

## 1.1. Spektroskopia w podczerwieni

### 1.1.1. Model oscylatora harmonicznego

Cząsteczkę dwuatomową, której atomy oscylują wokół środka masy, można porównać do oscylatora harmonicznego i w ten sposób opisać jej ruch drgający. Model taki stanowią dwa punkty materialne o masach  $m_1$  i  $m_2$  połączone nieważką sprężyną o stałej siłowej  $f$ . Oscylacje wokół położenia równowagi w układzie środka masy opisujemy za pomocą oscylacji masy zredukowanej  $\mu$  połączonej sprężyną z nieskończenie ciężką ścianą. Wynika z tego, że cały opis układu jest analogiczny do opisu jednowymiarowego oscylatora, czyli oscylatora mającego jeden oscylacyjny stopień swobody. Układ taki spełnia prawo Hooke'a, gdy siła potrzebna do odkształcenia sprężyny jest wprost proporcjonalna do wielkości tego odkształcenia. Stosując zasady mechaniki klasycznej, częstość drgań własnych  $\nu_{osc}$  takiego modelu, wyrażoną w Hz, możemy przedstawić następującym wzorem:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (1.1)$$

gdzie  $\mu$  jest masą zredukowaną:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (1.2)$$

Zgodnie z mechaniką kwantową energia oscylatora jest kwantowana. Energię poszczególnych poziomów energetycznych oscylacji wyraża się jako:

$$E_v = h\nu_{osc} \left( v + \frac{1}{2} \right). \quad (1.3)$$

Wielkość  $v$  nosi nazwę oscylacyjnej liczby kwantowej i może przyjmować wartości nieujemnych liczb całkowitych:  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Korzystając z zależności (1.3) i (1.1) energię oscylatora harmonicznego można przedstawić jako:

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right). \quad (1.4)$$

Energia oscylującej cząsteczki dwuatomowej jest więc wprost proporcjonalna do pierwiastka ze stałej siłowej wiązania  $f$  i odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z masy zredukowanej  $\mu$ . Najniższemu możliwemu poziomowi energii oscylacyjnej, gdy  $v = 0$ , odpowiada niezerowa energia, tzw. kwant połówkowy, wynosząca:

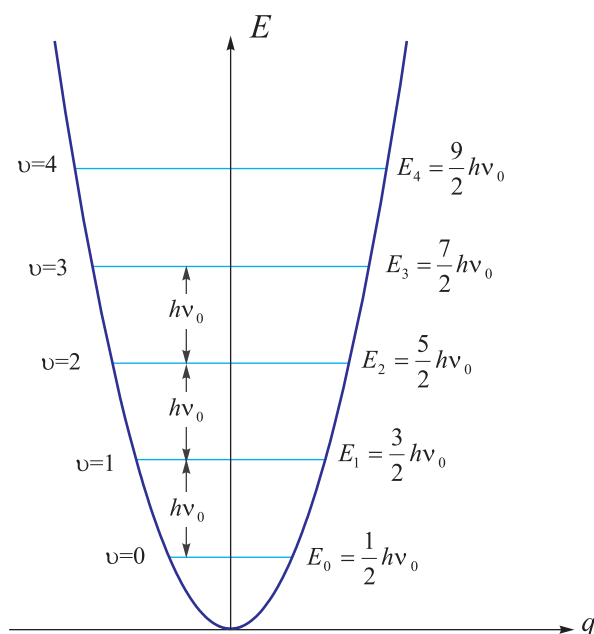
$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_{osc} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}. \quad (1.5)$$

Oznacza to, że nawet w temperaturze zera bezwzględnego (0 K) oscylacje atomów nie ustają.

Energia potencjalna oscylatora harmonicznego jest wyrażona wzorem:

$$U(q) = \frac{1}{2}f q^2, \quad (1.6)$$

gdzie  $q$  oznacza wychylenie oscylatora z położenia równowagi. Podczas oscylacji następuje ciągła zamiana energii kinetycznej ruchu atomów i energii potencjalnej związanej ze zmianą długości wiązania. Suma obu rodzajów energii cały czas pozostaje stała. Wykres zmian energii potencjalnej oscylującego wiązania w zależności od odkształcenia dla oscylatora harmonicznego ma kształt paraboli [1] (patrz Rys. 1.1).

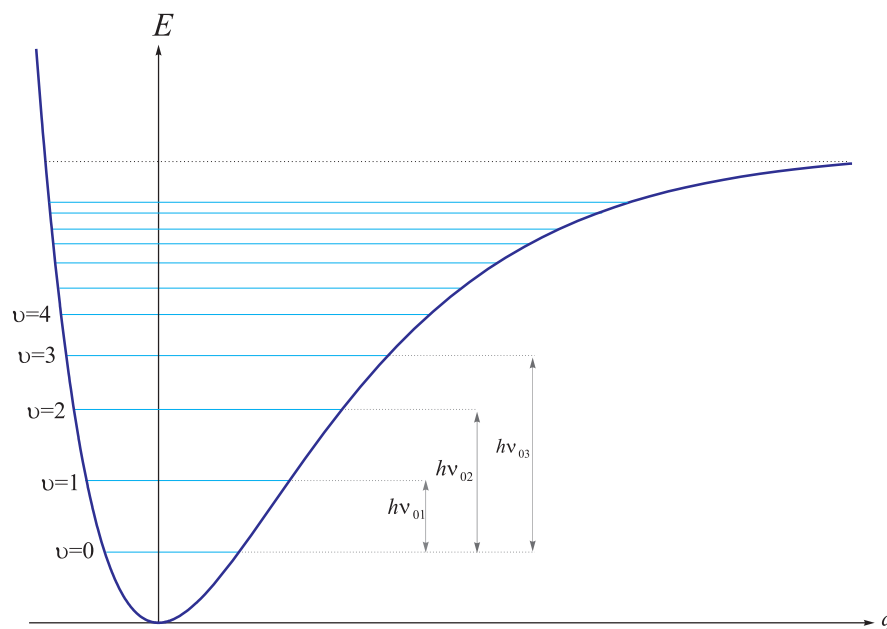


Rys. 1.1: Schemat oscylacyjnych poziomów energetycznych cząsteczki w przybliżeniu harmonicznym.

### 1.1.2. Model oscylatora anharmonicznego

Model oscylatora harmonicznego niezbyt dokładnie opisuje oscylacje cząsteczek. Stosując przybliżenie harmoniczne dla dwuatomowej cząsteczki zakładamy paraboliczny kształt krzywej energii potencjalnej. W rzeczywistości siła przeciwdziałająca odkształceniu wiązania nie jest proporcjonalna do wartości tego odkształcenia (widoczne jest to szczególnie przy dużych odkształceniach). Natomiast model oscylatora anharmonicznego przewiduje możliwość rozrwania wiązania przy odpowiednio dużym jego rozciągnięciu (przy przekroczeniu energii równej energii wiązania), przez co jest korzystniejszy do opisu cząsteczek rzeczywistych. Nie jest spełniony dla nich warunek harmonicznego oscylacji, dlatego też wykres zależności energii

potencjalnej od odkształcenia nie jest już parabolą, a bardziej skomplikowaną krzywą [1] (patrz Rys. 1.2).



Rys. 1.2: Schemat oscylacyjnych poziomów energetycznych cząsteczki w przybliżeniu anharmonicznym.

### 1.1.3. Reguły wyboru

Energia fotonu promieniowania elektromagnetycznego musi odpowiadać różnicy energii poziomów energetycznych cząsteczki:

$$\Delta E_{osc} = h\nu. \quad (1.7)$$

Spełnienie tej zależności, będącej głównym warunkiem absorpcji promieniowania, nie oznacza jednak, że drganie ujawni się w podczerwieni, czyli będzie w niej aktywne. Aby było ono aktywne muszą być zrealizowane również pewne warunki zwane *regułami wyboru*.

1. Warunkiem absorpcji promieniowania, czyli możliwości wzbudzenia drgania przez promieniowanie, jest zmienność momentu dipolowego cząsteczki w trakcie tego drgania. Przejście z najliczniej obsadzonego poziomu podstawowego na pierwszy wzbudzony (dla tonu podstawowego) możliwe jest tylko wówczas, gdy mamy do czynienia z niezerową

zmianą momentu dipolowego. Im większa jest zmiana momentu dipolowego, tym większe jest prawdopodobieństwo zaabsorbowania promieniowania, czyli wzbudzenia cząsteczki.

2. W przypadku pojedynczego oscylatora harmonicznego w czasie przejścia między poziomami oscylacyjnymi, które jest spowodowane oddziaływaniem cząsteczki z promieniowaniem elektromagnetycznym, kwantowa liczba oscylacji może zmieniać się tylko o określone wartości. W przypadku *oscylatora harmonicznego* dozwolone są tylko przejścia absorpcyjne, dla których kwantowa liczba oscylacji ( $\Delta v$ ) zmienia się o  $\pm 1$ . Na widmie obserwujemy pojedyncze pasmo absorpcji, ze względu na jednakowe odstępki kolejnych oscylacyjnych poziomów energetycznych. Natomiast w przypadku *oscylatora anharmonicznego* dozwolone są przejścia, dla których liczba kwantowa ( $\Delta v$ ) zmienia się o kilka jednostek:  $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . W widmie możemy więc zaobserwować również przejścia typu  $0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3, \dots$ , o malejącej intensywności. Istotne znaczenie mają jedynie przejścia z poziomu podstawowego, gdy  $v = 0$ , gdyż w temperaturze pokojowej jest obsadzony tylko ten poziom. Natomiast kolejny poziom  $v = 1$  jest obsadzony w tych warunkach przez mniej niż 1% cząsteczek.

Najbardziej prawdopodobnemu przejściu o  $\Delta v = 1$  odpowiada pasmo o największej intensywności, tzw. *ton podstawowy*. Dalszym przejściom (z poziomu zerowego na drugi, trzeci itd.) odpowiadają już pasma jaśniejsze, tzw. *nadtony*. W wysokich temperaturach ujawniają się również *pasma gorące*, znacznie mniej intensywne od tonów podstawowych i nadtonów. Występują wówczas, gdy jeden z oscylatorów w jednorazowym akcie absorpcji promieniowania zostanie przeniesiony na wyższy poziom. Należy jednak zaznaczyć, że dotyczy to sytuacji, w której cząsteczka była już wcześniej wzbudzona. Jeżeli występują przejścia między poziomami dwóch lub więcej oscylatorów (w jednorazowym akcie absorpcji promieniowania), wówczas pojawiają się *tony złożone* – sumacyjne lub różnicowe [1, 3].

## 1.2. Klasyfikacja drgań w cząsteczkach

Ze spektroskopią oscylacyjną, jaką jest spektroskopia IR, ściśle związane jest pojęcie *drzania normalnego*. Polega ono na jednoczesnym wychyleniu wszystkich atomów w cząsteczce, zgodnie w fazie i z jednakową częstością, ale z różnymi amplitudami. Istnieje wiele kryteriów klasyfikacji drgań. Jedną z cech, którą bierzemy pod uwagę przy klasyfikacji drgań normalnych jest ich forma. W zależności od tego, czy mamy do czynienia z drzaniem, w którym dominuje zmiana długości wiązań, czy też zmiana kątów między wiązaniami, rozróżnia się drzania:

1. **rozciągające** (walencyjne), oznaczane symbolem  $\nu$ ,
2. **zginające** (deformacyjne), najczęściej oznaczane jako  $\delta, \gamma, \rho, \omega$  i  $\tau$ .

Drugą charakterystyczną cechą drgań, która umożliwi ich dalszą klasyfikację jest ich symetria. Kierując się tym kryterium wśród drgań rozciągających możemy wyodrębnić dwie podgrupy, a mianowicie: drgania *symetryczne* i *asymetryczne* względem elementów symetrii cząsteczki lub grupy atomów.

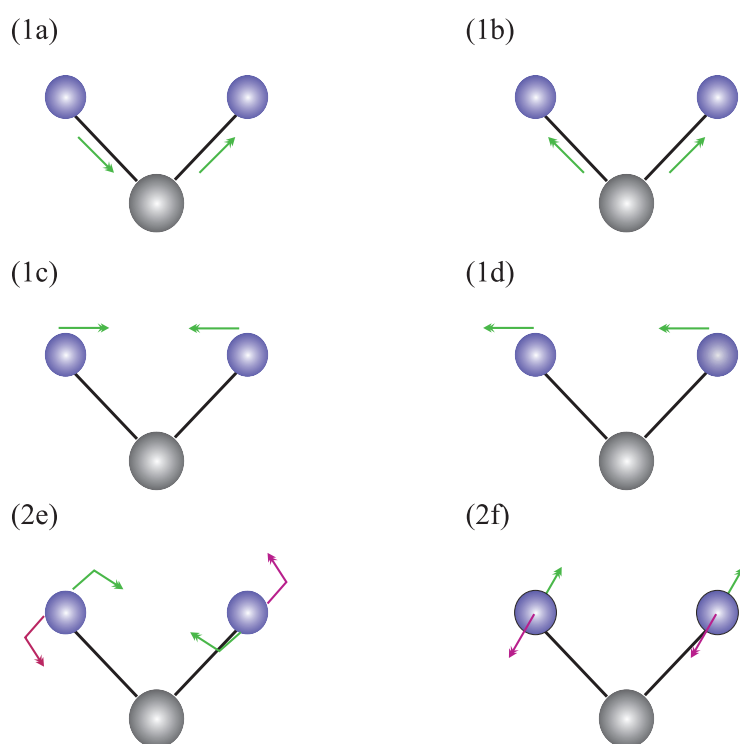
Inny popularny podział dotyczy kierunku wychylenia atomów (patrz Rys. 1.3). Z tego też względu wyróżniamy drgania odbywające się:

1. **w jednej płaszczyźnie**, do których zaliczamy drgania:

- rozciągające – asymetryczne (1a) i symetryczne (1b),
- zginające – nożycowe (1c) i wahadłowe (1d).

2. **poza płaszczyznę cząsteczki lub grupy atomów**, występujące w cząsteczkach większych niż trójatomowe (drgania zmieniające głównie kąty dwuścienne między wiązaniami, tzw. *kąty torsyjne*):

- zginające – wachlarzowe (2e) i skręcające (2f).



Rys. 1.3: Klasyfikacja drgań wg kryterium kierunku wychylenia atomów (objaśnienia w tekście).

Poza tymi dwoma głównymi klasyfikacjami drgań normalnych istnieje również podział drgań ze względu na kierunek zmian momentu dipolowego. Stosując to kryterium możemy wyróżnić drgania pojawiające się jako:

1. *pasma równoległe* – gdy nastąpiła zmiana momentu dipolowego równoległe do osi symetrii cząsteczki o najwyższej krotności,
2. *pasma prostopadłe* – gdy zmiana zaszła w kierunku prostopadłym do osi symetrii cząsteczki o najwyższej krotności.

Niektórych drgań nie można usystematyzować według podanych kryteriów. Przykładem może być klasyfikacja drgań ze względu na kierunek zmian momentu dipolowego – pasmo równoległe/prostopadłe – gdy mamy do czynienia z cząsteczkami nieposiadającymi elementów symetrii [1, 3].

W każdym drganiu normalnym uczestniczą teoretycznie wszystkie atomy cząsteczki. Jednak amplitudy wychyleń poszczególnych atomów mogą być bardzo zróżnicowane. Gdy amplitudy wychyleń pewnej grupy atomów w cząsteczce wieloatomowej są wyraźnie większe od amplitud wychyleń pozostałych atomów, mamy wówczas do czynienia z *drganiami grupowym*. Często jesteśmy w stanie wyróżnić grupy atomów, których oscylacje dominują w rozważanym drganiu normalnym. Analiza tysięcy widm w podczerwieni pozwoliła stwierdzić, że również bardzo często pasma absorpcyjne odpowiadające określonym ugrupowaniom atomów występują stale w tym samym, wąskim przedziale częstości, noszącym nazwę tzw. *częstości grupowej*. Koncepcja ta umożliwiła stosowanie spektroskopii IR do identyfikacji grup funkcyjnych występujących prawdopodobnie w cząsteczce badanego związku, czyli do tzw. *analizy jakościowej* [1].

## 1.3. Widma IR związków karbonylowych

Grupa karbonylowa jest prawdopodobnie jedną z najważniejszych grup funkcyjnych w chemii organicznej. W widmach w podczerwieni wszystkich związków karbonylowych w rejonie  $1850 - 1650 \text{ cm}^{-1}$  występuje silne pasmo absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym grupy C=O. Pojawia się ono zazwyczaj w górnej części tego rejonu, wolnej od absorpcji innych ugrupowań. Identyfikację dyskutowanej grupy ułatwia również intensywność pasm absorpcyjnych, co jest związane z względnie dużą wartością pochodnej momentu dipolowego grupy karbonylowej. Ponadto duża stała siłowa wiązania C=O powoduje wysoką wartość częstości drgań rozciągających grupy karbonylowej (powyżej zakresu odcisku palca). Położenie i intensywność pasma absorpcyjnego odpowiadającego drganiom grupy C=O zależy od kilku czynników [1]:

- efektu mezomerycznego i indukcyjnego podstawników przy grupie karbonylowej i w dalszym jej sąsiedztwie,
- naprężenia pierścienia w układach cyklicznych z grupą karbonylową wbudowaną w pierścień (efekty geometryczne i steryczne),