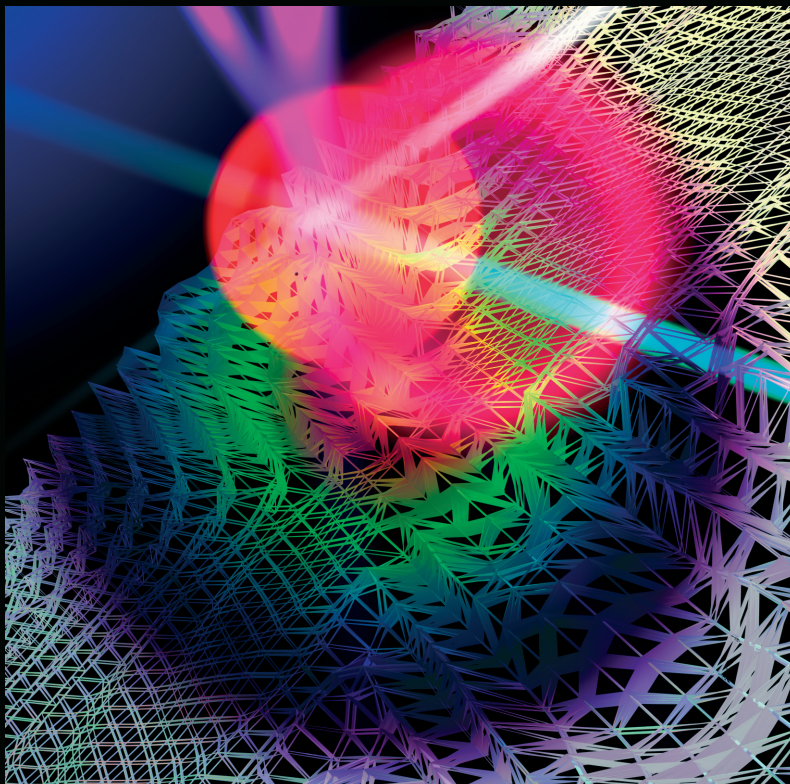




# **FOTOCHEMIA I SPEKTROSKOPIA OPTYCZNA**

**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**

[Kup książkę](#)



# **FOTOCHEMIA I SPEKTROSKOPIA OPTYCZNA**

## **Ćwiczenia laboratoryjne**

Wydanie pierwsze

pod redakcją

**Jana Najbara  
Andrzeja Turka**



WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN  
WARSZAWA 2009

[Kup książkę](#)

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](mailto:pwn@pwn.com.pl); [www.pwn.pl](http://www.pwn.pl)

[Kup książkę](#)

# Spis treści

|                        |    |
|------------------------|----|
| <b>Wstęp</b> . . . . . | 13 |
|------------------------|----|

## CZĘŚĆ I. MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIA OSCYLACYJNA

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1. Badanie widm oscylacyjnych związków organicznych</b> . . . . .                                                        | 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-<br>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 |
| <b>2. Spektroskopia IR i Ramana wiązania wodorowego na przykładzie kwasu<br/>benzoesowego. Efekt deuterowania</b> . . . . . | 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<br>molekularne . . . . .                                                             | 58        |
| 2.1.3.4. Efekt izotopowy . . . . .                                                                                                                     | 62        |
| 2.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                     | 63        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                   | 64        |
| <b>3. Badanie związków oksymowych metodą fourierowskiej spektroskopii rozpraszania<br/>Ramana oraz obliczeń kwantowomechanicznych . . . . .</b>        | <b>65</b> |
| <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        |
| <b>4. Wpływ częstości promieniowania wzbudzającego i struktury wybranych metalo-<br/>porfiryń na widmo rezonansowego rozpraszania Ramana . . . . .</b> | <b>75</b> |
| <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 porfiryń na widmo RR . . . . .                                                                                    | 83        |
| 4.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                     | 87        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                   | 88        |
| <b>5. Zastosowanie spektroskopii SERS do badań związków zawierających fosfor<br/>zaadsorbowanych na powierzchni srebra . . . . .</b>                   | <b>89</b> |
| <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

|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>6. Pomiar funkcji zaniku fluorescencji metodą skorelowanego czasowo zliczania pojedynczych fotonów</b> . . . . .                                                   | 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 |
| <b>7. Wyznaczanie wydajności kwantowej fluorescencji</b> . . . . .                                                                                                    | 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. Przesunięcie stokesowskie. Symetria zwierciadlana Lewszyna . . . . .                                                                                         | 126 |
| 7.1.3.5. Poprawka na maksymalną reabsorpcję . . . . .                                                                                                                 | 129 |
| 7.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                                    | 131 |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                                  | 133 |
| <b>8. Wyznaczanie momentów dipolowych cząsteczek we wzbudzonym stanie elektronowym <math>S_1</math> na podstawie widm absorpcyjnych i fluorescencyjnych</b> . . . . . | 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 |
| <b>9. Laserowa fotoliza błyskowa. Wyznaczanie wpływu tlenu na kinetykę dezaktywacji wzbudzonych cząsteczek chlorofilu</b> . . . . .                                   | 146 |
| <i>Andrzej Karocki, Agnieszka Drzewiecka-Matuszek, Grażyna Stochel</i>                                                                                                |     |
| 9.1. Wprowadzenie . . . . .                                                                                                                                           | 146 |
| 9.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                                    | 151 |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                                  | 154 |



|                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>10. Wyznaczanie wydajności kwantowych procesu konwersji międzysystemowej metodą Medingera–Wilkinsona</b>                      | 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 |
| <b>11. Spektroskopia UV cząsteczek schłodzonych w strumieniu naddźwiękowym</b>                                                   | 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 |
| <b>12. Femtosekundowa absorpcja przejściowa. Ultraszybki proces przeniesienia ładunku w betainie-4</b>                           | 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 |
| <b>CZĘŚĆ III. REAKCJE FOTOCHEMICZNE</b>                                                                                          |     |
| <b>13. Aktynometryczne wyznaczenie natężenia promieniowania</b>                                                                  | 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 |
| <b>14. Badanie reakcji fotoizomeryzacji chalkonu</b>                                                                             | 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        |
| <b>15. Badania widm fluorescencji układów elektronodonorowo-akceptorowych (EDA) pochodnych benzoksazolu . . . . .</b>                                     | <b>209</b> |
| <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        |
| <b>16. Cykl Förstera. Badanie zależności fluorescencji kwasu antracenokarboksylowego od pH w roztworach wodnych . . . . .</b>                             | <b>221</b> |
| <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-karboksylowego w mieszaninie woda–metanol w stanie podstawowym. . . . .                             | 225        |
| 16.1.4. Zmiany geometryczne kwasu antraceno-9-karboksylowego w stanie wzbudzonym. . . . .                                                                 | 226        |
| 16.1.5. Wpływ podstawnika w pozycji 10 cząsteczki kwasu antraceno-9-karboksylowego na stałą dysocjacji kwasów w stanie podstawowym i wzbudzonym . . . . . | 227        |
| 16.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                       | 230        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                      | 231        |
| <b>17. Badanie fotoelektrochemicznych i spektroskopowych właściwości półprzewodników szerokopasmowych . . . . .</b>                                       | <b>232</b> |
| <i>Wojciech Macyk, Konrad Szaciłowski, Grażyna Stochel</i>                                                                                                |            |
| 17.1. Wprowadzenie . . . . .                                                                                                                              | 232        |
| 17.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                       | 237        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                      | 239        |
| <b>CZĘŚĆ IV. SPEKTROSKOPOWE BADANIA<br/>STRUKTURALNE I ANALITYCZNE</b>                                                                                    |            |
| <b>18. Badanie temperaturowej zależności kształtu pasma w spektroskopii optycznej . . . . .</b>                                                           | <b>243</b> |
| <i>Anna Migdał-Mikuli, Edward Mikuli, Natalia Górski</i>                                                                                                  |            |

|                                                                                                                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 18.1. Wprowadzenie . . . . .                                                                                                                                | 243        |
| 18.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                         | 250        |
| Literatura. . . . .                                                                                                                                         | 252        |
| <b>19. Badanie hydratacji jonów metodą spektroskopii w podczerwieni . . . . .</b>                                                                           | <b>253</b> |
| <i>Dorota Jamróz, 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        |
| <b>20. Zastosowanie analizy faktorowej do równoczesnego oznaczania aspiryny, amidu kwasu salicylowego i kofeiny w środkach uśmierzających ból . . . . .</b> | <b>259</b> |
| <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        |
| <b>21. Fotochromizm i solwatochromizm na przykładzie pochodnej merocyjaniny . .</b>                                                                         | <b>274</b> |
| <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        |
| <b>22. Wyznaczanie liczby agregacji, <i>cmc</i> i hydrofobowości miceli surfaktantowych za pomocą stacjonarnych widm emisji fluorescencji . . . . .</b>     | <b>285</b> |
| <i>Krzysztof Szczubiałka, Anna Karewicz, Łukasz Moczek</i>                                                                                                  |            |
| 22.1. Wprowadzenie . . . . .                                                                                                                                | 285        |
| 22.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                         | 289        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                        | 292        |
| <b>23. Badanie właściwości fizykochemicznych polimerów „inteligentnych” . . . . .</b>                                                                       | <b>293</b> |
| <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        |

|                                                                                                                                                                |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>24. Wyznaczanie stałych dysocjacji fluorescencyjnych indykatorów wapniowych . .</b>                                                                         | <b>305</b> |
| <i>Łukasz Orzeł, Grażyna Stochel</i>                                                                                                                           |            |
| 24.1. Wprowadzenie . . . . .                                                                                                                                   | 305        |
| 24.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                            | 314        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                           | 315        |
| <b>25. Badanie właściwości układów mikroheterogenicznych przy użyciu sond molekularnych . . . . .</b>                                                          | <b>316</b> |
| <i>Szczepan Zapotoczny</i>                                                                                                                                     |            |
| 25.1. Wprowadzenie . . . . .                                                                                                                                   | 316        |
| 25.1.1. Solubilizacja . . . . .                                                                                                                                | 317        |
| 25.1.2. Mikrolepkkość wnętrza miceli . . . . .                                                                                                                 | 318        |
| 25.1.3. Polarność wnętrza miceli. . . . .                                                                                                                      | 319        |
| 25.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                            | 319        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                           | 321        |
| <b>26. Badanie dystrybucji substancji czynnych w tabletkce leku metodą mapowania ramanowskiego. . . . .</b>                                                    | <b>322</b> |
| <i>Małgorzata Barańska</i>                                                                                                                                     |            |
| 26.1. Wprowadzenie . . . . .                                                                                                                                   | 322        |
| 26.1.1. Mapowanie ramanowskie . . . . .                                                                                                                        | 322        |
| 26.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                            | 326        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                           | 327        |
| <b>27. Badania polimorfizmu leku i jego kompleksów z jonami metali metodą fourierowskiej spektroskopii ramanowskiej (FT-RS) . . . . .</b>                      | <b>328</b> |
| <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 ( $\text{ClO}_4^-$ ) . . . . .     | 330        |
| 27.1.4. Kompleksy cymetydyny z jonami miedzi Cu(II) i różnymi anionami ( $\text{ClO}_4^-$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ ) . . . . . | 331        |
| 27.2. Część doświadczalna . . . . .                                                                                                                            | 332        |
| Literatura . . . . .                                                                                                                                           | 334        |

## DODATKI

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



# 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 równolegle 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. Hryniewiczza i E. Rokity, WN PWN, Warszawa 1999; *Fizyczne metody diagnostyki medycznej i terapii*, pod redakcją A.Z. Hryniewiczza 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. Proniewiczza, 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. Znany 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 indywidua chemiczne 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 kwantowomechanicznych 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  $\mu$  poruszająca się wzdłuż linii prostej (np. wzdłuż osi  $q$ ) w potencjale