



FOTOCHEMIA I SPEKTROSKOPIA OPTYCZNA

Ćwiczenia laboratoryjne

W Y D A W N I C T W O N A U K O W E P W N

**FOTOCHEMIA
I SPEKTROSKOPIA
OPTYCZNA**

FOTOCHEMIA I SPEKTROSKOPIA OPTYCZNA

Ćwiczenia laboratoryjne

Wydanie pierwsze

pod redakcją

**Jana Najbara
Andrzeja Turka**



WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN
WARSZAWA 2009

Projekt okładki i stron tytułowych STEFAN SZCZYPKA

Redaktor inicjujący AGNIESZKA PRZEDNOWEK

Redaktor KRYSTYNA JURKOWSKA

Książka została wydana dzięki pomocy finansowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Rektorskiego Funduszu Rozwoju Dydaktyki Uniwersytetu Jagiellońskiego „Ars Docendi” i Fundacji „Pro Chemia”.

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA
Warszawa

ISBN 978-83-01-15977-1

Wydawnictwo Naukowe PWN SA
02-676 Warszawa, ul. Postępu 18,
tel. 0 22 69 54 321; faks 0 22 69 54 031
e-mail: pwn@pwn.com.pl; www.pwn.pl

Spis treści

Wstęp	13
-----------------	----

CZĘŚĆ I. MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIA OSCYLACYJNA

1. Badanie widm oscylacyjnych związków organicznych	19
<i>Marek Boczar, Łukasz Boda, Marek J. Wójcik</i>	
1.1. Wprowadzenie	19
1.1.1. Oscylator harmoniczny	19
1.1.2. Oscylacyjne przejścia optyczne	22
1.1.3. Drgania normalne	26
1.1.4. Zastosowanie teorii grup w badaniach spektroskopowych	29
1.1.5. Zastosowanie metod kwantowomechanicznych do obliczeń geometrii i czę- stości drgań cząsteczek	33
1.1.5.1. Metody <i>ab initio</i>	34
1.1.5.2. Metoda perturbacyjna Møllera–Plesseta	36
1.1.5.3. Metoda funkcjonałów gęstości DFT	36
1.2. Część doświadczalna	37
Literatura	38
2. Spektroskopia IR i Ramana wiązania wodorowego na przykładzie kwasu benzooesowego. Efekt deuterowania	40
<i>Marek J. Wójcik, Marek Boczar, Łukasz Boda</i>	
2.1. Wprowadzenie	40
2.1.1. Charakterystyka układów z wiązaniem wodorowym	42
2.1.2. Metody badania wiązań wodorowych	44
2.1.2.1. Rentgenografia i neutronografia	44
2.1.2.2. Spektroskopia mikrofalowa	44
2.1.2.3. Jądrowy rezonans magnetyczny	45
2.1.2.4. Spektroskopia UV/Vis	45
2.1.2.5. Spektroskopia oscylacyjna	46
2.1.2.6. Niesprężyste rozpraszanie powolnych neutronów	49

2.1.3.	Teoria widm w podczerwieni układów z wiązaniem wodorowym	49
2.1.3.1.	Model Witkowskiego–Maréchała	50
2.1.3.2.	Rezonans Fermiego	56
2.1.3.3.	Układ wielu oddziałujących wiązań wodorowych – kryształy molekularne	58
2.1.3.4.	Efekt izotopowy	62
2.2.	Część doświadczalna	63
	Literatura	64
3.	Badanie związków oksymowych metodą fourierowskiej spektroskopii rozpraszania Ramana oraz obliczeń kwantowomechanicznych	65
	<i>Kamilla Małek, Krzysztof Zborowski</i>	
3.1.	Wprowadzenie	65
3.1.1.	Zjawisko rozpraszania ramanowskiego	65
3.1.2.	Drgania cząsteczek	66
3.1.3.	Obliczenia kwantowochemiczne w modelowaniu widm Ramana	67
3.1.4.	Opis ćwiczenia	68
3.2.	Część doświadczalna	70
3.3.	Aneks	71
	Literatura	74
4.	Wpływ częstości promieniowania wzbudającego i struktury wybranych metaloporfiryn na widmo rezonansowego rozpraszania Ramana	75
	<i>Edyta Podstawka</i>	
4.1.	Wprowadzenie	75
4.1.1.	Aparatura pomiarowa	75
4.1.2.	Fluorescencja	76
4.1.3.	Mechanizm rezonansowego rozpraszania Ramana (RR)	76
4.1.4.	Stopień depolaryzacji	80
4.1.5.	Struktura elektronowa i wzmocnienie RR	81
4.1.6.	Wpływ podstawienia protonów w porfirynie na widmo RR	83
4.2.	Część doświadczalna	87
	Literatura	88
5.	Zastosowanie spektroskopii SERS do badań związków zawierających fosfor zaadsorbowanych na powierzchni srebra	89
	<i>Edyta Podstawka</i>	
5.1.	Wprowadzenie	89
5.1.1.	Mechanizm SERS	91
5.1.1.1.	Mechanizm elektromagnetyczny	91
5.1.1.2.	Mechanizm przeniesienia ładunku	93
5.1.2.	Systemy i substraty aktywne	94
5.1.3.	Adsorpcja grup fosforowych i fosfonowych na powierzchni metalicznej	94
5.2.	Część doświadczalna	99
	Literatura	100

CZĘŚĆ II. MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIA ELEKTRONOWA

6. Pomiar funkcji zaniku fluorescencji metodą skorelowanego czasowo zliczania pojedynczych fotonów	103
<i>Robert Królicki, Bogdan Tokarczyk</i>	
6.1. Wprowadzenie	103
6.1.1. Pomiary czasów życia fluorescencji.	107
6.1.2. Oszacowywanie czasów życia fluorescencji z pomiarów funkcji zaniku fluorescencji	109
6.2.3. Rekonstrukcja widma fluorescencji	110
6.2. Część doświadczalna	111
Literatura	112
7. Wyznaczanie wydajności kwantowej fluorescencji	114
<i>Piotr Kwiatkowski, Andrzej M. Turek</i>	
7.1. Wprowadzenie	114
7.1.1. Prawa absorpcji Bouguera–Lamberta i Lamberta–Beera	116
7.1.1.1. Prawo Bouguera–Lamberta	116
7.1.1.2. Prawo Lamberta–Beera	117
7.1.2. Moment przejścia. Moc oscylatora	118
7.1.3. Wydajność kwantowa fluorescencji	119
7.1.3.1. Poprawka na współczynnik załamania światła	121
7.1.3.2. Oszacowanie wydajności kwantowej fluorescencji z pomiarów kinetycznych	124
7.1.3.3. Korekta zmierzonego widma fluorescencji uwzględniająca zmienną czułość fotopowielacza	125
7.1.3.4. Przesunięcia stokesowskie. Symetria zwierciadlana Lewszyna	126
7.1.3.5. Poprawka na maksymalną reabsorpcję	129
7.2. Część doświadczalna	131
Literatura	133
8. Wyznaczanie momentów dipolowych cząsteczek we wzbudzonym stanie elektronowym S_1 na podstawie widm absorpcyjnych i fluorescencyjnych	134
<i>Andrzej M. Turek, Jan Najbar</i>	
8.1. Wprowadzenie	134
8.1.1. Metoda Lipperta–Matagi	135
8.1.2. Oszacowanie wartości kąta między wektorami momentów dipolowych	141
8.2. Część doświadczalna	143
Literatura	144
9. Laserowa fotoliza błyskowa. Wyznaczanie wpływu tlenu na kinetykę dezaktywacji wzbudzonych cząsteczek chlorofilu	146
<i>Andrzej Karocki, Agnieszka Drzewiecka-Matuszek, Grażyna Stochel</i>	
9.1. Wprowadzenie	146
9.2. Część doświadczalna	151
Literatura	154

10. Wyznaczanie wydajności kwantowych procesu konwersji międzysystemowej metodą Medingera–Wilkinsona	156
<i>Marek Mac</i>	
10.1. Przejścia elektronowe w cząsteczkach organicznych	156
10.1.1. Stan trypletowy	157
10.1.2. Metoda Medingera–Wilkinsona	159
10.1.3. Proces konwersji międzysystemowej w antracenie i 9,10-dichloroantracenie	161
10.2. Część doświadczalna	163
Literatura	164
11. Spektroskopia UV cząsteczek schłodzonych w strumieniu naddźwiękowym	165
<i>Przemysław Kolek, Katarzyna Pirowska, Jan Najbar</i>	
11.1. Wprowadzenie	165
11.1.1. Metoda naddźwiękowych wiązek molekularnych	166
11.1.2. Różnice geometrii równowagowej i struktury oscylacyjnej cząsteczek pomiędzy podstawowym i wzbudzonym stanem elektronowym	170
11.2. Część doświadczalna	175
Literatura	177
12. Femtosekundowa absorpcja przejściowa. Ultraszybki proces przeniesienia ładunku w betainie-4	178
<i>Bogdan Tokarczyk</i>	
12.1. Wprowadzenie	178
12.1.1. Zasada działania i budowa lasera. Generacja krótkich impulsów	178
12.1.2. Laser tytanowo-szafirowy. Wzmacnianie impulsów femtosekundowych.	181
12.1.3. Metoda wiązki pompującej i próbującej	182
12.1.4. Ultraszybkie przeniesienie elektronu w cząsteczce betainy-4.	183
12.2. Część doświadczalna	184
Literatura	184
CZĘŚĆ III. REAKCJE FOTOCHEMICZNE	
13. Aktynometryczne wyznaczenie natężenia promieniowania	187
<i>Jan Najbar, Andrzej M. Turek, Sebastian Leśniewski</i>	
13.1. Wprowadzenie	187
13.2. Część doświadczalna	191
13.3. Alternatywne wykonanie ćwiczenia w układzie nitrostilben–cykloheksan	192
Literatura	193
14. Badanie reakcji fotoizomeryzacji chalkonu	194
<i>Maria Nowakowska, Joanna Kowal, Krzysztof Szczubiałka</i>	
14.1. Wprowadzenie	194
14.1.1. Reakcje charakterystyczne dla związków karbonylowych	194
14.1.2. Reakcje charakterystyczne dla alkenów	197

14.1.3. Reakcje charakterystyczne dla enonów	200
14.1.4. Fotoizomeryzacja chalkonu w rozpuszczalniku niezawierającym wodoru	201
14.2. Część doświadczalna	206
Literatura	207
15. Badania widm fluorescencji układów elektronodonorowo-akceptorowych (EDA) pochodnych benzoksazolu	209
<i>Marek Mac</i>	
15.1. Wprowadzenie	209
15.1.1. Zjawisko przeniesienia elektronu	209
15.1.2. Teorie przeniesienia elektronu	211
15.1.3. Natura procesu konwersji wewnątrzsystemowej w układach olefinowych	216
15.2. Część doświadczalna	219
Literatura	220
16. Cykl Förstera. Badanie zależności fluorescencji kwasu antraceno-karboxylo- wego od pH w roztworach wodnych	221
<i>Marek Mac</i>	
16.1. Wprowadzenie	221
16.1.1. Wyznaczenie stałej dysocjacji kwasu w stanie wzbudzonym (pK^*) – cykl Förstera	222
16.1.2. Miareczkowanie fluorescencyjne	224
16.1.3. Wyznaczenie pK dysocjacji kwasu antraceno-9-karboxyloвого w miesza- ninie woda–metanol w stanie podstawowym	225
16.1.4. Zmiany geometryczne kwasu antraceno-9-karboxyloвого w stanie wzbu- dzonym	226
16.1.5. Wpływ podstawnika w pozycji 10 cząsteczki kwasu antraceno-9-karbo- ksyloвого na stałą dysocjacji kwasów w stanie podstawowym i wzbu- dzonym	227
16.2. Część doświadczalna	230
Literatura	231
17. Badanie fotoelektrochemicznych i spektroskopowych właściwości półprzewo- dników szerokopasmowych	232
<i>Wojciech Macyk, Konrad Szaciłowski, Grażyna Stochel</i>	
17.1. Wprowadzenie	232
17.2. Część doświadczalna	237
Literatura	239
CZĘŚĆ IV. SPEKTROSKOPOWE BADANIA STRUKTURALNE I ANALITYCZNE	
18. Badanie temperaturowej zależności kształtu pasma w spektroskopii optycznej	243
<i>Anna Migdał-Mikuli, Edward Mikuli, Natalia Górską</i>	

18.1. Wprowadzenie	243
18.2. Część doświadczalna	250
Literatura.	252
19. Badanie hydratacji jonów metodą spektroskopii w podczerwieni	253
<i>Dorota Jamróż, Marek J. Wójcik</i>	
19.1. Wprowadzenie	253
19.1.1. Widma w podczerwieni wody	253
19.1.2. Metoda różnicowa	255
19.2. Część doświadczalna	256
Literatura	258
20. Zastosowanie analizy faktorowej do równoczesnego oznaczania aspiryny, amidu kwasu salicylowego i kofeiny w środkach uśmierzających ból	259
<i>Andrzej M. Turek</i>	
20.1. Wprowadzenie	259
20.1.1. Klasyczna metoda najmniejszych kwadratów (CLS)	263
20.1.2. Namiarowa analiza faktorowa (TFA)	264
20.2. Część doświadczalna	270
Literatura	273
21. Fotochromizm i solwatochromizm na przykładzie pochodnej merocyjaniny	274
<i>Mariusz Kępczyński, Maria Nowakowska</i>	
21.1. Wprowadzenie	274
21.1.1. Fotochromizm	274
21.1.2. Solwatochromizm	277
21.2. Część doświadczalna	281
Literatura	283
22. Wyznaczanie liczby agregacji, <i>cmc</i> i hydrofobowości miceli surfaktantowych za pomocą stacjonarnych widm emisji fluorescencji	285
<i>Krzysztof Szczubiałka, Anna Karewicz, Łukasz Moczek</i>	
22.1. Wprowadzenie	285
22.2. Część doświadczalna	289
Literatura	292
23. Badanie właściwości fizykochemicznych polimerów „inteligentnych”	293
<i>Anna Karewicz, Krzysztof Szczubiałka</i>	
23.1. Wprowadzenie	293
23.1.1. Hydrożele	294
23.1.2. Zastosowania polimerów inteligentnych	295
23.1.3. Dolna krytyczna temperatura rozpuszczalności, DKTR	298
23.1.4. Kopolimeryzacja	299
23.2. Część doświadczalna	301
Literatura	304

24. Wyznaczanie stałych dysocjacji fluorescencyjnych indykatorów wapniowych . .	305
<i>Łukasz Orzeł, Grażyna Stochel</i>	
24.1. Wprowadzenie	305
24.2. Część doświadczalna	314
Literatura	315
25. Badanie właściwości układów mikroheterogenicznych przy użyciu sond molekularnych	316
<i>Szczepan Zapotoczny</i>	
25.1. Wprowadzenie	316
25.1.1. Solubilizacja	317
25.1.2. Mikrolepkość wnętrza miceli	318
25.1.3. Polarność wnętrza miceli.	319
25.2. Część doświadczalna	319
Literatura	321
26. Badanie dystrybucji substancji czynnych w tabletkę leku metodą mapowania ramanowskiego.	322
<i>Małgorzata Barańska</i>	
26.1. Wprowadzenie	322
26.1.1. Mapowanie ramanowskie	322
26.2. Część doświadczalna	326
Literatura	327
27. Badania polimorfizmu leku i jego kompleksów z jonami metali metodą fourierowskiej spektroskopii ramanowskiej (FT-RS)	328
<i>Małgorzata Barańska</i>	
27.1. Wprowadzenie	328
27.1.1. Polimorfizm cymetydyny	328
27.1.2. Przypisanie pasm cymetydyny na podstawie obliczeń kwantowochemicznych	329
27.1.3. Kompleksy cymetydyny z wybranymi jonami metali (Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Fe(II), Zn(II)) i tym samym anionem (ClO_4^-)	330
27.1.4. Kompleksy cymetydyny z jonami miedzi Cu(II) i różnymi anionami (ClO_4^- , BF_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)	331
27.2. Część doświadczalna	332
Literatura	334

DODATKI

D1. Oscylator anharmoniczny	335
D2. Parametry charakteryzujące polaryzację promieniowania emitowanego	339
D3. Model Kubo kształtu linii spektralnej	343
D4. Kinetyka odwracalnych reakcji fotochemicznych	345

Wstęp

„Światło odgrywa bardzo ważną rolę w naszym życiu: jest ono integralną częścią większości naszych działań” (Louis de Broglie, 1941). Fotochemia jest wszechobecna. Wokół nas na wielką skalę zachodzą procesy fotosyntezy podtrzymywane przez promieniowanie słońca. Można też powiedzieć, że doświadczamy widocznych skutków działania promieniowania słonecznego na własnej skórze. Na nasze zdrowie wpływa witamina D wytwarzana w organizmie w wyniku procesów fotochemicznych. Także nasz kontakt ze światem zewnętrznym zawdzięczamy procesom fotochemicznym zachodzącym w naszym oku. Aby zrozumieć naturę procesów fotochemicznych, musimy poznać mechanizmy zachodzących przemian, czyli ustalić sekwencje i właściwości procesów elementarnych. Wymaga to zarówno poznania właściwości promieniowania i jego oddziaływania na układy materialne, jak i ustalenia dających się zdefiniować chemicznych przemian elementarnych oraz towarzyszących im procesów fotofizycznych.

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z ośrodkami materialnymi jest odpowiedzialne za wielorakie efekty spektralne. Jest ono podstawowym sposobem badania stanów stacjonarnych układów cząsteczkowych, jak i procesów towarzyszących przejściom optycznym. Tradycyjnie badania te należą do dziedziny spektroskopii. Procesy z udziałem kwantów promieniowania nazywamy procesami promienistymi (radiacyjnymi). W badaniach fotochemicznych interesują nas zazwyczaj procesy zachodzące po absorpcji lub emisji promieniowania przez układy materialne. Są to, ogólnie biorąc, procesy bezpromieniste (bezzradiacyjne) i elementarne procesy fotochemiczne. Procesy radiacyjne i bezzradiacyjne są domeną fotofizyki; są też nieodłącznym przedmiotem zainteresowań fotochemików, gdyż są to procesy poprzedzające lub przebiegające równoległe do transformacji chemicznych. W czasach nam bliższych niezwykle interesujące dla chemii i biologii okazały się badania procesów z wykorzystaniem efektów koherencyjnych. Dotyczy to w szczególności badania ultraszybkich procesów zachodzących w skalach czasowych pikosekundowej i femtosekundowej.

W tej kategorii procesów mieszczą się ultraszybkie reakcje izomeryzacji, przeniesienia elektronu i przeniesienia protonu. Współczesna fotofizyka – spektroskopia laserowa – pozwalają na nowe, bardziej podstawowe spojrzenie na procesy inicjowane przez światło.

W języku polskim dostępnych jest kilka monografii i podręczników z zakresu fotochemii, fotofizyki i spektroskopii. Warto tutaj wymienić pozycje: N.L. Alpert, W.E. Kaiser, H.A. Szymański, *Spektroskopia w podczerwieni. Teoria i praktyka*, PWN, Warszawa 1974; J.P. Simons, *Fotochemia i spektroskopia*, PWN, Warszawa 1976; S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, PWN, Warszawa 1981; C.N.R. Rao, *Spektroskopia elektronowa związków organicznych*, PWN, Warszawa 1982; B. Wojtkowiak, M. Chabanel, *Spektrochemia molekularna*, PWN, Warszawa 1984; J.A. Barltrop, J.D. Coyle, *Fotochemia – podstawy*, PWN, Warszawa 1987; *Fizyka chemiczna*, pod redakcją J. Janikowej, PWN, Warszawa 1989; A. Kawski, *Fotoluminescencja roztworów*, WN PWN, Warszawa 1992; Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, WN PWN Warszawa 1992; J. Konarski, *Teoretyczne podstawy spektroskopii w podczerwieni*, WN PWN, Warszawa 1992; W. Demtröder, *Spektroskopia laserowa*, WN PWN, Warszawa 1993; P. Suppan, *Chemia i światło*, WN PWN, Warszawa 1997; H. Haken, H.Ch. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, WN PWN, Warszawa 1998; *Metody badania mechanizmów reakcji fotochemicznych*, pod redakcją B. Marciniaka, WN UAM, Poznań 1999; *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, pod redakcją A.Z. Hrynkiwicz i E. Rokity, WN PWN, Warszawa 1999; *Fizyczne metody diagnostyki medycznej i terapii*, pod redakcją A.Z. Hrynkiwicz i E. Rokity, WN PWN, Warszawa 2000; H. Abramczyk; *Wstęp do spektroskopii laserowej*, WN PWN, Warszawa 2000; J. Sadlej, *Spektroskopia molekularna*, WNT, Warszawa 2002; *Wybrane metody spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej*, pod redakcją K. Małek i L.M. Proniewicza, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2005; M. Pawlikowski, *Wstęp do teoretycznej spektroskopii molekularnej. Teoria grup*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2007.

Podręczniki: P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, WN PWN, Warszawa 2001 oraz K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna tom 2. Fizykochemia molekularna*, WN PWN Warszawa 2005, zawierają obszerne rozdziały omawiające elementy spektroskopii i częściowo fotochemii. Można tu także przywołać wydawnictwa IUPAC. Na rynku polskim dostępne jest tłumaczenie dokumentu IUPAC z roku 1996 *Glossary of Terms used in Photochemistry*, które ukazało się niedawno pod redakcją S. Paszyca – *Glosariusz terminów stosowanych w fotochemii*, Beta Graf P.U.H., Poznań 2005.

Na polskim rynku wydawniczym brak jest zbioru ogólnodostępnych, praktycznych ćwiczeń z zakresu fotochemii i spektroskopii optycznej. Na ogół wykorzystywane są przepisy opracowane przez zespoły dydaktyczne oraz wybrane artykuły przeglądowe lub artykuły poświęcone dydaktyce. Podręcznik *Fizyka chemiczna*, pod redakcją Janiny Janikowej opracowany prawie dwadzieścia lat temu zawiera również pewien zbiór

ćwiczeń praktycznych. Od tego czasu upowszechniły się programy obliczeniowe, umożliwiające zaawansowane modelowania w dziedzinie spektroskopii, kinetyki i chemometrii. Pozwalają one w wielu przypadkach na nowe podejście do planowania eksperymentów i do wykonania ćwiczeń praktycznych, a szczególnie odnosi się to do interpretacji wyników doświadczeń. Pierwszorzędne znaczenie mają tu modelowania wykorzystujące obliczenia kwantowomechaniczne struktury elektronowej cząsteczek. Prezentowana książka uwzględnia w pewnej mierze ten ważny aspekt nowoczesnej fotochemii.

Fotochemia jest nauką wykorzystującą metody z różnych działów chemii i fizyki: metody spektroskopowe, metody chemii analitycznej, metody kinetyki chemicznej i inne. Z drugiej strony wyniki badań fotochemicznych mają zastosowanie w bardzo wielu dziedzinach: w biologii, w medycynie czy też w technologii. Znanym przykładem w dziedzinie technologii jest fotolitografia, metoda stosowana przy wytwarzaniu mikroprocesorów. Przenikanie się różnych dyscyplin naukowych i wielorakich zastosowań nie pozwala na proste podzielenie i zestawienie materiału zawartego w tym opracowaniu.

Zestaw dwudziestu siedmiu ćwiczeń prezentowanych tutaj został podzielony dość umownie na cztery części:

- molekularna spektroskopia oscylacyjna;
- molekularna spektroskopia elektronowa;
- reakcje fotochemiczne;
- spektroskopowe badania strukturalne i analityczne.

CZĘŚĆ I

MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIA OSCYLACYJNA

Intensywności przejść optycznych są miarą oddziaływania (wielkości sprzężenia) promieniowania elektromagnetycznego z układem materialnym. Decydującym czynnikiem są tutaj właściwości układu materialnego, jego geometria, struktura poziomów energetycznych i elementy symetrii. W przypadku przejść elektrycznych dipolowych wyrażają się one za pomocą dipolowych momentów przejścia. W szczególnym przypadku spektroskopii oscylacyjnej istotne są zmiany momentu dipolowego i zmiany polaryzowalności cząsteczek. W bardziej ogólnym ujęciu podstawowymi wielkościami są elektronowe momenty przejścia. Drugim czynnikiem jest natężenie pola elektrycznego fali elektromagnetycznej. Wiązki światła generowane przez lasery mogą dostarczać promieniowania o dużym natężeniu. Duże natężenia możemy uzyskać dzięki procesom zachodzącym w rezonatorach optycznych, zawierających czynne ośrodki laserujące. Innym przykładem są powierzchnie o określonej chropowatości czy też metaliczne nanocząstki koloidalne zdeponowane na powierzchni. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z metalicznymi nanostrukturami (wzbudzenia plazmonów) prowadzi do akumulacji energii zmiennego pola elektrycznego w obszarach przy powierzchni i do zwiększenia absorpcji promieniowania przez zaadsorbowane indywidualne cząsteczki albo też do zwiększenia rozpraszania ramanowskiego przez cząsteczki (SERS).

Jednym z głównych zastosowań spektroskopii są badania struktury cząsteczek na podstawie ich ruchów oscylacyjnych czy też rotacyjnych. Badania struktury cząsteczek metodami EPR i NMR nie wchodzi w zakres tego opracowania, gdyż ogranicza się ono do metod spektroskopii optycznej – spektroskopii w podczerwieni, ramanowskiej i elektronowej. Podstawowym nośnikiem informacji o geometrii badanych cząsteczek jest w tym przypadku struktura poziomów oscylacyjnych i reguły wyboru dla przejść optycznych. Najprostsze określenie struktury cząsteczkowej uzyskujemy na podstawie identyfikacji częstości grupowych. Już tego rodzaju informacje uzyskiwane za pomocą metod spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii ramanowskiej pozwalają, w wielu przypadkach, ustalić konfigurację i konfor-

macje atomów w cząsteczkach, a tym samym zidentyfikować przejściowe lub końcowe produkty reakcji fotochemicznych.

Bardzo ważne w wyznaczaniu struktury cząsteczek są badania poziomów rotacyjnych. W połączeniu z metodami podstawienia izotopowego dostarczają one precyzyjnych informacji o geometrii cząsteczek. Metody te są na razie rzadko wykorzystywane w laboratoriach chemicznych. Zasadniczo badanie struktury cząsteczek metodami optycznymi z zakresu podczerwieni, widzialnego i nadfioletu polega na połączeniu i właściwym skonfrontowaniu metod obliczeniowych i eksperymentalnych. Obliczenia struktury poziomów oscylacyjnych wymagają znajomości stałych siłowych i mas zredukowanych. Pierwszą z tych wielkości (stałą siłową) określa struktura elektronowa cząsteczki. W ramach przybliżenia Borna–Oppenheimera funkcje energii potencjalnej są niezależne od mas atomów tworzących cząsteczkę. Natomiast masy zredukowane oscylatorów zależą bezpośrednio od mas atomów i geometrii równowagowej cząsteczek. W wyniku podstawienia izotopowego możemy zmieniać masy zredukowane i drgania normalne cząsteczki. Metodą obliczeń kwantomechanicznych otrzymujemy wyniki dotyczące zarówno geometrii równowagowych cząsteczek, jak i stałych siłowych. Dokładność obliczeń geometrii i stałych siłowych zależy od zaawansowania zastosowanych metod obliczeniowych. Stąd też konfrontacja modelowania teoretycznego z wynikami doświadczalnymi dla grupy izotopomerów ma duże znaczenie w badaniach strukturalnych. Wzbudzenie elektronowe cząsteczki pociąga za sobą zmiany geometrii, niekiedy bardzo duże. Rozkłady intensywności przejść oscylacyjno-elektronowych umożliwiają z kolei wyznaczenie zmian geometrii towarzyszących wzbudzeniu elektronowemu. Również w tym przypadku istotne jest połączenie metod obliczeniowych z precyzyjnymi metodami spektroskopowymi.

Rozdział pierwszy, na który składa się pięć ćwiczeń, dotyczy badania widm oscylacyjnych cząsteczek organicznych metodami spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii ramanowskiej. Pierwsze ćwiczenie zawiera szczegółowe przedstawienie tradycyjnego opisu oscylacji w cząsteczkach z wykorzystaniem drgań normalnych. Ćwiczenie to zapoznaje także z możliwością poszerzenia tego opisu w modelu oscylatora anharmonicznego (dodatek D1). Dalszym uzupełnieniem tej tematyki jest wprowadzenie do spektroskopii wiązania wodorowego przedstawione w ćwiczeniu drugim. Zastosowanie standardowych obliczeń widm oscylacyjnych z wykorzystaniem pakietu Gaussian03 do interpretacji widm oscylacyjnych grupy związków (oksymów) ilustruje ćwiczenie trzecie. Niezwykle ważnymi efektami w spektroskopii ramanowskiej są rezonansowe rozpraszanie ramanowskie (RRS) oraz powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie ramanowskie (SERS). Dwa ostatnie ćwiczenia w tym zestawie ilustrują możliwości zastosowania technik ramanowskich do badania związków o znaczeniu biologicznym.

Badanie widm oscylacyjnych związków organicznych

1.1. Wprowadzenie

Celem spektroskopii molekularnej jest powiązanie widm ze strukturą cząsteczki. Struktura jest rozumiana trochę szerzej niż sama tylko geometria – jest to model ruchów wewnętrznych układu N atomów tworzących cząsteczkę lub inny układ związany. Główny nacisk zostanie położony na omówienie widm oscylacyjnych (widm absorpcyjnych w podczerwieni i widm ramanowskich), z których można uzyskać informacje o różnicach energii między poziomami oscylacyjnymi cząsteczki, a stąd informacje o stałych siłowych wiązań w cząsteczce.

1.1.1. Oscylator harmoniczny

Drgania cząsteczki dwuatomowej można przybliżyć klasycznie za pomocą modelu oscylatora harmonicznego[1]. Zdefiniujemy ruch układu dwóch cząstek o masach m_A i m_B jako ruch jednej cząstki o masie zdefiniowanej jako średnia geometryczna tych mas

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (1.1)$$

i nazywanej **masą zredukowaną**. Podobnie zdefiniujemy zmianę długości wiązania w cząsteczce wywołaną oscylacją jako

$$q = R - R_0 \quad (1.2)$$

gdzie R jest chwilowym wychyleniem cząsteczki z położenia równowagi, a R_0 jest równowagową długością wiązania. Na cząsteczkę działa siła $F = -kq$ proporcjonalna do wychylenia q , zmieniającego się w czasie t , gdzie stała k jest nazywana **stałą siłową wiązania**. Oscylatorem harmonicznym jest cząstka o masie μ poruszająca się wzdłuż linii prostej (np. wzdłuż osi q) w potencjale