cdot q$ . Współczynnikiem proporcjonalności jest stała siłowa wiązania (f) równa sile powodującej jednostkowe wychylenie oscylatora harmonicznego od stanu równowagi. *Wartość stałej siłowej wiązania* (f) określa częstość drgań własnych dwujądrowego oscylatora cząsteczkowego (v):

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} [Hz]$$

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

$$4-14a$$

gdzie  $m_{red} \cdot [kg]$  to masa zredukowana

Z rozwiązania równania Schrödingera dla harmonicznego dwujądrowego oscylatora cząsteczkowego wynikają kwantowane wartości energii stanów oscylacyjnych w postaci wyrażenia:

$$E_{\text{osc. harm}} = h \nu (v + \frac{1}{2}) = h c \nu (v + \frac{1}{2}) [J]$$
 4-15

gdzie v = 0, 1, 2, 3.... jest liczbą kwantową oscylacji. Po uwzględnieniu wzoru opisującego częstość oscylacji (4-14) otrzymujemy:

$$E_{\text{osc.harm}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_{\text{red}}}} \cdot (v + \frac{1}{2}) [J] = \hbar \sqrt{\frac{f}{m_{\text{red}}}} (v + \frac{1}{2}) [J]$$
 4-16

Jak widać energia harmonicznego oscylatora cząsteczkowego może się zmieniać wyłącznie skokowo, przy czym przejścia możliwe są tylko między najbliższymi, sąsiednimi poziomami energetycznymi oscylacji (reguła wyboru:  $\Delta v = \pm 1$ , znak plus dotyczy przejść z pochłonięciem energii, a znak minus przejść z wyemitowaniem energii). Łatwo można stwierdzić, że poziomy energetyczne oscylacji różnią się zawsze o jednakową wartość (lit. [4], rys. 12.15), zależąc od stałej siłowej wiązania i masy zredukowanej oscylatora:

$$\Delta \text{Eosc. harm} = E_{v+1} - E_v = hv(v+1+0,5) - hv(v+0,5) =$$
  
=  $hv = \hbar \sqrt{\frac{f}{m_{red}}}$  [J] 4-17

skąd po obustronnym podzieleniu przez hc:

$$\Delta \overline{E}_{\text{osc. harm}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_{\text{red}}}} \quad [\text{cm}^{-1}] \qquad 4-17a$$

Tak więc najmniejsza możliwa energia oscylatora harmonicznego na najniższym. poziomie, przy v = 0, określana mianem energii poziomu zerowego) jest równa:

$$E = \frac{1}{2}h\nu = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{f}{m_{red}}} [J]$$
  
$$\overline{E}_{osc.harm} = \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{f}{m_{red}}} [cm^{-1}]$$

Oznacza to, że w żadnych warunkach oscylacje zrębów atomowych nie ustają, podczas gdy energia rotacji na poziomie J = 0 jest równa zeru.

Kolejne dozwolone poziomy energetyczne oscylacji to:

przy v = 1 
$$E_1 = \frac{3}{2}hv[J] = \frac{3}{2}\hbar\sqrt{\frac{f}{m_{red}}}[J];$$
  
przy v = 2  $E_2 = \frac{5}{2}hv[J] = \frac{5}{2}\hbar\sqrt{\frac{f}{m_{red}}}[J];$   
przy v = 3  $E_3 = \frac{7}{2}hv[J] = \frac{7}{2}\hbar\sqrt{\frac{f}{m_{red}}}[J];$ 

W widmie absorpcyjnym lub emisyjnym można zatem oczekiwać jednego pasma o częstości i liczbie falowej określonych odpowiednio wzorem 4-14 i 4-14a.

Zauważamy, że przejście między sąsiednimi poziomami wymaga energii rzędu 0,25 kJ/mol do 50 kJ/mol, co odpowiada liczbom falowym z zakresu  $\overline{v} = 20 \text{ cm}^{-1}$  do 12500 cm<sup>-1</sup> i długościom fali rzędu  $\lambda = 5 \cdot 10^{-2}$  cm do 2,5  $\cdot 10^{-4}$  cm. Przejścia między poziomami oscylacji mogą być więc obserwowane w podczerwonym zakresie widma (w dalekiej podczerwieni przy liczbach falowych z zakresu  $\overline{v} = 20 \text{ cm}^{-1}$ do 400 cm<sup>-1</sup> i

 $\lambda = 25 \cdot 10^{-4}$  cm do  $5 \cdot 10^{-2}$  cm, w średniej podczerwieni przy  $\overline{v} = 400$  cm<sup>-1</sup> do 4000 cm<sup>-1</sup> i  $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-4}$  cm do  $25 \cdot 10^{-4}$  cm oraz w bliskiej podczerwieni przy  $\overline{v} = 4000$  cm<sup>-1</sup> do 12500 cm<sup>-1</sup> i  $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-4}$  cm do  $2,5 \cdot 10^{-4}$  cm).

*Trzeba pamiętać, że w podczerwieni można obserwować tylko te drgania zrębów atomowych, które powodują rytmiczne zmiany momentu dipolowego.* Spośród cząsteczek dwuatomowych powyższy warunek mogą spełnić wyłącznie cząsteczki heterojądrowe. Na przykład drgania antysymetryczne w cząsteczce CO<sub>2</sub> są aktywne w podczerwieni (absorpcja 2350 cm<sup>-1</sup>), bowiem drganiom tym towarzyszą zmiany momentu dipolowego. W rezultacie zmienne pole elektryczne wytwarzane przez zmiany rozkładu ładunku w czasie drgań antysymetrycznych cząsteczki sprzęga te drgania ze zmiennym polem elektrycznym promieniowania elektromagnetycznego. Nieaktywne w podczerwieni są natomiast symetryczne drgania liniowej cząsteczki CO<sub>2</sub>, gdyż nie towarzyszą im zmiany momentu dipolowego. Model oscylatora harmonicznego przedstawia jednak jedynie w przybliżeniu sytuację realnych cząsteczek, w których w rzeczywistości występują drgania anharmoniczne i przestaje obowiązywać reguła wyboru  $\Delta v = \pm 1$ . Model ten nie uwzględnia też między innymi możliwości dysocjacji wiązania przy dużych odległościach między atomami.

Bardziej dokładny opis drgań cząsteczkowych uzyskano przy zastosowaniu modelu oscylatora anharmonicznego. W przypadku modelu oscylatora anharmonicznego odległości poziomów energetycznych nie są jednakowe, lecz maleją w miarę wzrostu liczby kwantowej (v). Ponadto dozwolone są przejścia między odległymi poziomami oscylacyjnymi, dla których kwantowa liczba oscylacji zmienia się o  $\Delta v = \pm 2$ ,  $\Delta v = \pm 3$ , obok przejść  $\Delta v = \pm 1$ . Także stała siłowa wiązania jest różna na różnych poziomach energetycznych.

Rozwiązanie równania Schrödingera prowadzi do następującego wyrażenia na energię oscylatora anharmonicznego:

$$E_{\text{osc.anharm}} = h\nu_{0} \left[ (v + \frac{1}{2}) - x (v + \frac{1}{2})^{2} \right] =$$
$$= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f_{0}}{m_{\text{red}}}} \cdot \left[ (v + \frac{1}{2}) - x (v + \frac{1}{2})^{2} \right] \quad [J]$$
 4-18

gdzie x to współczynnik anharmoniczności, oznaczający odstępstwo oscylatora od prawa Hooka,  $f_o$  - stała siłowa na zerowym poziomie energetycznym, v = 0.

Tak więc różnica poziomów energii oscylacji w przybliżeniu oscylatora anharmonicznego wynosi:

$$\Delta E_{\text{osc.anharm}} = E_{v+1} - E_v = hv_0 [1 - 2x(v+1)] [J] =$$

$$= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f_0}{m_{\text{red}}}} \cdot [1 - 2x(v+1)] [J] =$$

$$= \hbar \sqrt{\frac{f_0}{m_{\text{red}}}} \cdot [1 - 2x(v+1)] [J]$$
4-19

skąd po obustronnym podzieleniu przez hc:

$$\Delta \overline{E}_{osc.\,anharm} = \overline{v_0} [1 - 2x(v+1)] [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m_{red}}} [1 - 2x(v+1)] [cm^{-1}]$$
 4-19a

Odpowiednio, najmniejsza możliwa energia cząsteczkowego oscylatora anharmonicznego na poziomie przy v = 0, określana mianem energii poziomu zerowego jest równa:

$$E_{\text{osc.anharm}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f_o}{m_{\text{red}}}} \cdot [(v + \frac{1}{2}) - x (v + \frac{1}{2})^2] [J]$$
  
$$\overline{E}_{\text{osc.harm}} = (\frac{1}{2} - \frac{1}{4}x)(\frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_o}{m_{\text{red}}}} [\text{cm}^{-1}]$$

Kolejne dozwolone poziomy energetyczne cząsteczkowego oscylatora anharmonicznego to:

przy v=1 
$$\overline{E_1} = (\frac{3}{2} - \frac{9}{4}x)(\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{f_o}{m_{red}}} [cm^{-1}]$$
  
przy v=2  $\overline{E_2} = (\frac{5}{2} - \frac{25}{4}x)(\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{f_o}{m_{red}}} [cm^{-1}]$ 

przy v=3 
$$\overline{E_3} = (\frac{7}{2} - \frac{49}{4}x)(\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{f_o}{m_{red}}} [cm^{-1}]$$

Krzywą przedstawiającą energię potencjalną anharmonicznego oscylatora cząsteczkowego jako funkcję wychylenia (r) zrębów atomowych od położenia równowagowego (r<sub>r</sub>) przy uwzględnieniu możliwości przejść absorpcyjnych między poziomami oscylacji ilustruje rys. 4.3. Krzywa ta ma przebieg zbliżony do paraboli w pobliżu minimum odpowiadającego niewielkim wychyleniom zrębów atomowych od położenia równowagowego (r<sub>e</sub>), kiedy to cząsteczkę można traktować jako oscylator harmoniczny. Przy r < r<sub>e</sub>, w wyniku silnego odpychania zrębów atomowych krzywa energii jest bardziej stroma od paraboli, a przy r > r<sub>e</sub> wznosi się wolniej niż parabola, przechodząc przy wystarczająco dużych wartościach r w linię prostą równoległą do osi odciętych. Ma to miejsce wtedy, kiedy przy dużym oddaleniu atomów następuje zerwanie wiązania (dysocjacja).



Rys. 4.3. Przejścia absorpcyjne w oscylatorze anharmonicznym

Ponieważ wielkość średniej energii translacji (k<sub>B</sub>T) jest znacznie mniejsza od odległości między oscylacyjnymi poziomami energetycznymi, w temperaturze pokojowej praktycznie wszystkie cząsteczki znajdują się na zerowym poziomie oscylacyjnym. Stąd też przejście odpowiadające jednostkowej zmianie kwantowej liczbie oscylacji  $\Delta v = +1$ , nazywane tonem podstawowym, jest najbardziej prawdopodobne i stąd odpowiednie pasmo w widmie ma największe natężenie. Przejścia  $\Delta v = +2$ ,  $\Delta v = +3$  i  $\Delta v = +4$  nazywane są odpowiednio pierwszym nadtonem, drugim nadtonem i trzecim nadtonem. Prawdopodobieństwo tych przejść maleje w miarę wzrostu odległości poziomów oscylacji, co przejawia się w widmie coraz mniejszą intensywnością kolejnych pasm absorpcyjnych. Jeżeli prawie wszystkie cząsteczki danej substancji w danych warunkach znajdują się na zerowym poziomie oscylacyjnym, to udział przejść z pierwszego poziomu na wyższe jest w widmie niezauważalny i przy analizie widma stosowane jest przybliżenie oscylatora harmonicznego. *Dla chemika najbardziej interesujące są widma oscylacyjne otrzymane w zakresie miedzy 4000 cm<sup>-1</sup> i 400 cm<sup>-1</sup>.* Ich analiza stanowi jedną z ważnych metod określania budowy związków chemicznych. W zakresie 4000 cm<sup>-1</sup> do 1300 cm<sup>-1</sup> występują pasma charakterystyczne dla poszczególnych ugrupowań w cząsteczce. Z kolei w zakresie 1300 cm<sup>-1</sup>– 400 cm<sup>-1</sup> obserwowane są pasma charakterystyczne dla całości cząsteczki i dlatego ten ostatni nazywany jest obszarem odcisku palca (finger print). Na podstawie wartości liczb falowych odpowiadających maksimom absorpcji można wnioskować nie tylko o obecności określonych ugrupowań i wiązań w cząsteczkach badanych związków ale też o ich braku.



Rys. 4.4. Przykład widma absorpcyjnego IR dla heksanu

W przykładowym widmie heksanu (rys. 4.4), w zakresie 3000-2800 cm<sup>-1</sup> występują silne pasma drgań rozciągających C-H - asymetrycznych i symetrycznych w grupach CH<sub>3</sub> i CH<sub>2</sub> oraz w zakresie 1470-1350 cm<sup>-1</sup> pasma drgań deformacyjnych CH<sub>3</sub> i CH<sub>2</sub>. Charakterystyczne pasmo przy około 720 cm<sup>-1</sup> jest związane z drganiami deformacyjnymi szkieletu zawierającego co najmniej 4 grupy metylenowe.

Pomocne jest zawsze porównanie liczb falowych pasm w otrzymanym widmie ze stabelaryzowanymi charakterystycznymi liczbami falowymi szeregu grup atomów w licznych monografiach. Poniżej wymienione są liczby falowe odpowiadające maksimum absorpcji promieniowania IR przez niektóre wybrane ugrupowania:

typ oscylacji	liczba falowa
C-H (alkeny) drgania rozciągające	$3000-3100 \text{ cm}^{-1}$
C-H (alkany)drgania rozciągające	$2850-2970 \text{ cm}^{-1}$
C-H drgania deformacyjne	$1360-1470 \text{ cm}^{-1}$
C-C (alkany) drgania rozciągające	$1300 - 800 \text{ cm}^{-1}$
C=C (alkeny)drgania rozciągające	$1620-1680 \text{ cm}^{-1}$
C≡C drgania rozciągające	$2150-2260 \text{ cm}^{-1}$
C=O drgania rozciągające	$1645-1850 \text{ cm}^{-1}$

Oczywiście, zgodnie z równaniem 4-14 i 4-14a, im większa jest stała siłowa wiązania, tym większa jest częstość oscylacji i tym samym wartość liczby falowej.

Natomiast im cięższe są atomy danego ugrupowania, tym mniejsza jest częstość drgań. Na przykład, w widmie chloroformu CHCl<sub>3</sub> częstość drgania rozciągającego C-H wynosi 3020 cm<sup>-1</sup> a dla jego deuterowanego odpowiednika CDCl<sub>3</sub> C-D 2260 cm<sup>-1</sup>. Także pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym O-H w wodzie obejmuje zakres od 2900 do 3800 cm<sup>-1</sup>, a w wodzie ciężkiej pasmo drgań rozciągających O-D występuje między 2100 a 2800 cm<sup>-1</sup>. Przesunięcie położenia pasma wskutek zdeuterowania wykorzystywane jest często w celu ustalenia częstości walencyjnych (rozciągających) X-H (gdzie X = C, N). Stosunek częstości XH do X-D powinien być równy w przybliżeniu  $\sqrt{2}$ . Występowanie znacznie mniejszej wartości tego stosunku wskazuje na sprzężenie z innym oscylatorem. Warto wiedzieć, że często wyniku sprzężenia drgań rozciągających i deformacyjnych występują w widmie ważne pasma absorpcyjne charakterystyczne dla niektórych grup.

Z widm IR można korzystać dla wyznaczenia stałych siłowych wiązań i ich długości w różnych stanach oscylacyjnych. Najprostsza jest sytuacja w przypadku pojedynczego oscylatora, jakim jest dwuatomowa cząsteczka. Znając częstość tonu podstawowego i jednego nadtonu można obliczyć częstość drgań na poziomie zerowym ( $v_0$ ), stałą siłową na tym poziomie ( $f_0$ ) oraz współczynnik anharmoniczności (x).

**Przykład:** w widmie IR dla HCl występuje ton podstawowy przy 2885,9 cm<sup>-1</sup> i pierwszy nadton przy 5668,0 cm<sup>-1</sup>. Po podstawieniu tych danych do wzoru 4-19  $(\Delta \overline{E}_{osc.anharm} [cm^{-1}] = \overline{v_0} [1-2x(v+1)])$  otrzymujemy dwa równania:

$2885,9 = v_o [1-2x]$	dla v=0
$5668,0-2885,9 = \overline{v_o}$ [1-4x]	dla v=1

Z rozwiązania wynika współczynnik anharmoniczności x = 0,0173 i liczba falowa dla oscylacji na poziomie zerowym  $\overline{v_o}$  = 2989 cm<sup>-1</sup>. Można więc obliczyć energię dysocjacji wiązania:  $D = \frac{\overline{v_o}}{4x}$  [cm<sup>-1</sup>] [1,2].

Pamiętając, że częstość oscylacji atomów wokół położenia równowagi w cząsteczce i tym samym liczba falowa zależy od stałej siłowej wiązania i masy zredukowanej oscylujących atomów (wzór 4-14a), po określeniu liczby falowej na poziomie zerowym  $\overline{v_0}$  można obliczyć stałą siłową na tym poziomie,  $f_0$ .

W przybliżeniu oscylatora anharmonicznego  $\overline{v} = 2885,9$  cm<sup>-1</sup> dla przejścia miedzy poziomami 0 do 1 w cząsteczce HCl. Stąd:

 $f_{o} = 4\pi^{2}c^{2}m_{red}(\overline{v_{o}})^{2} = 4\pi^{2}(3\cdot10^{8}\text{ m s}^{-1})^{2} (1,6310^{-24}\text{ kg})(2989\cdot10^{2}\text{ m}^{-1})^{2} = 5,16\cdot10^{2}\text{ N/m} = 5,16\text{ N/cm}$ 

4-20

Z kolei w przybliżeniu oscylatora harmonicznego  $\overline{v} = 2885.9 \text{ cm}^{-1} \text{ i stąd}$  $f_o = 4\pi^2 c^2 m_{red} (\overline{v_o})^2 = 4\pi^2 (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 (1.6310^{-24} \text{ kg})(2885.9 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1})^2 = 4.84 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1} = 4.84 \text{ N cm}^{-1}$ 

4-20a

Dane dotyczące stałych siłowych pozwoliły między innymi na wykazanie różnic między wiązaniem kowalencyjnym (np. dla H<sub>2</sub>  $f_0 = 5,07-5,7 \text{ N cm}^{-1}$ ), kowalencyjnym spolaryzowanym (np. dla HCl  $f_0 = 4,84-5,16 \text{ N cm}^{-1}$ ) i jonowym (np. dla NaCl  $f_0 = 1,2 \text{ N cm}^{-1}$ ).

Trzeba mieć świadomość, że każdemu poziomowi energii oscylacyjnej cząsteczki odpowiada zespół poziomów energii rotacji (patrz rys. 4.11 – rozdz. 4.3.5). Tak więc przejściu absorpcyjnemu między dwoma stanami oscylacyjnymi cząsteczki mogą towarzyszyć przejścia między poszczególnymi stanami rotacyjnymi, które zajmuje cząsteczka w każdym ze stanów oscylacyjnych. Zatem energia oscylatora, który jednocześnie może wykonywać rotacje, jest równa sumie energii rotacji i oscylacji (wzory 4.6, 4.17 i 4.18). W takim przypadku widmo nazywane w skrócie oscylacyjnym charakteryzuje w rzeczywistości stany oscylacyjno-rotacyjne cząsteczek i ma strukturę złożoną w związku z występowaniem wielu równo-odległych składowych pochodzących z przejść między poziomami energii rotacyjnej należących do różnych stanów oscylacyjnych. Ma to miejsce głównie wtedy, kiedy substancja znajduje się w fazie gazowej (lit.[1], rozdz. 11.4.4, 11.4.5 i lit. [2], rozdz. 4). Na podstawie widm oscylacyjno-rotacyjnych można wyznaczać efektywne odległości między zrębami atomowymi w różnych stanach oscylacyjnych cząsteczki.

Im cząsteczki są bardziej złożone, tym większa jest liczba oscylatorów atomowych o określonych kwantowanych częstościach drgań własnych. W przypadku każdego z oscylatorów możliwe są przejścia dające ton podstawowy i przejścia dające odpowiednio pierwszy, drugi, trzeci nadton, itd., a pasma w widmie są ich superpozycją. Ponadto mogą wystąpić jednoczesne przejścia na poziomach dwóch lub więcej oscylatorów. Dodatkowym zjawiskiem powodującym zwiększenie liczby pasm w widmie IR jest rezonans Fermiego. Tak więc opis oscylacji cząsteczki trójatomowej lub większej jest złożony, również ze względu na konieczność uwzględnienia rozkładu masy w przestrzeni, długości wiązań i kątów między wiązaniami. Tym niemniej możliwe jest obliczenie częstości drgań wszystkich 3n-6 lub 3n-5 oscylatorów w cząsteczce i uzyskanie informacji o strukturze badanych cząsteczek oraz o mocy występujących w nich wiązań.

*W analizie ilościowej widm IR korzysta się z prawa Lamberta-Beera* (wzór 3-4 do 3-6), znając lub wyznaczając współczynnik absorpcji dla danej częstości promieniowania. Proporcjonalna do stężenia substancji jest powierzchnia pod konturem pasma (po odjęciu tła), a także wartość absorpcji względnie transmisji (przepuszczalności) przy danej stałej wartości liczby falowej. Przy dokładnych pomiarach ilościowych konieczne jest sporządzenie krzywej wzorcowej.

Do rejestracji widm IR stosuje się obecnie spektrometry z transformacją Fouriera. Substancję badaną występującą w fazie ciekłej lub gazowej umieszcza się w kuwecie z oknami przepuszczającymi promieniowanie podczerwone (najczęściej stosowane są płytki z NaCl lub KBr). Widma substancji stałych rejestruje się w tabletce po sprasowaniu z KBr lub w zawiesinie w oleju parafinowym (nujolu) względnie w fluorowanym oleju parafinowym (fluorolub).

O oscylacyjnych stanach energetycznych cząsteczek można także wnioskować na podstawie widm Ramana (lit. [1], rozdz. 11.5, [4], rozdz. 16.13).

# **4.3**. Poziomy energetyczne elektronów w cząstkach materialnych, widma elektronowe i elektronowo – oscylacyjno – rotacyjne.

Znajomość rozkładu gęstości elektronowej w atomach i cząsteczkach jest bardzo istotna w teorii wiązań chemicznych, stanowiąc podstawę do określenia kierunków i energii tworzących się wiązań, a tym samym konfiguracji cząsteczki.

Elektrony w atomach i cząsteczkach mogą się znajdować w wielu możliwych stanach, z których każdy jest określony przez kwantowane wartości: energii (główna liczba kwantowa n), momentu pędu w ruchu obrotowym wokół jądra (poboczna liczba kwantowa l), rzutu orbitalnego momentu pędu na określony kierunek (magnetyczna liczba kwantowa m) i własnego momentu pędu nazywanego spinem (spinowa liczba kwantowa s). Zespół liczb kwantowych: n, l i m określa jednoznacznie prawdopodobieństwo znalezienia się elektronu w danej odległości od jądra oraz określa kształt i rozmiary opisanego przez funkcję falową orbitalu, a więc obszaru przestrzeni wokół jądra wewnątrz której największe jest prawdopodobieństwo znalezienia.

Zbiór stanów elektronowych o jednakowej wartości głównej liczby kwantowej n = 1, 2, 3...i tym samym o jednakowej energii nazywany jest powłoką elektronową. Kolejne powłoki oznacza się symbolami literowymi 1 - K; 2 - L, 3 – M itd. Energię elektronu na danej powłoce opisuje wyrażenie:

$$E_{n} = -\frac{1}{n^{2}} \frac{(e)^{4} m_{e} Z^{2}}{8\varepsilon_{0}^{2} h^{2}} [J]$$
 4-21

gdzie Z to liczba porządkowa atomu,  $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C V}^{-1}\text{m}^{-1} = \text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1} = \text{F m}^{-1}$  - przenikalność elektryczna próżni, m<sub>e</sub> = 9,1 \cdot 10^{-28} g - masa elektronu względnie masa zredukowana elektronu i jądra (patrz niżej),  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ładunek elektronu. Jak wynika ze wzoru 4-21, ze wzrostem n energia elektronu rośnie (staje się mniej ujemna), co odpowiada coraz słabszemu oddziaływaniu elektronu z jądrem.

Absorpcji promieniowania elektromagnetycznego towarzyszy przejście elektronu do stanu o wyższej energii. Przejścia tego typu zilustrowane są na rys. 4.5. Odwrotne przejścia zachodzą podczas emisji promieniowania (patrz rozdz. 4.3.6).



Rys. 4.5. Schemat przejść elektronu w wyniku absorpcji promieniowania

# 4.3.1 Orbitalny, spinowy i wypadkowy moment pędu elektronu w atomach z jednym elektronem walencyjnym (atom wodoru)

Wielkością charakterystyczną dla ruchu elektronów wokół jądra atomu jest orbitalny moment pędu ( $M_e$ ), o którego wartości i orientacji decyduje rozkład

gęstości ładunku w poszczególnych stanach elektronowych należących do danej powłoki. Stany elektronowe różniące się rozkładem gęstości ładunku charakteryzują się też różnymi wartościami orbitalnego momentu pędu.

W przypadku atomu lub jonu z jednym elektronem walencyjnym orbitalny moment pędu może przyjmować wartości opisane przez wyrażenie:

$$M_{e,l} = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$
 4-22

gdzie poboczna (orbitalna) liczba kwantowa *l* przyjmuje wartości kolejnych liczb naturalnych od 0 do n - 1 (sumarycznie n liczb). Dla n = 1 istnieje tylko jedna możliwość: l = 0. Z kolei dla n = 2 istnieją dwie możliwości: l = 0 i l = 1.

Stany elektronowe określone przez kolejne wartości pobocznej liczby kwantowej *l, wykazujące określony kształt i symetrię rozkładu ładunku, o zdefiniowanej wartości orbitalnego momentu pędu nazywane są podpowłoką*. Innymi słowy, podpowłokę stanowi zbiór stanów elektronowych o pewnej wartości głównej liczby kwantowej n i odpowiedniej wartości pobocznej (orbitalnej) liczby kwantowej *l*. Łatwo można zauważyć, że każda n-ta powłoka zawiera n podpowłok.

Dla wygody stany elektronu (podpowłoki) o różnych wartościach pobocznych liczb kwantowych oznacza się umownie symbolami literowymi (jednakowymi w każdej powłoce):

liczba kwantowa <i>l</i>	0,	1,	2,	3,	4,	5,	6
podpowłoka	s,	p,	d,	f,	g,	h,	j

Rys 4.6 przedstawia modelowy rozkład gęstości elektronu (kształty orbitali) dla stanów s, p i d. Jak widać, elektrony w stanie s (l = 0) charakteryzują się sferycznie symetrycznym rozkładem gęstości elektronu w stosunku do środka atomu, a więc prawdopodobieństwo znalezienia elektronu nie jest zależne od kierunku. Natomiast w pozostałych podpowłokach: p (l = 1) i d (l = 2) itd. rozkład gęstości elektronowej (kształt orbitalu) jest niesferyczny, jakkolwiek symetryczny względem odpowiednich osi.

Zgodnie ze wzorem 4-22  $M_{e,l} = 0$  dla elektronu znajdującego się na pierwszej powłoce, o głównej liczbie kwantowej n = 1 i o pobocznej liczbie kwantowej równej zeru (l = 0). Począwszy od n = 2, moment pędu elektronu może przyjmować różne wartości. I tak, przy n = 2 mamy  $M_{e,l} = 0$  dla l = 0 i  $M_{e,l} = (h/2\pi)\sqrt{2}$  dla l = 1. Z kolei dla elektronu na trzeciej powłoce (n = 3)  $M_{e,l} = 0$ ,  $\frac{h}{2\pi}\sqrt{2}$  i  $\frac{h}{2\pi}\sqrt{6}$ odpowiednio dla l = 0, 1 i 2.



Rys. 4.6. Rozkład gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu dla stanów s, p i d [3].

Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego wektor orbitalnego momentu pędu elektronu znajdującego się w podpowłoce o pobocznej liczbie kwantowej l ( $M_{e,l} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ) wykonuje ruch precesyjny wokół osi kierunku działającego pola. Przy tym ustawienie wektora orbitalnego momentu pędu elektronu względem kierunku zewnętrznego pola, a więc kąt miedzy wektorem momentu pędu elektronu i kierunkiem zewnętrznego pola jest skwantowany (rys.4.7).



Rys. 4.7. Kwantowanie przestrzenne wektora magnetycznego momentu pędu elektronu (l = 2)w zewnętrznym polu magnetycznym względnie w polu elektrycznym.

Mianowicie, rzut wektora orbitalnego momentu pędu elektronu na wyróżniony kierunek pola zewnętrznego  $(M_{e,l(z)})$  może przyjmować wyłącznie wartości określone przez magnetyczną liczbę kwantową  $(m_l)$ , która jest liczbą całkowitą z zakresu od -l do +l [czyli -l, (-l+1), (-l+2),... 0, (l-2), (l-1), l]:

$$M_{e(z)} = m_l \hbar \qquad 4-22a$$

Stąd na kolejnych podpowłokach (o pobocznej liczbie kwantowej l), wobec  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2...\pm l$ , różna jest liczba możliwych orientacji wektora momentu pędu względem kierunku pola zewnętrznego, a więc różna jest liczba poziomów orbitalnych. *Mianem poziomu orbitalnego (orbitali) określane są stany elektronowe scharakteryzowane przez jednakowe wartości magnetycznej liczby kwantowej m<sub>l</sub>, przy danej wartości orbitalnego momentu pędu zdefiniowanego przez orbitalną liczbę kwantową l i o wspólnej wartości głównej liczby kwantowej n.* 

Jak pokazuje rys. 4.7, każdy wektor orbitalnego momentu pędu elektronu może przybierać 2l+1 przestrzennych orientacji. Oznacza to, że w każdej podpowłoce (o danej wartości *l*) może wystąpić 2l+1 poziomów orbitalnych. Łatwo więc jest zapamiętać, że *na danym poziomie energetycznym określonym przez główną liczbę kwantową n w podpowłoce s (l = 0) występuje jeden orbital s, w podpowłoce p (l = 1) występują trzy orbitale p, w podpowłoce d (l = 2) jest 5 orbitali d, w podpowłoce f (l = 3) jest 7 orbitali f, a w podpowłoce g (l = 4) 9 orbitali g* itd.

Każdemu poziomowi orbitalnemu odpowiada orbital o określonych rozmiarach (zależnych od n), kształcie (zależnym od l) i orientacji przestrzennej w stosunku do pozostałych orbitali tej samej powłoki (zależnej od  $m_l$ ). Kształty orbitali są charakterystyczne dla danej podpowłoki, a rozmiary rosną w miarę przechodzenia z powłoki o niższej wartości n do powłoki o wyższej wartości n.

Jest oczywistym, że danej orientacji wektora momentu pędu odpowiada określona energia oddziaływania elektronu z polem zewnętrznym, przy czym w związku ze skwantowaniem orientacji wektora momentu pędu także odpowiednie energie są skwantowane.

W polu magnetycznym każdy ze stanów elektronowych o magnetycznej liczbie kwantowej  $m_l$  ma inną energię. Natomiast w polu elektrycznym stany  $m_l$  i  $-m_l$  mają taka samą energię, ponieważ siła działająca na elektrony w polu elektrycznym nie zależy od kierunku ruchu elektronów. Zatem w polu magnetycznym istnieje 2l+1 zróżnicowanych stanów energetycznych, a w polu elektrycznym tylko l+1. W sytuacji braku pola zewnętrznego orientacje wektora momentu pędu są przypadkowe i każdy stan elektronowy ma jednakową energię, czyli przy każdym  $l \neq 0$  jest (2l+1) krotnie zdegenerowany.

Niezależnie od momentu pędu związanego z ruchem wokół jądra, elektron w atomie posiada pewien własny kwantowany moment pędu (wykonuje własny ruch precesyjny), nazywany momentem spinowym lub po prostu spinem. Poglądowo mówi się o ruchu obrotowym elektronu wokół jego osi. Wektor spinowego momentu pędu elektronu (spinu elektronu),  $\sigma_{e,s}$ , jest kwantowany, to jest może przyjmować wyłącznie wartości określone przez spinową liczbę kwantową (s =1/2), zgodnie z wyrażeniem:

$$\sigma_{\rm e,s} = \sqrt{s(s+1)\hbar}$$
 4-23

Rzut spinu na wyróżniony kierunek (z) jest również kwantowany, w sposób określony przez spinową magnetyczną liczbę kwantową przyjmującą dwie wartości  $m_s = 1/2$  i  $m_s = -1/2$ :

$$\sigma_{\rm e,s(z)} = m_{\rm s} \hbar \qquad 4-23a$$

Do każdego poziomu orbitalnego należą więc dwa stany elektronu różniące się orientacją przestrzenną wektora własnego momentu pędu elektronu (spinu). Jedna z orientacji określana jest umownie jako równoległa a druga jako antyrównoległa.

W wyniku sprzężenia spinowo-orbitalnego (najczęściej *ls*) powstaje wypadkowy moment pędu (obliczany przez wektorowe dodawanie orbitalnego do spinowego momentu pędu), którego wartość dana jest wyrażeniem:

$$M_{e,j} = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$
 4-24

gdzie wewnętrzna liczba kwantowa (*j*) przyjmuje wartości od  $l + s \ do \ l - s$ , czyli dla każdego l odpowiednio j = l-1/2, l+1/2. Przy tym o możliwych orientacjach przestrzennych wypadkowego momentu pędu w stosunku do wyróżnionego kierunku pola zewnętrznego (z) decyduje magnetyczna liczba kwantowa:  $m_j = \pm j, \pm (j-1)....\pm 1/2$ . Rzut wypadkowego wektora momentu pędu elektronu na wyróżniony kierunek pola ( $M_{e,j(z)}$ ) może przyjmować wyłącznie wartości określone przez tę liczbę:

$$\mathbf{M}_{\mathbf{e},\mathbf{j}(\mathbf{z})} = \mathbf{m}_{\mathbf{j}}\,\boldsymbol{\hbar} \tag{4-24a}$$

#### 4.3.2. Powłoki, podpowłoki i poziomy orbitalne w atomach wielo-elektronowych.

Bardziej złożony jest opis stanów elektronowych w atomach wieloelektronowych. *Według zakazu Pauliego stan każdego elektronu w danym atomie musi się różnić przynajmniej jedną z czterech liczb kwantowych*. Oznacza to, że na danym poziomie orbitalnym mogą się znajdować wyłącznie takie dwa elektrony, które różnią się wartością spinu. Ponieważ w każdej powłoce o głównej liczbie kwantowej n występuje n możliwych podpowłok o różnych wartościach pobocznej liczby kwantowej *l*, przy czym do każdej z nich należy 2l+1 poziomów orbitalnych (różniących się liczbą m), to zatem sumaryczna liczba poziomów orbitalnych (orbitali) w powłoce wynosi n<sup>2</sup>:

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = n^2$$

Przy wzięciu pod uwagę, że na każdym z poziomów orbitalnych mogą znajdować się 2 elektrony, maksymalna liczba stanów elektronowych w podpowłoce wynosi 2(2l+1) = 4l+2 a całkowita liczba stanów wszystkich elektronów (czyli liczba elektronów) w danej powłoce jest równa  $2n^2$ . (Pojedynczy elektron na poziomie orbitalnym nazywany jest "niesparowanym". Natomiast dwa elektrony o przeciwnych spinach (antyrównoległych) nazywane są umownie elektronami "sparowanymi").

Tab,4.1.	. Zestawi	enie licz	zby poz	iomów o	orbital	lnych	i sumarycz	znej lio	czby	stanó	N
	elektron	nowych	w podp	owłoka	ch						

Podpowłoka	s, p,	d,	f,	g,	h,	j
liczba poziomów orbitalnych (2 <i>l</i> +1)	1, 3,	5,	7,	9,	11,	13
sumaryczna liczba stanów elektronowych $(4l+2)$	2, 6,	10,	14,	18,	22,	26

Na przykład w stanie charakteryzującym się liczbami kwantowymi n = 1 i l = 0 mogą znajdować się wyłącznie dwa elektrony w podpowłoce s. W stanie n = 2 mogą znajdować się ponownie dwa elektrony w podpowłoce s (l = 0) i 6 elektronów w podpowłoce p (l = 1), gdzie występują trzy orbitale (m =  $0, \pm 1$ ) itd.

Mając uszeregowane orbitale atomowe według wzrastającej energii i pamiętając o zakazie Pauliego można przewidzieć w jakiej kolejności orbitale (powłoki, podpowłoki i poziomy orbitalne) będą obsadzane elektronami i tym samym określić konfigurację elektronową atomów każdego pierwiastka tj. rozmieszczenie elektronów na orbitalach o danej energii (na powłokach, w podpowłokach i na poziomach orbitalnych). Wątpliwości odnośnie zapełniania równocennych trzech orbitali p rozstrzyga *reguła Hunda* dotycząca rozmieszczenia elektronów w atomach znajdujących się w stanach podstawowych, według której:

- dopóki liczba elektronów zajmujących daną powłokę elektronową nie przekracza liczby jej orbitali, to orbitale te obsadzane są pojedynczymi elektronami,

- niesparowane elektrony zajmujące różne orbitale w danej powłoce mają spiny ustawione równolegle.

Trzeba pamiętać, że poziom energetyczny powłoki 4s jest niższy niż 3d, poziom 5 s niższy niż 4d, poziom 6s niższy niż 5 d, a energia poziomów 4f jest niższa niż 5d. W rezultacie wypełnianie powłoki 3d następuje dopiero po zapełnieniu powłoki 4s. Z kolei wypełnianie powłoki 4d następuje dopiero po zapełnieniu powłoki 5s itd. (patrz rys. 4.8). Pierwiastki, których atomy mają niewypełnione podpowłoki d w jednej z powłok tworzą szeregi metali przejściowych (np. Sc, Ni).



Rys. 4.8. Względne energie poziomów orbitalnych w atomach wielo-elektronowych

Schemat rozkładu elektronów w powłokach i podpowłokach atomów wieloelektronowych obrazuje rys. 4.9. Trójkąty czerwone i żółte symbolizują poszczególne elektrony, a prostokąty złożone z takich dwóch trójkątów poziomy orbitalne. Zespoły przylegających prostokątów symbolizują podpowłoki.



Rys.4.9. Obsadzenie powłok, podpowłok i poziomów orbitalnych w atomach wielo-elektronowych.

Wyłącznie te elektrony, które występują poza skompletowanymi podpowłokami oddziałują z polem elektrycznym jądra i z zewnętrznym polem elektrycznym lub magnetycznym.

# 4.3.3. Wypadkowy orbitalny i spinowy moment pędu elektronów w atomach i jonach wielo-elektronowych

W związku z elektrostatycznym oddziaływaniem miedzy elektronami, w atomach i jonach wielo-elektronowych do jednej konfiguracji elektronowej może należeć kilkanaście poziomów energetycznych. Momenty pędu elektronów walencyjnych dodają się do siebie wektorowo, powstaje więc wypadkowy wektor orbitalnego momentu pędu zespołu elektronów o wartości:

$$M_{e,L} = \sqrt{L(L+1)} \hbar$$
 4-25

Wypadkowa liczba kwantowa L dla dwóch elektronów w atomie przyjmuje wartości od  $l_1+l_2$  do  $|l_1 - l_2|$  (czyli  $l_1+l_2$ ,  $l_1+l_2-1$ ,  $l_1+l_2-2$ , ...  $|l_1 - l_2|$ ). Jeżeli np.  $l_1 = 3$  i  $l_2 = 2$  to L = 5, 4, 3, 2, 1, a jeżeli  $l_2 = 0$  to L =  $l_1$ . Przy większej liczbie elektronów oblicza się najpierw wartości L wynikające z  $l_1$  i  $l_2$ , następnie wartości wynikające z L i  $l_3$  itd.

Powszechnie zamiast cyfrowych wartości L stosuje się symbolikę dużych liter S, P, D, F, G, H, które odpowiadają literom używanym do oznaczania wartości liczby *l*.

Dla zespołu elektronów, liczba kwantująca wartość rzutu wypadkowego momentu pędu  $(M_{e,L(z)})$  na wyróżniony kierunek (z) np. pola magnetycznego dla danego L przyjmuje wartości  $m_L = 0$  do  $\pm$  L:

$$M_{e,L(z)} = m_L \hbar \qquad 4-25a$$

Podobnie powstaje wypadkowy wektor spinowego momentu pędu zespołu elektronów (wypadkowy spin), którego wartość opisuje wyrażenie:

$$\sigma_{\mathrm{e},\mathrm{S}} = \sqrt{S(S+1)}\hbar \qquad 4-26$$

gdzie wypadkowa liczba kwantowa S może przyjmować wartości od S = n/2, (n/2) - 1 do  $\frac{1}{2}$  gdy n jest nieparzyste i od n/2 do 0 gdy n jest parzyste,

np. S =s = 1/2 dla pojedynczego elektronu, S = 1, 0 dla dwóch niesparowanych elektronów, S = 3/2 i 1/2 dla trzech niesparowanych elektronów.

Przy tym rzut wypadkowego spinu na wyróżniony kierunek ( $\sigma_{e,S(z)}$ ) przyjmuje wartości określone przez magnetyczną liczbę kwantową  $m_S = \pm S, \pm(S-1), \pm(S-2)$  do± ½ lub 0 jeżeli odpowiednio S jest nieparzystą wielokrotnością liczby ½ lub liczbą całkowitą:

$$\sigma_{e,S} = m_S \hbar \qquad 4-26a$$

*Uwaga*: Dla zespołu elektronów tworzących wypełnioną podpowłokę  $\sigma_{e,S} = 0$ , i  $M_{e,L} = 0$ . Uzasadnia to uwzględnianie w rozważaniach jedynie elektronów walencyjnych, znajdujących się w niewypełnionych powłokach.

Wzajemne oddziaływanie między elektronami, tak zwane sprzężenie spinowoorbitalne (LS, Russella-Saudersa) prowadzi do powstania wypadkowego całkowitego momentu pędu niesparowanych elektronów o wartości określonej przez wewnętrzną liczbę kwantową J, zgodnie z wyrażeniem:

$$M_{e,J} = \sqrt{J(J+1)\hbar}$$
 4-27

Liczba kwantowa J przyjmuje wartości będące sumą wypadkowej orbitalnej i spinowej liczby kwantowej wszystkich elektronów, od J = L+S do J = |L-S|, a więc L+S, (L+S-1), (L+S-2),...|L-S| (gdzie L = 0,1,2....; S = 0, ½,1, 3/2..). Jeżeli L > S, to możliwych wartości J jest 2S+1 (np. L = 2, S = 1, J = 3, 2, 1. Gdy L < S, to możliwych wartości J jest 2L+1 (np. L = 1, S = 3/2, J = 5/2, 3/2, ½).

Wielkość 2S+1 nazywana jest multipletowością stanu elektronowego. Gdy S = 0 mamy do czynienia ze stanem singletowym, co oznacza sparowanie wszystkich elektronów. Gdy S = 1/2 mamy stan dubletowy charakterystyczny dla układów z jednym niesparowanym elektronem. Stan tripletowy charakteryzuje atomy posiadające dwa niesparowane elektrony (S = 1 i zatem 2S+1 = 3).

W sposób oczywisty rzut całkowitego spinu zespołu elektronów na wyróżniony kierunek określa liczba kwantowa  $m_J = -J, -J+1, \dots +J$  (razem 2J+1 wartości):

$$M_{e,J(z)} = m_J \hbar \qquad 4-27a$$

Uwaga: dla zamkniętych powłok elektronowych J = 0 bo L = 0, S = 0.

### 4.3.4 Stany elektronowe w cząsteczkach

Stanami elektronowymi w cząsteczkach zajmuje się teoria orbitali molekularnych (skrót MO) (lit. [1], [2]), określając dla poszczególnych elektronów funkcje falowe (orbitale molekularne) będące kombinacją orbitali atomowych elektronów walencyjnych, tzw. orbitale hybrydyzowane. Orbitale elektronowe pochodzące od atomów obecnych w cząsteczkach oznaczane są symbolami  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\varphi$  a wypadkowe orbitale cząsteczek (orbitale molekularne) odpowiednio symbolami  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ . Jak powiedziano wyżej, korzystne jest to, że elektrony na zamkniętych powłokach mają wszystkie wypadkowe liczby kwantowe równe zeru i zatem wystarczy rozpatrywać wyłącznie stany elektronów walencyjnych.

Orbitale symetryczne względem osi wiązania między atomami w cząsteczce określa się jako wiążące,  $\sigma$ , gdy ich energia jest mniejsza niż energia każdego z orbitali atomowych a gęstość elektronowa większa. Jako antywiążące,  $\sigma^*$ , określane są orbitale w przypadku większej energii i mniejszej gęstości elektronowej niż poszczególnych orbitali atomowych. Orbitale, których oś jest prostopadła do osi wiązania to orbitale typu  $\pi$  (wiążące) i  $\pi^*$  (antywiążące). Jeżeli w cząsteczce występują niewiążące elektrony walencyjne, zlokalizowane na niektórych atomach, oznaczane są jako elektrony n.

### 4.3.5. Absorpcyjne widma elektronowe.

W konsekwencji skwantowania energii w atomach i cząsteczkach *przejścia* elektronów walencyjnych ze stanów o niższej energii do stanów o wyższej energii lub odwrotnie mogą następować wyłącznie skokowo. Przy tym wzbudzenie elektronów wymaga energii rzędu kilkuset lub więcej kJ/mol. Kwanty promieniowania, odpowiadające takim energiom mają fale elektromagnetyczne z zakresu nadfioletu (poniżej 400 nm = 40 10<sup>-6</sup> cm). Zatem absorpcyjne widma elektronowe badanych substancji są obserwowane przy długościach fal z tego zakresu (UV). Obecność elektronów  $\pi$ , zwłaszcza w układach sprzężonych, może jednak powodować przesunięcie zakresu absorpcji do światła widzialnego, a nawet do bliskiej podczerwieni.

Dozwolone są następujące absorpcyjne przejścia elektronowe w cząsteczkach:

• przejścia rydbergowskie, w których elektron zostaje wzbudzony do stanu o

większej wartości głównej liczby kwantowej n (np. przejście z poziomu n,d do poziomu (n+1),p lub z poziomu n,f do poziomu (n+1),d). Przejścia takie znajdują odzwierciedlenie w silnych pasmach absorpcyjnych, najczęściej w dalekim nadfiolecie. Liczbę falową odpowiadającą przejściu z niższego poziomu energetycznego (n) na wyższy poziom energetyczny (k) określa wyrażenie wynikające z równania 4-21:

$$\overline{v}_{n-k} = \frac{m_e \cdot e^4}{8\epsilon_o^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}\right) Z^2 = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}\right) Z^2 \quad [cm^{-1}]$$
 4-28

gdzie iloraz przed nawiasem to stała Rydberga R =  $m_e \cdot e^4 / 8\epsilon_0^2 h^3 c = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$ ,

- przejścia elektronu z wiążącego orbitalu molekularnego  $\sigma$  lub  $\pi$  na jeden z antywiążących orbitali  $\sigma^*$  lub  $\pi^*$ , a więc przejścia  $\sigma \to \sigma^*$ ,  $\pi \to \pi^*$ ,  $\sigma \to \pi^*$  i  $\pi \to \sigma^*$
- przejścia związane z przeniesieniem elektronu "n" niewiążącej pary elektronów heteroatomu na niezajęty orbital antywiążący  $\sigma^*$  lub  $\pi^*$ , czyli  $n \rightarrow \sigma^*$  i  $n \rightarrow \pi^*$ .

Jak pokazuje rys. 4.10, energia orbitali zwiększa się w szeregu  $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ . Odpowiednio rośnie energia kolejnych przejść:  $n \to \pi^* < \pi \to \pi^* < n \to \sigma^* < \sigma \to \sigma^*$ . Przejście  $n \to \pi^*$  (pasma w bliskim nadfiolecie i w zakresie widzialnym) wymaga mniejszej energii niż  $\pi \to \pi^*$ i  $n \to \sigma^*$  (pasma w średnim nadfiolecie) lub  $\sigma \to \sigma^*$  (pasma w dalekim UV).



Rys.4.10. Względna energia przejść elektronowych  $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$  [1]

Energia elektronowa charakteryzuje się największymi odstępami między dozwolonymi poziomami w cząsteczce, a każdemu poziomowi energii elektronu odpowiada zespół poziomów energii oscylacyjnej i tym z kolei zespoły poziomów energii rotacji cząsteczki, co pokazuje rys. 4.11. Zatem absorpcji energii odpowiadającej różnicy poziomów energetycznych elektronów (przejściu elektronowemu) może towarzyszyć podniesienie poziomu energii oscylacji i rotacji cząsteczki (przejścia oscylacyjne i rotacyjne). Widmo nazywane w skrócie elektronowym charakteryzuje więc w rzeczywistości stany elektronowo-oscylacyjnorotacyjne cząsteczek. Pełna struktura pasm elektronowo-oscylacyjno-rotacyjna może przejawić się jednak tylko wtedy, kiedy substancja znajduje się w stanie gazowym pod zmniejszonym ciśnieniem. W fazie skondensowanej rotacje są zahamowane, a składowe oscylacyjne tak rozszerzone, że ulegają nakładaniu na siebie. Powoduje to występowanie szerokiego pasma absorpcji w UV (rys. 4.12). Tym niemniej analiza widm pozwala na ustalenie typu przejść elektronowych i wyciągniecie wniosków dotyczących elektronowej struktury cząsteczek a także na sprawdzenie wyników kwantomechanicznych obliczeń dotyczących tej struktury.



Rys. 4.11. Schemat układu poziomów energetycznych cząsteczki w podstawowym i wzbudzonym stanie elektronowym przy uwzględnieniu poziomów oscylacyjnych (v) i rotacyjnych (J).

Tak jak we wszystkich rodzajach spektroskopii, podstawowymi cechami pasma absorpcyjnego w nadfiolecie jest jego położenie (liczba falowa) i natężenie (intensywność). Położenie pasma odpowiada długości fali promieniowania, którego energia jest niezbędna dla przejścia elektronowego. Z kolei intensywność absorpcji opisuje znane już równanie Lamberta-Beera (wzory 3-4 do 3-6). Warto wiedzieć, że w świetle widzialnym i nadfiolecie można badać absorpcję substancji odpowiednio w kuwetach szklanych i kwarcowych.



Rys. 4.12 Widmo absorpcyjne hemoglobiny w UV

Na podstawie bogatego materiału doświadczalnego ustalony został szereg relacji między położeniem i intensywnością pasm w widmach elektronowych a strukturą cząsteczek, w szczególności z obecnością grup atomowych i układów wiązań. Na przykład wiadomo, że związki zawierające wyłącznie elektrony  $\sigma$  - węglowodory nasycone są przezroczyste w obszarze bliskiego fioletu, ponieważ energia potrzebna do przejścia  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  jest rzędu 800 kJ/mol i może być dostarczona przez promieniowanie z zakresu dalekiego nadfioletu. Także związki nasycone z heteroatomami (O, N, S i X), zawierające elektrony n obok elektronów $\sigma$  nie wykazują absorpcji w bliskim nadfiolecie pomimo, że przejście  $n \rightarrow \sigma^*$  wymaga mniejszej energii niż  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . I tak, alkohole oraz etery pochłaniają promieniowanie przy długości fal poniżej 185 nm. Dzięki temu używa się ich powszechnie jako rozpuszczalników do pomiarów w zakresie bliskiego nadfioletu. Trzeba jednak pamiętać, że podstawa pasma rozpuszczalnika sięga zakresu 200 nm – 220 nm.

W przypadku związków alifatycznych nienasyconych, zawierających wiązania wielokrotne i tym samym elektrony  $\pi$  w grupach nazywanych *chromoforami* (np. >C=O, -N=O, >C=C<, -N=N-, >C=N- >C=S), w tym z niewiążącymi parami elektronów n, możliwe są przejścia n  $\rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  przy absorpcji promieniowania w obszarze dalekiego nadfioletu, a w bliskim nadfiolecie w wyniku niskoenergetycznego przejścia n  $\rightarrow \pi^*$ . Parametry absorpcji promieniowania elektromagnetycznego dla wybranych chromoforów przedstawia tabela 4.2.

chromofor	cząsteczka	długość fali maksimum pasma λ <sub>max</sub> [nm]	dziesiętny molowy współczynnik absorpcji ε <sub>max</sub> [dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]
	P	rzejścia n→σ*	
—I	CH <sub>3</sub> I	259	3600
-0-	$H_2O$	167	7000
	CH <sub>3</sub> OH	184	150
	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	188	1900
	P	rzejścia π→π*	
C=C	$H_2C=CH_2$	165	10000
	$R_2C=CH_2$	187	8000
C≡C	HC≡CH	173	6000
	RC≡CH	187	450
C=C=C	$C_2H_5CH=C=CH_2$	225	500
	P	rzejścia n→π*	
C=O	CH <sub>3</sub> CHO	294	12
	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	279	14
N=N	CH <sub>3</sub> N=NCH <sub>3</sub>	340	4,5

Tab. 4.2. Właściwości absorpcyjne niektórych chromoforów:

Sprzężenie dwóch chromoforów (wiązań podwójnych) powoduje przesuniecie pasma absorpcji w kierunku dłuższych fal (tzw. *efekt batochromowy*) i wystąpienie takiego pasma w obszarze bliskiego nadfioletu, a nawet jak w przypadku  $\beta$ -karotenu (11 wiązań C=C) przy  $\lambda = 453$  nm, a więc w zakresie promieniowania widzialnego. Jednocześnie występuje *efekt hiperchromowy* czyli zwiększenie współczynnika absorpcji. W przypadku zmniejszenia współczynnika absorpcji mówi się o *efekcie hipochromowym*.

Wśród związków aromatycznych benzen daje trzy pasma absorpcji: przy 184 nm ( $\varepsilon_{max} = 60000$ ), 204 nm( $\varepsilon_{max} = 9000$ ) i 256 nm ( $\varepsilon_{max} = 200$ ). Podstawienie pierścienia benzenowego grupami alkilowymi powoduje przesunięcie batochromowe, co przypisywane jest uczestnictwu elektronu  $\sigma$  wiązania C-H w rezonansie z pierścieniem. Także wprowadzenie *grup auksochromowych* (OH, NH<sub>2</sub>) do chromoforów przesuwa pasma absorpcji do fal dłuższych w wyniku oddziaływania elektronów niewiążących tych grup z elektronami  $\pi$  pierścienia benzenowego.

Istotną rolę odgrywa rozpuszczalnik stosowany dla przygotowania badanego roztworu. Jeśli cząsteczka w stanie wzbudzonym jest bardziej polarna niż w stanie podstawowym, to w miarę zwiększania się polarności rozpuszczalnika następuje przesuwanie się maksimum absorpcji w stronę fal dłuższych (w stronę podczerwieni), czyli *przesunięcie batochromowe*. Przesunięcie w stronę fal krótszych (ultrafioletu) nazywane *przesunięciem hipsochromowym* występuje wtedy, kiedy stan wzbudzony jest mniej polarny niż stan podstawowy, np. w przypadku jodku pirydyniowego.

Jeżeli w roztworze jest obecny donor (związki aromatyczne, aminy) lub akceptor elektronów (związki aromatyczne z grupami nitro, jod, chinony), to w widmie może wystąpić szerokie, intensywne pasmo przeniesienia ładunku (ang. charge transfer, CT) w kompleksie donorowo-akceptorowym.

Warto zauważyć, że widma w zakresie nadfioletu i światła widzialnego ułatwiają miedzy innymi identyfikację leków i sprawdzanie ich czystości. Długość fali przy maksimum absorpcji i właściwy współczynnik absorpcji UV dla wybranych leków wymienione są w tabeli 4.3.

Lek	zakres	maksimum	s 1%
	absorpcji	pasma	<sup>e</sup> (wł) <sub>lcm</sub>
	[nm]	λ <sub>max</sub> [nm]	$[cm^2g^{-1}]$
chlorowodorek chininy	230-360	245, 347	845,155
hydrokortyzon	230-300	240	573
paracetamol	230-360	245	660
ryboflawina	220-460	444	323

Tab.4.3. Parametry absorpcji promieniowania UV dla wybranych leków.

Wiele danych dotyczących właściwości absorpcyjnych związków organicznych znaleźć można w szeregu monografii, [5] i innych.

### 4.3.6. Fotoluminescencja, emisja promieniowania.

Atomy i cząsteczki w stanie wzbudzonym, po zaabsorbowaniu kwantów promieniowania charakteryzuje krótki czas życia. Powrót ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego następuje na drodze promienistej emisji kwantów nazywanej fotoluminescencją w której wyróżnia się fluorescencję (10<sup>-4</sup>s do 10<sup>-9</sup> s) i fosforescencję (10<sup>-2</sup> s do 10<sup>-3</sup> s) lub na drodze bezpromienistej konwersji wewnętrznej, reakcji chemicznej względnie wygaszania (lit. [1], rozdz. 11.7.4 do 11.7.6; [4], rozdz. 17.3). Emisja promieniowania indukowana chemicznie nazywana jest chemiluminescencją (reakcje rozkładu nadtlenków). Z kolei jeśli wzbudzenie cząsteczek jest wynikiem procesów biochemicznych, to mówi się o bioluminescencji (robaczki świętojańskie).

Najprostszym układem, Z którego po wzbudzeniu zachodzi emisia promieniowania elektromagnetycznego jest atom wodoru. Liczby falowe promieniowania emitowanego przez wzbudzony atom wodoru przy przejściu z wyższego poziomu energetycznego (k) na niższy (n) podaje wyrażenie 4-28. Linie spektralne w widmie emisyjnym układają się w serie, nazwane nazwiskami ich odkrywców:

- seria Lymana (w nadfiolecie) przy przejściu z k = 2,3,4... na n = 1

$$\overline{v} = R(1 - \frac{1}{2^2}) = 82258 \text{ cm}^{-1}$$
  $\lambda = 121,5\text{ nm}$ 

- seria Balmera (promieniowanie widzialne) przy przejściu z k = 3,4,5... na n = 2

$$\overline{v} = R(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}) = 15245 \text{ cm}^{-1}$$
  $\lambda = 656,3 \text{ cm}^{-1}$ 

- seria Paschena (w podczerwieni) przy przejściu z k = 4,5,6.... na n = 3

$$\overline{v} = R(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}) = 5330 \text{ cm}^{-1}$$
  $\lambda = 1875 \text{ cm}$ 

- seria Bracketta (daleka podczerwień) przy przejściu z k= 5,6,7.. na n = 4

$$\overline{v} = R(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2}) = 2468 \text{ cm}^{-1}$$
  $\lambda = 4050 \text{ cm}^{-1}$ 

seria Pfunda oraz seria Humphreysa przy przejściu odpowiednio na n = 5 i na n = 6.

Spektroskopia emisyjna znalazła zastosowanie do oznaczania składu stopów metali, rud, a także do wykrywania śladowych ilości pierwiastków w różnych materiałach. Pozwoliła też na poznanie składu chemicznego fotosfery Słońca.

Z kolei zjawisko wymuszonej emisji energii ze wzbudzonych atomów lub jonów jest wykorzystywane w laserach jako źródłach promieniowania (lit.[1], rozdz.13.2.2; [4] rozdz. 17.5-17.7]). Nazwa laser pochodzi od zjawiska wzmacniania wiązki promieniowania przez wymuszoną emisję promieniowania z wzbudzonych atomów lub jonów w materiale lasera (ang. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Na przykład w laserze helowo-neonowym (proporcja He do Ne jak 10:1) atomy helu są wzbudzane poprzez wyładowania elektryczne do stanów metastabilnych i poprzez zderzenia z atomami neonu przekazują im energię. Dzięki temu w neonie następuje inwersja obsadzeń, czyli więcej atomów znajduje się w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym. Neon emitując energię (promieniowanie 633 nm) nie osiąga swojego poziomu podstawowego lecz pośredni stan wzbudzony i ponownie zostaje wzbudzony do stanu o wyższej energii.

Utrzymywanie inwersji obsadzeń poziomów wzbudzonych atomów neonu pozwala na ciągłą pracę lasera. Promieniowanie lasera jest monochromatyczne, spolaryzowane liniowo i może mieć dużą moc.

Zastosowania w medycynie znalazły lasery wysokoenergetyczne o mocy wiązki 10-100 W, jak i niskoenergetyczne o mocy 10-100 mW, np. chirurgia laserowa, laseroterapia stymulująca. Oddziaływanie promieniowania lasera z tkanką polega na absorpcji promieniowania w skórze (absorbują aminokwasy aromatyczne, melanina) i przez krew naczyń krwionośnych. Lasery o większej mocy działają na tkanki przede wszystkim termicznie. W temperaturze 316-333 K następuje denaturacja enzymów, powyżej trwała denaturacja białek, a w temp. 373 K następuje odparowanie wody w tkance. Szybkie odparowanie wody powoduje cięcie tkanek, co spowodowało zastosowanie laserów w chirurgii.

#### 5. Magnetyczne właściwości materii

Działanie stałego pola magnetycznego na umieszczone w nim substancje (atomy, cząsteczki lub jony) jest analogiczne do działania pola elektrycznego. *Indywidua posiadające własne, trwałe momenty magnetyczne* ( $\mu^m$ ) *ulegają ustawieniu (orientacji) zgodnie z kierunkiem pola magnetycznego. Ponadto może zostać wyidukowany moment magnetyczny* ( $\mu_{ind}^m$ ) *posiadający zwrot przeciwny do pola magnetycznego.* Trwały i indukowany moment magnetyczny składają się na wypadkowy moment magnetyczny  $\mu_M$  [A·m<sup>2</sup>] cząsteczki umieszczonej w polu magnetycznym. Iloczyn stężenia dipoli magnetycznych (N) w jednostce objętości i wypadkowego momentu magnetycznego pojedynczej cząsteczki, nazywany jest namagnesowaniem lub polaryzacją magnetyczną M = N· $\mu_M$  [A·m<sup>-1</sup>]. Wartość wektora namagnesowania (analog wektora polaryzacji elektrycznej) jest funkcją natężenia pola magnetycznego (H [A m<sup>-1</sup>]) zgodnie z wyrażeniem:

$$M = \chi m H$$

Współczynnik proporcjonalności ( $\chi^m$ ) określany jest mianem podatności magnetycznej. Jego składowe, charakteryzujące efekt orientacji trwałych dipoli magnetycznych oraz efekt indukowania przy jednostkowym natężeniu pola magnetycznego nazywane są odpowiednio podatnością magnetyczną orientacji ( $\chi^m_{orient}$ ) i podatnością magnetyczną indukcji ( $\chi^m_{ind}$ ). Podatność magnetyczna jest wielkością bezwymiarową dodatnią w przypadku namagnesowania orientacyjnego, a ujemną dla indukowanego momentu magnetycznego o zwrocie przeciwnym do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. W rezultacie ogólna podatność magnetyczna równa jest różnicy podatności magnetycznej orientacji i indukcji:

$$\chi_{m} = \chi_{orient}^{m} - \chi_{ind}^{m}$$
 5-1

Wyróżniane są substancje diamagnetyczne i paramagnetyczne.

• Diamagnetyki nie posiadają trwałego momentu magnetycznego ale mogą ulegać namagnesowaniu w kierunku przeciwnym do kierunku pola magnetycznego.

Do diamagnetyków należą np. woda, gazy składające się z cząsteczek nie mających niesparowanych elektronów jak hel. Ich przeciętna podatność magnetyczna jest rzędu  $-10^{-6}$ , niezależnie od temperatury.

• Paramagnetyki posiadają trwały moment magnetyczny, podlegają orientacji w polu magnetycznym. Należą tu substancje składające się z cząsteczek mających niesparowane elektrony. Po zaniku pola magnetycznego relaksują się do przypadkowego ustawienia. Przeciętna podatność magnetyczna paramagnetyków jest rzędu +(10<sup>-6</sup> do 10<sup>-4</sup>) i maleje wraz ze wzrostem T i zgodnie z prawem Curie :

$$\chi_{\text{orient}}^{\text{m}} = \text{C}/\text{T}$$
 5-2

Szczególną grupę wśród paramagnetyków stanowią ferromagnetyki wykazujące równoległe uporządkowania sąsiednich momentów magnetycznych, co prowadzi do silnego namagnesowania nie zanikającego po usunięciu pola magnetycznego.

Z kolei w antyferromagnetykach momenty magnetyczne ustawione są antyrównolegle, dając zerowe namagnesowanie.

### 5.1. Elektronowe momenty magnetyczne.

Ruch orbitalny obdarzonych ładunkiem elektrycznym niesparowanych elektronów (w niewypełnionych podpowłokach) w polu jądra oraz ich ruch własny powoduje wytworzenie (wyindukowanie) trwałego momentu magnetycznego o wartości zależnej od odpowiedniego orbitalnego i spinowego momentu pędu (patrz poniżej). Jednocześnie zmiana momentu magnetycznego powoduje zmianę momentu pędu. Tłumaczy to między innymi wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na orbitalny i spinowy moment pędu elektronów.



Rys. 5.1. Moment magnetyczny wywołany wirującym ruchem ładunku elektrycznego

Sparowanie elektronów w wypełnionych powłokach elektronowych powoduje wzajemną kompensację momentów pędu, a więc i momentów magnetycznych (wypadkowy moment magnetyczny jest równy zeru). Tylko więc takie substancje należą do paramagnetyków, charakteryzujących się obecnością trwałych momentów magnetycznych, których atomy, cząsteczki lub jony posiadają niesparowane elektrony. Atomy i cząsteczki mające wyłącznie sparowane elektrony są diamagnetyczne.

# 5.1.1. Orbitalny i spinowy moment magnetyczny w atomie z jednym niesparowanym elektronem

Moment magnetyczny związany z ruchem orbitalnym niesparowanego elektronu  $(\mu_{e,l})$  jest proporcjonalny do jego orbitalnego momentu pędu. W związku z kwantowaniem orbitalnego momentu pędu  $(M_{e,l} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ , wzór 4-22; l = 0 do n-1), również orbitalny moment magnetyczny elektronu jest skwantowany i jego wartość liczbową odzwierciedla wyrażenie:

$$\mu_{e,l} = \gamma_{e,l} M_{e,l} = g_{e,orb} \frac{e}{2m_e} \hbar \sqrt{l(l+1)} = g_{e,orb} \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$
 5-3

Przy tym jednostką elektronowego momentu magnetycznego jest magneton Bohra zdefiniowany przez wyrażenie:

$$\mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2m_{\rm e}} = 9,274 \cdot 10^{-24} \, [\text{J} \cdot \text{T}^{-1} = \text{A} \cdot \text{m}^2]$$
 5-4

gdzie:  $e^{-}$  - ładunek elementarny elektronu,  $m_e$  masa elektronu.

(*Przypomnienie*: 1 Tesla =  $1T = N/A m = V s m^{-2} = kg s^{-2}A^{-1}$ ;  $1N = kg m s^{-2}$ )

Występujący we wzorze 5-3 współczynnik proporcjonalności ( $\gamma_{e,l}$ ) między orbitalnym momentem magnetycznym i momentem pędu (we wzorze 5-3) jest nazywany stałą magnetożyroskopową lub współczynnikiem giromagnetycznym względnie stosunkiem magnetogirycznym:

$$\gamma_{e,l} = \frac{\mu_{e,l}}{M_{e,l}} = g_{e,orb} \frac{e}{2m_e} = g_{e,orb} \frac{\mu_B}{\hbar}$$
 5-5

Jego wartość jest określona przez stosunek ładunku elektronu do masy elektronu oraz przez tak zwany orbitalny czynnik Landego ( $g_{e,orb}$ ), który dla elektronu jest równy jedności i często pomijany jest we wzorach 5-3 do 5-5.

Także składowa wektora orbitalnego momentu magnetycznego elektronu w wyróżnionym kierunku (z) np. zewnętrznego pola magnetycznego jest proporcjonalna do odpowiedniej składowej momentu pędu ( $M_{e(z)} = m_l \hbar$ , wzór 4-22a,  $m_l = 0, \pm 1..$  do  $\pm l$ ), a więc jest skwantowana i jej możliwe wartości wynoszą:

$$\mu_{l,e(z)} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{m}_l \hbar = -\mathbf{m}_l \mu_{\rm B}$$
 5-6

Znak minus we wzorze 5-6 odzwierciedla przeciwne zwroty rzutu wektora momentu magnetycznego i momentu pędu.

Podobnie, ze spinem elektronu (własnym momentem pędu niesparowanego elektronu,  $\sigma_{e,s} = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ , wzór 4-23, s =1/2), związany jest spinowy moment magnetyczny o wartości :

$$\mu_{e,s} = g_{e,spin} \,\mu_{B} \sqrt{s(s+1)} = 2\mu_{B} \sqrt{s(s+1)}$$
 5-7

przy czym spinowy czynnik Landego dla elektronu jest równy  $g_{e,spin} = 2$ .

Także składowa (rzut) wektora spinowego momentu magnetycznego w wyróżnionym kierunku jest proporcjonalna do odpowiedniej składowej spinowego momentu pędu ( $\sigma_{e,s(z)} = m_s \hbar$ , wzór 4-23a), jakkolwiek ich zwroty są przeciwne. Dozwolone wartości podaje wyrażenie:

$$\mu_{e,s(z)} = -2m_s\mu_B \tag{5-7a}$$

gdzie  $m_s = \pm 1/2$  to magnetyczna spinowa liczba kwantowa.

Oddziaływanie między orbitalnym i spinowym momentem magnetycznym (tzw. sprzężenie spinowo-orbitalne) prowadzi do powstania wypadkowego wewnętrznego momentu magnetycznego:

$$\mu_{e,j} = g_e \mu_B \sqrt{j(j+1)}$$
 5-8

określonego przez wypadkowy moment pędu (otrzymany przez dodanie orbitalnego do własnego momentu pędu; wzór 4-24,  $M_{e,j} = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ ; j = l+s, tj. j = l+1/2 i *l*-1/2). Przy tym czynnik Landego  $g_e$  zależy od wartości *l*, *s* oraz *j*:

$$g_e = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$
 5-8a

Dla elektronów, których s = 0 ze wzoru 5-8a wynika  $g_e = 1$ , natomiast dla stanów elektronowych z l = 0 i j = s posiadających wyłącznie spinowy moment magnetyczny, współczynnik Landego jest równy  $g_e = 2$ . W przypadkach pośrednich  $1 \le g_e \le 2$ .

Konsekwentnie, składowa wypadkowego wewnętrznego momentu magnetycznego w wyróżnionym kierunku (z) zewnętrznego pola magnetycznego (rzut na kierunek pola) jest proporcjonalna do wypadkowego momentu pędu ( $M_{e,j(z)} = m_j \hbar$ , wzór 4-24a) i opisana przez wyrażenie:

$$\mu_{e,j(z)} = -\gamma_{e,j} M_{e,j(z)} = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} M_{e,j(z)} = -g_e m_j \mu_B$$
 5-8b

Pamiętamy, że liczba kwantowa  $m_j = \pm j$ ,  $\pm (j-1)$  .... $\pm 1/2$  może przybierać 2j+1 wartości od –j do j.

# 5.1.2 Orbitalny i spinowy moment magnetyczny w cząsteczkach z zespołem niesparowanych elektronów.

Analogicznie, dla cząsteczek zawierających zespół niesparowanych elektronów poruszających się w przestrzeni, z wypadkowym orbitalnym momentem pędu  $(M_{e,L} = \sqrt{L(L+1)}\hbar)$ , wzór 4-25) wiąże się wypadkowy orbitalny moment magnetyczny o wartości danej wyrażeniem:

$$\mu_{e,L} = \gamma_{e,L} M_{e,L} = g_{e,orb} \frac{\mu_B}{\hbar} M_{e,L} = g_{e,orb} \sqrt{L(L+1)} \mu_B$$
 5-9

przy czym  $g_{e,orb} = 1$ .

Przestrzenne kwantowanie wypadkowego orbitalnego momentu pędu zespołu elektronów (wzór 4-25a,  $M_{e,L(z)} = m_L \hbar$ ,  $m_L = 0$ ,  $\pm 1,...\pm L$ ) pociąga za sobą przestrzenne kwantowanie wypadkowego orbitalnego momentu magnetycznego i dozwolone wartości składowej tego ostatniego na wyróżnionym kierunku "z" zewnętrznego pola magnetycznego wynoszą:

$$\mu_{e,L(z)} = -\gamma_{e,L}M_{e,L(z)} = -g_{e,orb}\frac{\mu_B}{\hbar}M_{e,L(z)} = -g_{e,orb}m_L\mu_B$$
5-9a

Jakkolwiek zwroty momentu pędu i momentu magnetycznego są przeciwne, to obie składowe są do siebie proporcjonalne.

Z kolei z wypadkowym (różnym od zera) spinowym momentem pędu (spinem) zespołu elektronów ( $\sigma_{e,S} = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ , wzór 4-26) wiąże się istnienie wypadkowego spinowego momentu magnetycznego ( $\mu_{e,S}$ ) o proporcjonalnej wartości danej wyrażeniem:

$$\mu_{e,S} = \gamma_{e,S} \sigma_{e,S} = g_{e,S} \frac{\mu_B}{\hbar} \sigma_{e,S} = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \sigma_{e,S} = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B$$
 5-10

Jak wiemy, wypadkowa liczba kwantowa S dla zespołu n elektronów przyjmuje wartości od  $\frac{n}{2}$  do  $\frac{1}{2}$  lub do 0 gdy n jest odpowiednio nieparzyste i parzyste.

Konsekwentnie, składowa (rzut) spinowego momentu magnetycznego ( $\mu_{e,S(z)}$ ) zespołu elektronów w wyróżnionym kierunku "z" zewnętrznego pola magnetycznego jest proporcjonalna do odpowiedniej składowej spinowego momentu pędu ( $\sigma_{e,S(z)} = m_S \hbar$ , wzór 4-26a,  $m_S = \pm S$ ,  $\pm$ (S-1),  $\pm$ (S-2) do $\pm \frac{1}{2}$  lub 0) i jej dozwolone wartości wynosza:

$$\mu_{e,S(z)} = -\gamma_{e,s}\sigma_{e,S(z)} = -g_{e,s}\frac{\mu_B}{\hbar}\sigma_{e,S(z)} = -g_{e,s}m_S\mu_B = -2m_S\mu_B$$
 5-10a

Jedynie zwroty wektorów momentu pedu i momentu magnetycznego są przeciwne.

Jeżeli wzajemne oddziaływanie spinowego i orbitalnego momentów magnetycznych związanych z ruchem elektronów powoduje sprzężenie spinowoorbitalne (SL) odpowiednich momentów pędu, to wartość całkowitego elektronowego momentu magnetycznego zespołu elektronów ( $\mu_{e,J}$ ) jest proporcjonalna do całkowitego momentu pędu ( $M_{e,J} = \sqrt{J(J+1)\hbar}$ , wzór 4-27) i zależy od sumarycznej (całkowitej) liczby kwantowej J = L+S do |L-S| (L = 0, 1, 2...; S=0, ½, 1, 3/2,..):

$$\mu_{e,J} = \gamma_{e,J} M_{e,J} = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} M_{e,J} = g_e \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$
 5-11

Czynnik Landego jest wtedy dany wzorem analogicznym do wzoru 5-8b, jednak przy zastosowaniu wypadkowych liczb kwantowych L, S i J:

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

Jeżeli S = 0 to  $g_e$  = 1, gdy L = 0 to  $g_e$  = 2.

Tak jak w przypadku jednego niesparowanego elektronu, składowa wektora całkowitego momentu magnetycznego w wyróżnionym kierunku pola magnetycznego dla zespołu elektronów ( $\mu_{e,J(z)}$ ) jest wprost proporcjonalna do odpowiedniej składowej całkowitego momentu pędu ( $M_{e,J(z)}$ , wzór 4-27a,  $m_J = J$  do -J), a więc:

$$\mu_{e,J(z)} = -\gamma_{e,s} M_{e,J(z)} = -g_e m_J \mu_B$$
 5-11a

Zauważamy, że zależnie od wartości odpowiednio spinowej, orbitalnej lub wypadkowej magnetycznej liczby kwantowej m<sub>s</sub>, m<sub>L</sub> lub m<sub>J</sub>, zwrot wektora trwałego elektronowego momentu magnetycznego (spinowego, orbitalnego i/lub całkowitego) może być zgodny lub przeciwny do linii sił zewnętrznego pola magnetycznego.

Trzeba ponadto wiedzieć, ze jeżeli oddziaływania spinowo-orbitalne dla poszczególnych elektronów są silniejsze od oddziaływań między różnymi elektronami, to zamiast sprzężenia LS występuje tzw. sprzężenie jj. Wówczas momenty spinowe i orbitalne poszczególnych elektronów ulegają sprzężeniu dając wewnętrzne liczby kwantowe *j* i dopiero te tworzą wypadkowe liczby kwantowe J. Założenie takiego typu sprzężenia znalazło na przykład zastosowanie w interpretacji widm ciężkich atomów.

# 5.1.3. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR – elektron paramagnetic resonance)

Dopóki nie działa zewnętrzne pole magnetyczne, to elektronowe momenty magnetyczne są rozłożone przypadkowo i ich energia jest uśredniona do wartości zero  $(E_e = 0)$ . Natomiast po wprowadzeniu badanej substancji do jednorodnego zewnętrznego pola magnetycznego wszystkie elektronowe momenty magnetyczne zostają zorientowane względem kierunku pola magnetycznego w taki sposób aby zachowane były reguły kwantowania momentu pędu elektronów (m<sub>J</sub> = J do m<sub>J</sub> = -J). W każdej z możliwych orientacji inna jest energia oddziaływania między trwałym momentem magnetycznym a polem magnetycznym o indukcji B<sub>0</sub> i wynosi:

$$E_e = -\mu_{e,J(z)}B_o = g_e m_J \mu_B B_o \qquad 5-12$$

Tak więc pierwotnie zdegenerowany zerowy poziom energetyczny elektronowych momentów magnetycznych zostaje rozszczepiony w zewnętrznym polu magnetycznym na 2J+1 (ewentualnie 2S+1 jeżeli L = 0 lub 2L+1 jeżeli S = 0) poziomów energetycznych. W związku z regułą wyboru,  $m_J = \pm 1$ , różnica sąsiednich poziomów energetycznych jest zawsze jednakowa, co podaje wyrażenie:

$$\Delta E_e = g_e \mu_B B_o \qquad 5-12a$$

Jest to zilustrowane na rys. 5.2 dla sumarycznych liczb kwantowych momentu pędu  $J=\frac{1}{2}$ , 1 i 3/2. Jest oczywistym, że w miarę wzrostu B<sub>0</sub> proporcjonalnie wzrasta rozszczepienie poziomów energetycznych elektronowych momentów magnetycznych (tzw. zjawisko Zeemana).



Rys. 5.2. Rozszczepienie zerowego poziomu energetycznego elektronowego momentu magnetycznego w zewnętrznym polu magnetycznym dla liczb kwantowych J =  $\frac{1}{2}$ , 1 i 3/2.

Jeżeli mamy do czynienia z cząstką zawierającą jeden niesparowany elektron na orbitalu s (wolne rodniki), dla którego L = 0 i J = S,  $g_e = 2$ , to w takim przypadku w zewnętrznym polu magnetycznym występują dwie orientacje spinowego momentu pędu elektronu - antyrównoległa (m<sub>s</sub> = +1/2) i równoległa (m<sub>s</sub> = -1/2) względem kierunku pola (reguła wyboru ma postać:  $\Delta S = 1$ . Tym samym poziom energetyczny momentu magnetycznego niesparowanego elektronu na orbitalu s zostaje rozszczepiony na dwa poziomy, o wartości proporcjonalnej do indukcji działającego pola:

$$E_{+} = +\frac{1}{2} g_{e} \mu_{B} B_{o} = \mu_{B} B_{o} [J]$$

$$E_{-} = -\frac{1}{2} g_{e} \mu_{B} B_{o} = -\mu_{B} B_{o}$$
5-13a

i zatem odstęp (rozszczepienie) poziomów energetycznych wynosi (ge=2):

 $\Delta E_e = g_e \ \mu_B \ B_o = 2\mu_B \ B_o \quad [J]$  5-13b

Przy poddaniu badanej substancji zawierającej niesparowane elektrony nie tylko działaniu zewnętrznego pola magnetycznego ale także i promieniowania elektromagnetycznego o takiej częstości  $v_e$ , że energia kwantu tego promieniowania ( $hv_e$ ) jest równa różnicy poziomów energetycznych elektronowych momentów magnetycznych wytworzonej w zewnętrznym polu magnetycznym ( $g_e \mu_B B_o$ , wzór 5-12a) zachodzi tzw. rezonansowa absorpcja promieniowania elektromagnetycznego. W skrócie mówi się o magnetycznym rezonansie elektronowym lub o elektronowym rezonansie paramagnetycznym (EPR). Energia zabsorbowanych fotonów jest zużywana na zmianę orientacji elektronowego momentu pędu a wraz z nim elektronowego momentu magnetycznego, co odpowiada przeniesieniu z niższego poziomu energetycznego na wyższy.

Warunek absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w magnetycznym rezonansie elektronowym wyraża równanie:

$$g_e \mu_B B_o = h \nu_e \qquad 5-14$$

oznaczające konieczność wzajemnego dopasowanie częstości ( $v_e$ ) absorbowanego promieniowania i indukcji ( $B_o$ ) zewnętrznego pola magnetycznego. Zauważmy, że częstość rezonansowa promieniowania elektromagnetycznego ( $v_e$ ) rośnie wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego ( $B_o$ ) i odwrotnie. Warunek rezonansu może być więc uzyskany zarówno przez zmianę  $B_o$  przy stałej częstości promieniowania mikrofalowego jak i przez zmianę  $v_e$  przy stałej indukcji pola magnetycznego.

Popularnie stosowane w metodzie EPR elektromagnesy wytwarzają pole magnetyczne od 0,3 T do 1,5 T. W tych warunkach różnica sąsiednich poziomów energetycznych elektronowych momentów magnetycznych dla rodników z jednym niesparowanym elektronem (g  $\approx$  2) jest równa od  $\Delta E = 5,53 \cdot 10^{-24}$  J (3,510<sup>-5</sup> eV) do  $\Delta E$ = 27,7 · 10<sup>-24</sup> J (1,7 10<sup>-4</sup> eV). Promieniowanie elektromagnetyczne ulegające absorpcji rezonansowej ma więc częstość z zakresu 8 GHz < v < 42 GHz, co odpowiada długości fali z zakresu mikrofalowego, 3,5 cm >  $\lambda$  > 0,71 cm.

**Przykład**: Obliczenie warunku rezonansu w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji  $B_0 = 1$  T dla niesparowanego elektronu

$$\nu_{e} = \frac{g_{e}\mu_{B}B_{o}}{h} = \frac{2 \cdot 9,273 \cdot 10^{-24} \cdot 1}{6,62 \cdot 10^{-34}} \frac{J \cdot T^{-1} \cdot T}{J \cdot s^{-1}} = 28 \cdot 10^{9} s^{-1} = 28 \text{ GHz}$$
  
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot s^{-1}}{28 \cdot 10^{9} \text{ s}^{-1}} = 1,1 \text{ cm}$$
  
Z kolei przy  $\lambda = 3 - 3,33 \text{ cm}$ ,  $\nu_{e} = 9 - 10 \text{ GHz}$  i  $B_{o} = 0,339 \text{ T}$ 

Współczynnik elektronowy Landego dla badanego rodnika ( $g_{e,bad}$ ) można wyznaczyć z równania 5-14, znając częstość mikrofalową i wartość indukcji pola ( $B_{bad}$ ) związanych z jego sygnałem w widmie EPR. Często korzysta się z wzorca, np trwałego rodnika difenylopikrylohydrazyny (DPPH), dla którego współczynnik Landego ( $g_{e,wz}$ ) wynosi 2,0036. Po określeniu indukcji pola magnetycznego dla sygnału wzorca ( $B_{wz}$ ) i dla badanego rodnika ( $B_{bad}$ ) oblicza się  $g_{e,bad}$  korzystając ze wzoru:

 $g_{e,bad} = g_{e,wz} (B_{wz}/B_{bad.}) = 2.0036(B_{wz}/B_{bad.}) \qquad 5-15$ Ponieważ sygnały w widmie EPR są dość szerokie, rejestruje się zazwyczaj pierwszą pochodną krzywej absorpcji (rys. 5.3).



Rys.5.3. Widmo EPR rodnika nitroksylowego (2,2-tetrametylopiperazyno-1-oksyl)

EPR dostarcza informacji o niesparowanych elektronach, ich oddziaływaniu z otoczeniem i z jądrami, a tym samym o strukturze cząsteczki.

#### 5.2. Moment magnetyczny jąder atomowych.

Wiele jąder atomowych, w skład których wchodzą protony obdarzone dodatnim elementarnym ładunkiem elektrycznym (1,6021 $\cdot$ 10<sup>-19</sup> C, o masie m<sub>p</sub> = 1,6725  $\cdot$ 10<sup>-24</sup> g) oraz neutrony wirujące wokół własnej osi, wykazuje spinowy moment pędu (spin jądra) o wartości określonej przez spinową liczbę kwantową jądra (I):

$$\Lambda_{\rm I} = \sqrt{{\rm I}({\rm I}+1)\,\hbar}$$
 5-16

Jeżeli suma neutronów i/lub protonów w jądrze jest liczbą parzystą to I = 1, a gdy jest liczbą nieparzystą to I = 1/2, 3/2 lub 5/2 (dla protonu i neutronu wynosi I = 1/2). Natomiast w przypadku parzystej liczby protonów jak i neutronów następuje kompensacja wszystkich wektorów momentu pędu tych cząstek, spinowa liczba kwantowa jest równa zeru (I = 0) i spin jądra jest równy zeru,  $M_I = 0$  (np. w atomach  ${}^{12}C$ ,  ${}^{16}O$ ,  ${}^{32}S$ ,  ${}^{4}He$ .

Ze spinowym momentem pędu jądra ( $M_I$ ) różnym od zera jest związany jego spinowy moment magnetyczny ( $\mu_I$ ), którego kwantowane wartości wyrażone są następująco:

$$\mu_{I} = \gamma_{I} M_{I} = g_{I} \frac{\mu_{N}}{\hbar} M_{I} = g_{I} \sqrt{I(I+1)} \mu_{N}$$
 5-17

gdzie współczynnik proporcjonalności  $\gamma_{I}$  nazywany jest jądrowym współczynnikiem magnetożyroskopowym, współczynnikiem giromagnetycznym jądra lub stosunkiem magnetogirycznym. Z kolei g<sub>I</sub> to bezwymiarowy czynnik jądrowy zależny od stosunku ładunku jądra do jego masy. Np dla protonu g<sub>I</sub> = 5,5855, dla jądra <sup>14</sup>N g<sub>I</sub> = 0,40357, dla jądra <sup>15</sup>N g<sub>I</sub> = -0,56, dla <sup>13</sup>C g<sub>I</sub> =1,4. Dodatnie wartości czynnika jądrowego (g<sub>I</sub>) i tym samym momentu magnetycznego ( $\mu_{I}$ ) oznaczają zgodność zwrotu jądrowego momentu magnetycznego i spinu jądra. Odwrotnym zwrotom odpowiadają ujemne wartości g<sub>I</sub> i  $\mu_{I}$ .

Jednostką jądrowego momentu magnetycznego jest magneton jądrowy  $\mu_N$ .

$$\mu_{\rm N} = \frac{e\hbar}{2m_{\rm p}} = 5,0505 \cdot 10^{-27} \,\,{\rm J} \cdot {\rm T}^{-1}$$
 5-18

przy czym

$$g_{\rm I}\mu_{\rm N} = \gamma_{\rm I}\hbar$$

Biorąc pod uwagę, że stosunek magnetonu jądrowego i magnetonu Bohra  $\mu_N / \mu_B = 5,446 \cdot 10^{-4}$  jest równy stosunkowi mas elektronu i protonu m<sub>e</sub> / m<sub>p</sub> łatwo można zauważyć, że magneton jądrowy jest 1836 razy mniejszy od magnetonu Bohra ( $\mu_B = 1836 \mu_N$ ). Momenty magnetyczne jąder są więc tak małe, że mimo ich obecności substancje uważamy za diamagnetyczne, jeżeli nie mają trwałych elektronowych momentów magnetycznych.

Możliwe przestrzenne orientacje wektora momentu pędu jądra ( $M_I$ ) względem kierunku zewnętrznego polu magnetycznym są określone przez jądrową magnetyczną liczbę kwantową ( $m_I$ ) wyznaczającą dozwolone wartości składowej (rzutu) spinowego momentu pędu na wyróżniony kierunek (z) pola.

$$M_{I(z)} = m_I \hbar$$
 5-19

Konsekwentnie kwantowana jest przestrzenna orientacja jądrowego momentu magnetycznego, przy czym dozwolone wartości jego składowej (rzutu) na wyróżniony kierunek pola magnetycznego ( $\mu_{I(z)}$ ) są proporcjonalne do dozwolonych wartości odpowiedniej składowej jądrowego momentu pędu, co opisuje wyrażenie:

$$\mu_{I(z)} = \gamma_I M_{I(z)} = \gamma_I \hbar m_I = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \hbar m_I = g_I \mu_N m_I \qquad 5-20$$

Magnetyczna liczba kwantowa jądra przy danej spinowej liczbie kwantowej I może przybierać wartości od  $m_I = I$  do  $m_I = -I$ . Możliwych jest zatem 2I + 1 orientacji wektora momentu pędu i stąd również jądrowego momentu magnetycznego. Zależnie od wartości  $m_I$ , zwrot wektora jądrowego momentu magnetycznego może być zgodny lub przeciwny do linii sił zewnętrznego pola magnetycznego. Innymi słowy, składowa jądrowego momentu magnetycznego może być zorientowana równolegle, bądź antyrównolegle względem kierunku (z) pola magnetycznego.

Wiemy już, że na przykład dla protonu czyli jądra <sup>1</sup>H spinowa liczba kwantowa wynosi I = <sup>1</sup>/<sub>2</sub>. A więc proton w zewnętrznym polu magnetycznym występuje w dwóch stanach charakteryzujących się magnetycznymi liczbami kwantowymi  $m_I = +1/2$  i -1/2, o orientacji równoległej do przyłożonego pola (stan o niższej energii, trwały) lub antyrównoległej (stan o wyższej energii, nietrwały). Z kolei jądro <sup>14</sup>N ma I = 1 i jego spin może przyjąć jedną z trzech orientacji, dla  $m_I = -1$ , 0, +1. W przypadku jądra <sup>35</sup>Cl, z I = 3/2 jego spin może przyjąć jedną z czterech orientacji, przy  $m_I = -3/2$ , -1/2, +1/2, +3/2.

Izotop	Spin I	Moment magnetyczny $\mu_{I}$	gı	
Lotop	(w jednostkach ħ)	(w jednostkach $\mu_N$ )	81	
$^{1}\mathrm{H}$	1/2	2,79276	5,585	
$^{2}\mathrm{H}\left(\mathrm{D}\right)$	1	0,85738	0,857	
<sup>7</sup> Li	3/2	3,2560	2,171	
$^{11}B$	3/2	2,6880	1,792	
<sup>13</sup> C	1/2	0,70216	1,404	
<sup>14</sup> N	1	0,40357	0,4036	
<sup>15</sup> N	1/2	-0,28304	-0,566	
<sup>19</sup> F	1/2	2,6273	5,255	
<sup>23</sup> Na	1/2	2,2161	1,477	
<sup>31</sup> P	1/2	1,1305	2,261	
<sup>35</sup> Cl	3/2	0,82089	0,5473	

Tab.5.1. Właściwości magnetyczne niektórych jąder atomowych.

#### 5.2.1 Jądrowy rezonans magnetyczny (NMR – nuclear magnetic resonance)

Dopóki nie działa zewnętrzne pole magnetyczne, jądrowe momenty magnetyczne są rozłożone przypadkowo, a ich energia jest uśredniona do wartości zero ( $E_I$ =0). Natomiast, jak już wiemy, po wprowadzeniu substancji do zewnętrznego pola magnetycznego wszystkie jądrowe momenty magnetyczne zostają zorientowane w kierunkach narzuconych przez reguły kwantowania spinu jądra (m<sub>I</sub> = I do m<sub>I</sub>= -I). W każdej z możliwych (2I + 1) orientacji trwałego jądrowego momentu magnetycznego inna jest energia oddziaływania z zewnętrznym polem magnetycznym. W polu magnetycznym o indukcji B<sub>o</sub> w kierunku osi (z) energię tę opisuje wyrażenie:

$$E_{I} = -\mu_{I(z)}B_{o} = -\gamma_{I}M_{I(z)}B_{o} = -g_{I}\frac{\mu_{N}}{\hbar}M_{I(z)}B_{o} = -g_{I}\mu_{N}m_{I}B_{o}$$
 5-21

Tak więc, zgodnie z regułą wyboru,  $\Delta I = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$ , pierwotnie zdegenerowany zerowy poziom energetyczny jądrowych momentów magnetycznych zostaje rozszczepiony na 2I+1 równo odległych poziomów, analogicznie jak to ma miejsce w przypadku elektronowych momentów magnetycznych (patrz rys. 5.2). Różnica energii między sąsiednimi poziomami jądrowych momentów magnetycznych wynosi:  $\Delta E_I = g_I \mu_N B_0$  5-22

Powyższe równanie pokazuje, że w miarę wzrostu indukcji pola magnetycznego  $B_0$  proporcjonalnie wzrasta rozszczepienie poziomów energetycznych jądrowych momentów magnetycznych i różnica energii sąsiednich poziomów staje się coraz większa. Jednak odstęp sąsiednich poziomów energetycznych spinowego momentu magnetycznego jąder, przy takich samych wartościach spinowych liczb kwantowych (½, 1 lub 3/2) jest o dwa do trzech rzędów wielkości mniejszy niż w przypadku spinowego momentu magnetycznego elektronu (patrz wzór 5-13b).

Jest to związane głównie ze znacznie mniejszą wartością magnetonu jądrowego ( $\mu_N$ ) w stosunku do magnetonu Bohra ( $\mu_B$ ), a także pewien udział mają różnice wartości czynnika jądrowego  $g_I$  i czynnika elektronowego  $g_e$ .

Jeżeli układ zawierający trwałe jądrowe dipole magnetyczne zostanie poddany nie tylko działaniu zewnętrznego pola magnetycznego ale i promieniowania elektromagnetycznego o takiej częstości, że energia jego fotonów (hv<sub>p</sub>) jest równa różnicy poziomów energetycznych jądrowych momentów magnetycznych wytworzonej w zewnętrznym polu magnetycznym ( $g_I\mu_NB_o$ , wzór 5-22), to następuje tzw. rezonansowa absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez spiny jądrowe. Pochłonięta energia zostaje zużyta na zmianę orientacji spinu jądrowego (momentu magnetycznego) i w konsekwencji na przeniesienie spinu jądrowego z niższego poziomu energetycznego na wyższy. Zjawisko to nosi nazwę jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR).

Warunek rezonansowej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez spiny jądrowe ma postać równania wiążącego częstość tego promieniowania z indukcją pola magnetycznego:

$$hv_{p} = g_{I}\mu_{N}B_{0}$$
 5-23

Jak widać, częstość rezonansowa  $v_p$  rośnie wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego  $B_0$  i odwrotnie. Zgodnie z regułą wyboru,  $\Delta I = 1$ , przejścia absorpcyjne mogą następować wyłącznie między sąsiednimi poziomami energetycznymi, co ilustruje rys.5.4 dla I =  $\frac{1}{2}$ , 1 3/2.



Rys 5.4. Energia przejść absorpcyjnych między spinowymi poziomami energetycznymi jądra przy  $B_0 = const$ , dla I = 1/2, 1 i 3/2.

Warto pamiętać, że np. jądra <sup>12</sup>C i <sup>16</sup>O o parzystej liczbie protonów i neutronów, mające zerowy spin i zerowy moment magnetyczny nie są widoczne w metodzie NMR.

Dzieląc stronami równania właściwe dla warunku elektronowego i jądrowego rezonansu magnetycznego (wzory 5-23 i 5-14):

przy założeniu tej samej wartości B<sub>0</sub> otrzymujemy:

$$v_{\rm p}/v_{\rm e} = (g_{\rm I}m_{\rm e})/(g_{\rm e}m_{\rm p})$$
 5-24

Wynika stąd, że w metodzie NMR trzeba stosować promieniowanie elektromagnetyczne o częstości mniejszej o dwa do trzech rzędów wielkości niż w metodzie EPR. Z kolei w technice NMR używane są silniejsze pola magnetyczne niż w technice EPR.

Badanie jądrowego rezonansu magnetycznego polega na napromieniowaniu substancji umieszczonej w silnym polu magnetycznym (np rzędu 12T) krótkimi lub ultrakrótkimi falami radiowymi o częstości rezonansowej (od 30 MHz do 800 MHz), przy czym warunek rezonansu uzyskiwany jest przez dopasowanie indukcji stałego pola magnetycznego B<sub>0</sub> do wartości częstości promieniowania radiowego, zmienianej w zależności od typu badanych jąder, lub odwrotnie przez dopasowanie częstości promieniowania radiowego do stałej wartości Bo zmienianej w zależności od typu Rezonansowe badanych jader. częstości i długości fal promieniowania elektromagnetycznego przy zastosowaniu zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji  $B_0 = 11,7$  T dla wybranych jąder pokazuje Tab. 5.2.

jądro	Liczba	gı	częstość	λ
	Spinowa		rezonansowa [MHz]	cm
H(1)	1/2	5,585	500	60
H(2)	1	0,857	76,75	390
C(13)	1/2	1,404	125,72	240
N(14)	1	0,404	36,12	830
P(31)	1/2	2,26	202,40	148

Tab. 5.2. Wartości częstości rezonansowej przy B<sub>0</sub>=11,7 T dla wybranych jąder atomowych

Łatwo można obliczyć, że przy  $B_0 = 11,7$  T różnica sąsiednich poziomów energetycznych jądrowych momentów magnetycznych dla <sup>1</sup>H o największej wartości g<sub>I</sub> jest rzędu  $\Delta E_I = 3,29 \ 10^{-25}$  J (2,05  $10^{-6}$  eV) a dla <sup>14</sup>N przy g<sub>I</sub> = 0,404  $\Delta E_I = 0,239 \ 10^{-25}$ J (1,49  $10^{-7}$  eV). Promieniowanie elektromagnetyczne ulegające absorpcji rezonansowej ma częstość 36 MHz < v < 500 MHz czyli 830 cm >  $\lambda$  > 60 cm, z zakresu krótkich fal radiowych.

Ponieważ wartości czynnika jądrowego ( $g_I$ ) a także liczba spinowa jądra różnią się znacznie dla jąder poszczególnych pierwiastków, to warunki rezonansu są na tyle różne, że w widmie NMR występują wyłącznie sygnały od takiego rodzaju jąder, dla którego dobrane zostały warunki rezonansowe.

#### Przykład:

Obliczenie warunku rezonansu w zewnętrznym polu magnetycznym: a) dla protonu (kwantowa liczba spinowa  $I = \frac{1}{2}$ ) przy B<sub>0</sub> = 1 T, ( $g_I = 5,585$ )

$$v = \frac{g_{I}\mu_{N}B_{0}}{h} = \frac{5,585 \cdot 5,05 \cdot 10^{-27} \cdot 1}{6,62 \cdot 10^{-34}} \frac{JT^{-1}T}{Js^{-1}} = 42,6 \cdot 10^{6} s^{-1} = 42,6 \text{ MHz}$$
$$\lambda = \frac{c}{v} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{42,6 \cdot 10^{6} \text{ s}^{-1}} = 700 \text{ cm} = 7 \text{m} \text{ (zakres krótkich fal radiowych)}$$

Z kolei przy v = 500 MHz i zatem  $\lambda$  =60 cm otrzymamy B<sub>0</sub> = 11,7 T

b) dla jądra azotu <sup>14</sup>N (kwantowa liczba spinowa I = 1) przy B<sub>o</sub> = 1 T ( $g_I = 0,404$ )

$$v[s] = \frac{g_{I}\mu_{N}B_{o}}{h} = \frac{0.404 \cdot 5.05 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1} \cdot 1\text{T}}{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}} = 3.08 \ 10^{6} \text{ Hz}$$
$$\lambda = \frac{c}{v} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{3.08 \cdot 10^{6} \text{ s}^{-1}} = 9.7 \cdot 10^{3} \text{ cm} = 97\text{m} \quad \text{(zakres średnich fal radiowych)}$$

Jeżeli natomiast v = 36,12 MHz i zatem  $\lambda$ =830 cm to B<sub>0</sub> = 11,7 T

Typowe widmo <sup>1</sup>H NMR pokazuje rys. 5.4. Występują w nim sygnały pochodzące od protonów grupy  $CH_3$  i  $CH_2$ , odpowiednio w postaci kwartetu i trypletu. Przyczyną rozszczepienia sygnałów jest sprzężenie spinowo-spinowe wynikające z oddziaływania momentów magnetycznych jąder poprzez przez elektrony wiązań [1,2]. Ogólnie, liczba składowych w multiplecie wynosi 2mI+1 gdzie m to liczba równocennych jąder o spinie *I*.



Rys. 5.4 Widmo <sup>1</sup>H NMR z integracją, v = 60MHz

Kwartet dla protonów grupy metylenowej powstaje na skutek sprzężenia z protonami sąsiedniej grupy  $CH_3$  ( $2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 4$ ). Triplet dla protonów grupy metylowej jest wynikiem sprzężenia z dwoma protonami grupy  $CH_2$  ( $2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 3$ ). Zauważamy, że sygnały mają różne natężenia. Powierzchnia pod sygnałem rezonansowym, czyli całkowe (integralne) natężenie sygnałów jest miarą względnej liczby jąder odpowiedzialnych za pojawienie się sygnałów w danej grupie. Jeśli w próbie znajduje się kilka związków, to powierzchnia pod sygnałami jest

oczywiście również proporcjonalna do ich stężenia. Tak więc jądrowy rezonans magnetyczny znajduje między innymi zastosowanie do określania składu mieszanin związków bez ich rozdzielania. Spektrometry NMR o wysokiej zdolności rozdzielczej (o częstości 500 MHz i większej) znajdują np. zastosowanie w analizie płynów ustrojowych; jak choćby w oznaczaniu leków w moczu.

Znaczenie spektroskopii NMR polega na możliwości uzyskania bezpośrednich informacji o rodzaju i liczbie jąder tworzących daną cząstkę, a także określenia otoczenia w jakim znajduje się dane jadro lub zespół jader. Takie same jądra magnetyczne, związane w cząsteczki z różnymi atomami badź grupami atomów, dają odrębne, przesunięte względem siebie sygnały rezonansowe, bowiem na częstość rezonansową poszczególnych jader mają wpływ elektrony wiązań w cząsteczce, a także elektrony w sasiednich atomach i ugrupowaniach (podstawnikach). Zjawisko to nosi nazwę przesunięcia chemicznego częstości rezonansowej, a krótko przesuniecia chemicznego. Wynika ono stad, że zewnetrzne pole magnetyczne działa nie tylko na jądra o spinowych momentach magnetycznych ale i na elektrony obecne w cząsteczkach, zaburzając ich ruch i indukując lokalne pole magnetyczne, skierowane przeciwnie do kierunku pola zewnętrznego. W związku z tym jądro znajduje się w lokalnym polu magnetycznym B<sub>lok</sub> efektywnie słabszym od przykładanego pola zewnętrznego B<sub>o</sub> wytwarzanego przez magnes. Efekt ten ma nazwę ekranowania lub przesłaniania. Wpływ podstawników może być też związany z efektem indukcyjnym i mezomerycznym powodującym zmianę gęstości elektronów wokół jądra.

Ilościową miarą efektu ekranowania jest dodatnia, bezwymiarowa wielkość σ, nazywana stałą ekranowania (przysłaniania) jądra,  $B_{lok} = B_0$  (1-σ). Wartości σ są różne dla tych samych jąder usytuowanych w różny sposób w danej cząsteczce na skutek różnego rozkładu gęstości ładunku elektronowego. W przypadku hipotetycznego nieekranowanego protonu przy ustalonej częstości radiowej v został by spełniony warunek rezonansowy z chwilą osiągnięcia wartości pola zewnętrznego  $B_0$ Natomiast proton o stałej ekranowania σ może absorbować promieniowanie o takiej częstości dopiero po zwiększeniu indukcji zewnętrznego pola magnetycznego o σ  $B_0$ Otrzymujemy więc tyle sygnałów rezonansowych danej cząsteczki, ile jest w niej protonów (czy grup protonów) różniących się wartością stałej ekranowania.

W praktyce wyznacza się przesunięcie chemiczne ( $\delta$ ) mierząc różnicę stałych ekranowania próbki i wzorca

$$\sigma_{\rm pr} - \sigma_{\rm wz} = \delta. \qquad 5-25$$

W spektroskopii rezonansu protonowego jako substancji wzorcowej używa się najczęściej tetrametylosilan (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, TMS, którego 12 równocennych protonów daje wąski sygnał przy stosunkowo dużych wartościach  $B_0$ , rejestrowany razem z widmem badanej substancji (patrz rys 5.4).

Przesunięcia sygnałów pochodzących od protonów badanej substancji mierzy się względem sygnału wzorca. Kalibracja przeprowadzana jest przez pomiary sygnału wzorca przy różnych częstościach. Zaletą TMS jest to, że słabo oddziałuje z innymi cząsteczkami.



Rys. 5.5. Model TMS

Aby uniknąć zależności przesunięcia chemicznego od natężenia pola magnetycznego oraz od częstości stosowanych fal radiowych najczęściej podawane jest położenie sygnałów rezonansowych przy zastosowaniu bezwymiarowej wielkości względnego przesunięcia chemicznego δ, zdefiniowanego wzorem:

$$\delta = \frac{B_0^{pr} - B_0^{WZ}}{B_0^{WZ}} \ 10^6 [ppm]$$
 5-26

jeżeli warunek rezonansowy uzyskiwany jest przez odpowiednie dopasowanie indukcji pola magnetycznego przy danej stałej wartości częstości promieniowania radiowego.

Z kolei jeżeli warunek rezonansowy uzyskiwany jest przez dopasowanie częstości v przy stałej wartości indukcji pola magnetycznego, to względne przesuniecie chemiczne daje wyrażenie:

$$\delta = \frac{v_0^{\text{pr}} - v_0^{\text{wz}}}{v_0^{\text{wz}}} \ 10^6 [\text{ppm}]$$
 5-27

Mnożnik  $10^6$  wprowadzono do definicji dlatego, że wartość ułamka we wzorze w przypadku rezonansu protonowego jest rzędu  $10^{-6}$ . W ten sposób przesuniecie chemiczne  $\delta$  jest podawane w ppm (ang. *parts per million*; jednostkę przesunięcia chemicznego należy odróżniać od jednostki stężenia o tej samej nazwie!)

Przyjmuje się, że sygnał rezonansowy TMS występuje przy 0 ppm. Wobec tego ujemne przesunięcia chemiczne wykazują protony silniej ekranowane niż we wzorcu,  $\delta < 0$ . W większości związków protony są ekranowane słabiej niż we wzorcu i zatem obserwuje się wartości  $\delta > 0$ , przy czym sygnały rezonansowe leżą w charakterystycznych zakresach dla danego rodzaju grupy zawierającej protony.

Istotne jest, że wartości liczbowe przesunięcia chemicznego  $\delta$ , charakteryzujące określone protony lub inne magnetyczne jądra w cząsteczce, nie zależą od parametrów spektrofotometru, za pomocą którego zostały wyznaczone; w szczególności są niezależne od częstotliwości stosowanych fal radiowych i wartości B<sub>o</sub>.

Wprawdzie na przykład zmiana częstości z np. 60 MHz na 600 MHz powoduje w widmie NMR zwiększenie odstępów linii rezonansowych rozmaicie związanych jąder w stosunku 1:10, ale względne wartości  $\delta$  obliczone dla tych protonów zgodnie z definicją pozostają niezmienione.

### 6. Aktywność optyczna związków chemicznych.

Szereg związków chemicznych w roztworach (zwłaszcza wodnych), a wiele także w stanie stałym, ciekłym i gazowym ma zdolność skręcania (w lewo lub w prawo) płaszczyzny drgań światła liniowo spolaryzowanego, które przez nie przechodzi. Cząsteczki takich związków, nazywane optycznie czynnymi, nie posiadają płaszczyzny symetrii ani środka symetrii. Oznacza to, że cząsteczki nie można nałożyć na jej obraz zwierciadlany. Trzeba jednak pamiętać, że niektóre związki o większej liczbie ośrodków asymetrii mogą być optycznie nieczynne, jeżeli asymetryczne ugrupowania atomów są parami równe i ułożone względem siebie jak odbicia zwierciadlane.

Jako przykład może posłużyć kwas winowy, który może występować w postaci trzech stereoizomerów, jednego prawoskrętnego, jednego lewoskrętnego i jednego optycznie nieczynnego.



Rys.1.5. Stereoizomery kwasu winowego a) prawoskrętny, b) lewoskrętny C) optycznie nieczynny

Optyczną czynność substancji bada się za pomocą polarymetru, przy T = const. W najprostszej wersji, polarymetr składa się ze źródła światła monochromatycznego (najczęściej linia D sodu o długości fali  $\lambda$  = 589 nm), dwóch polaroidów lub nicoli pełniących rolę polaryzatora i analizatora między którymi znajduje się rurka polarymetryczna wypełniona analizowanym roztworem lub czystą cieczą. Kompensacja skręcenia płaszczyzny polaryzacji - dokonanego przez substancję w rurce - odbywa się poprzez obrót analizatora aż do przywrócenia pierwotnego natężenia światła, dzięki czemu wyznaczony zostaje kąt skręcenia (lit. [4], [6]).

Wielkość kąta skręcenia ( $\alpha$ ) płaszczyzny drgań liniowo spolaryzowanego światła (w stopniach) zależy od rodzaju substancji, grubości warstwy (d), przez którą światło przechodzi oraz od stężenia ( $c_g$ ) w gramach substancji na 1 cm<sup>3</sup>, jeżeli mamy do czynienia z roztworem, a w przypadku czystej substancji od jej gęstości.

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{T} d c_{g}$$

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{T} d \rho$$
6-1
6-2

 $[\alpha]_{\lambda}^{T}$  to skręcalność właściwa (indeksy oznaczają wybraną długość fali i temperaturę).

Wielkość ta charakteryzuje optyczną czynność danego związku przez wartość kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji ( $\alpha$ ) światła monochromatycznego o określonej długości fali ( $\lambda$ ) odniesionego do jednostkowej grubości warstwy roztworu lub czystej substancji a także do jednostkowego stężenia roztworu (1g cm<sup>-3</sup>) lub do jednostkowej gęstości w przypadku czystych substancji:

$$[\alpha]^{T}_{\lambda} = \alpha \cdot d^{-1} c_{g}^{-1}$$

$$[\alpha]^{T}_{\lambda} = \alpha d^{-1} \rho^{-1}$$

$$6-1a$$

$$6-2a$$

Niekiedy wynik pomiaru podawany jest jako skręcalność molowa, po przeliczeniu na 1 mol związku optycznie czynnego. Na wartość skręcalności właściwej i molowej wpływa w pewnym stopniu długość fali światła zastosowanego w pomiarach, temperatura oraz natura rozpuszczalnika.

Po odpowiednim wyskalowaniu polarymetr może służyć do pomiaru stężenia roztworów substancji optycznie czynnych. Może też służyć do określenia składu mieszanin związków optycznie czynnych, w tym enancjomerów. Enancjomery to izomery danego związku różniące się tak jak przedmiot i jego zwierciadlane odbicie. Każdy z enancjomerów badany osobno skręca płaszczyznę polaryzacji światła o jednakowy kąt, ale w kierunkach przeciwnych. Stad też ich równomolowa mieszanina (tzw. mieszanina racemiczna) jest optycznie nieczynna.

Dla wybranych substancji optycznie czynnych przykładowe wartości skręcalności właściwej w roztworze wodnym przy T = 293 K wynoszą: glukoza  $[\alpha]^{293}_{D} = +51$  do 53, sacharoza  $[\alpha]^{293}_{D} = +66$  do +66,5, fruktoza  $[\alpha]^{293}_{D} = -92$  chlorowodorek efedryny  $[\alpha]^{293}_{D} = 33$  do -35,5, ryboflawina (witamina B2)  $[\alpha]^{293}_{D} = -110$  do -130.

Zamiast pomiaru skręcalności przy jednej długości fali można zmierzyć zależność skręcalności od długości fali w szerokim zakresie widma. Mówi się wtedy o pomiarze dyspersji skręcalności optycznej (optical rotatory dispersion, ORD). Metoda spektropolarymetrii znalazła zastosowanie w określeniu konformacji szeregu ważnych biologicznie substancji jak peptydy czy sterydy.

Dziękuję pani mgr Barbarze Stoińskiej za współpracę w przygotowaniu ilustracji.

### 7. Literatura uzupełniająca:

- 1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2005
- 2 Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN Warszawa 1998
- 3 L. Sobczyk, A. Kisza, Chemia fizyczna dla przyrodników PWN, Warszawa 1980
- 4. P. W. Atkins, Chemia Fizyczna, PWN Warszawa 2001
- 5. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych PWN, Warszawa 1970
- 6. Praca zbiorowa, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004