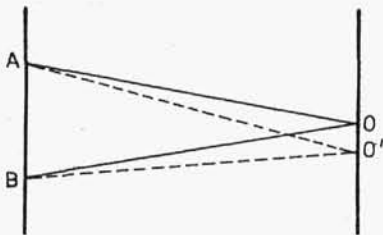


Z kolei wiązka promieni pada na obiektyw 6 i zostaje zogniskowana w górnym okienku pola widzenia okularu 7. Za pomocą gałki umieszczonej na zewnątrz refraktometru przesuwamy linię graniczną na skrzyżowanie nici w górnym okienku. Jednocześnie w dolnym okienku widocznym w okularze przesuwana się skala z dwiema podziałkami. Górna podaje wartość współczynnika załamania, a dolna wyraża procent zawartości cukru w roztworze.

2.17.2. Wyznaczanie różnicy współczynników załamania światła

Przyrządy służące do wyznaczania różnicy współczynników załamania noszą nazwę interferometrów. Za pomocą tych przyrządów obserwuje się przesunięcie prążków interferencyjnych, uzyskanych w sposób przedstawiony na rys. 1.115. To przesunięcie powstaje na skutek tego, że część strumieni świetlnych wychodzących ze szczelin A i B pada bezpośrednio na ekran E dając stały obraz prążków interferencyjnych, a część przechodzi



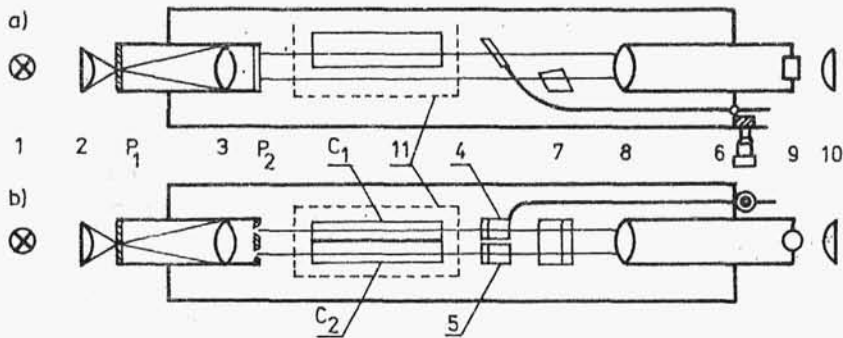
Rys. 2.48

przez kuwety, w których znajduje się badany gaz lub roztwór. Promienie padające bezpośrednio na ekran dają na nim np. prążek zerowego rzędu w punkcie O (rys. 2.48).

Prędkość światła w danym ośrodku jest funkcją współczynnika załamania światła $c = c_0/n$ (zależność (1.435)). Zmiana współ-

czynnika załamania światła n pociąga za sobą zmianę prędkości światła c , a to z kolei (zgodnie z równaniem: $\lambda = c/\nu$) zmianę długości fali λ , ponieważ częstość drgań ν nie zależy od ośrodka. Jeżeli na drodze promieni wychodzących ze szczelin A i B ustawimy kuwety zawierające substancje o różnych współczynnikach załamania, bieg promieni zostanie w różnym stopniu zakłócony, wskutek czego nastąpi przesunięcie prążka do punktu O'. Wielkość tego przesunięcia jest proporcjonalna do różnicy współczynników załamania obu substancji i do długości kuwet.

W laboratoriach spotyka się najczęściej interferometr Zeissa. Jest on przedstawiony schematycznie na rys. 2.49 w przekroju pionowym a i poziomym b. Światło wysyłane jest przez żarówkę 1. Soczewka 2 skupia je na szczelinie w przesłonie P_1 .



Rys. 2.49

Szczelina w przesłonie P_1 znajduje się również w ognisku soczewki 3. W ten sposób wiązka światła po przejściu przez soczewkę 3 staje się równoległa i trafiając na przesłonę P_2 z dwiema równoległymi szczelinami przekształca się w dwie równoległe biegnące wiązki. Górne części wiązek przechodzą przez kuwety C_1 i C_2 , a dolne części wiązek pod kuwetami. Po przejściu przez kuwety górne części obu wiązek przechodzą przez dwie płytki kompensacyjne 4 i 5. Płytkę 5 jest nieruchoma, zaś płytkę 4 może być obracana za pomocą śruby mikrometrycznej 6. Obracając nią zmienia się kąt ustawienia płytki w stosunku do wiązki, czyli zmienia się grubość płytki, przez którą przechodzi wiązka wychodząca z kuwety C_1 . W ten sposób zmienia się jej prędkość.

Dolne części wiązek przechodzą przez płytkę pomocniczą 7, a następnie razem z górnymi częściami wiązek zostają skupione przez soczewkę 8. W płaszczyźnie ogniskowej tej soczewki (która jest jednocześnie płaszczyzną ogniskową okularu 10) znajduje się soczewka cylindryczna 9, w której powstają obrazy prążków interferencyjnych. Dzięki pomocniczej płytce 7 obrazy te są rozdzielone ostrą poziomą linią. Obraz dolnych prążków interferencyjnych (otrzymanych z dolnych wiązek) jest nieruchomy. Odnosi się on do ośrodka znajdującego się pod ku-

wetami. W przypadku gdy w kuwetach i pod nimi znajduje się ta sama substancja (np. powietrze), prędkości górnych i dolnych części wiązek są identyczne i obrazy górnych oraz dolnych prążków interferencyjnych pokrywają się, to znaczy prążki dolne są przedłużeniem prążków górnych.

Natomiast kiedy ośrodki, przez które przebiegają promienie interferujące, różnią się między sobą (czyli kiedy prędkości wiązek przebiegających przez kuwety i pod kuwetami są różne), wówczas obrazy interferencyjne są przesunięte w stosunku do siebie. Pomiar polega na znalezieniu różnicy tych przesunięć, która odpowiada różnicy współczynników załamania substancji badanej i ośrodka odniesienia. Do tego celu służy płytka kompensacyjna 4. Obracając nią za pomocą śruby mikrometrycznej 6 nadaje się taką prędkość wiązce wychodzącej z kuwety C_1 , aby wraz z drugą górną wiązką dochodziła do płaszczyzny ogniskowej okularu w tym samym czasie co wiązki dolne. Odczytane wartości na bębnie pomiarowym podane są w skali umownej.

Podczas analizy gazów ośrodkiem odniesienia pod kuwetami jest z reguły powietrze, natomiast podczas analizy roztworów ciekłych - rozpuszczalnik (którym najczęściej jest woda). Wypełnia on specjalną komorę 11 zaopatrzoną w okienka, termometr oraz mieszadło i w nim właśnie zanurza się kuwety.

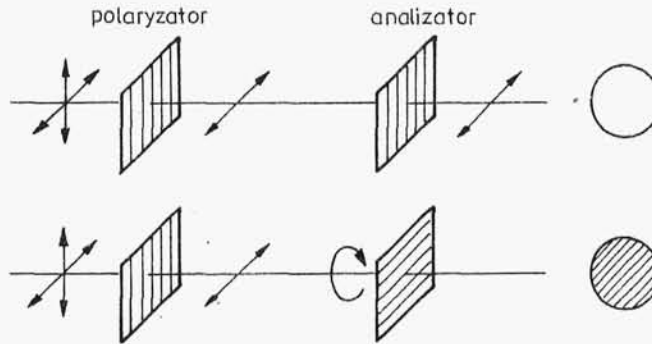
2.18. Pomiar kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji

Przyrządy służące do tego celu noszą nazwę polarymetrów. Najprostszym polarymetrem jest polarymetr Mitscherlicha. Składa się on z dwóch nikoli (polaryzatora i analizatora), pomiędzy którymi umieszcza się roztwór badanej substancji optycznie czynnej. Zamiast nikoli można także użyć polaroidów (rys. 2.50).

Gdy płaszczyzny polaryzacji obu polaroidów są do siebie równoległe, wtedy w okularze polarymetru obserwuje się maksymalną jasność. W przypadku obrotu analizatora dookoła jego osi, pole widzenia będzie się coraz bardziej zaciemniać. Natężenie światła przepuszczonego przez analizator według prawa Malusa wynosi

$$I = I_0 \cos^2 \alpha, \quad (2.58)$$

gdzie: I_0 - natężenie światła wychodzącego z polaryzatora,
 α - kąt obrotu analizatora.

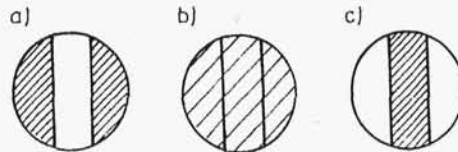


Rys.2.50

Maksimum zaciemnienia przypada dla kąta obrotu równego 90° . Po umieszczeniu pomiędzy polaryzatorem i analizatorem substancji optycznie czynnej nastąpi rozjaśnienie pola widzenia. Ponowne wygaszenie światła uzyskuje się skręcając analizator o kąt równy kątowi skręcenia płaszczyzny polaryzacji wprowadzonej substancji.

W polarymetrze Mitscherlicha uzyskiwano dokładność pomiaru $1 \div 2^\circ$, gdyż ustawienie analizatora na maksymalną ciemność jest trudne, oko bowiem jest mało czułe na rozróżnianie niewielkich zmian natężenia światła.

Znacznie dokładniejsze wyniki osiąga się za pomocą polarymetrów półcieniowych, w których między polaryzatorem i próbką znajduje się płytką półcieniowa z kwarcu, zwana płytką Laurenta. Po wstawieniu między skrzyżowane polaroidy płytki z kwarcu lewoskrętnego, zasłaniającej środkową część strumienia świetlnego, zaobserwuje się w okularze rozjaśnienie środkowego pola widzenia (rys.2.51a), ponieważ płytka kwarcowa skręca płaszczyznę polaryzacji o kąt γ .



Rys.2.51

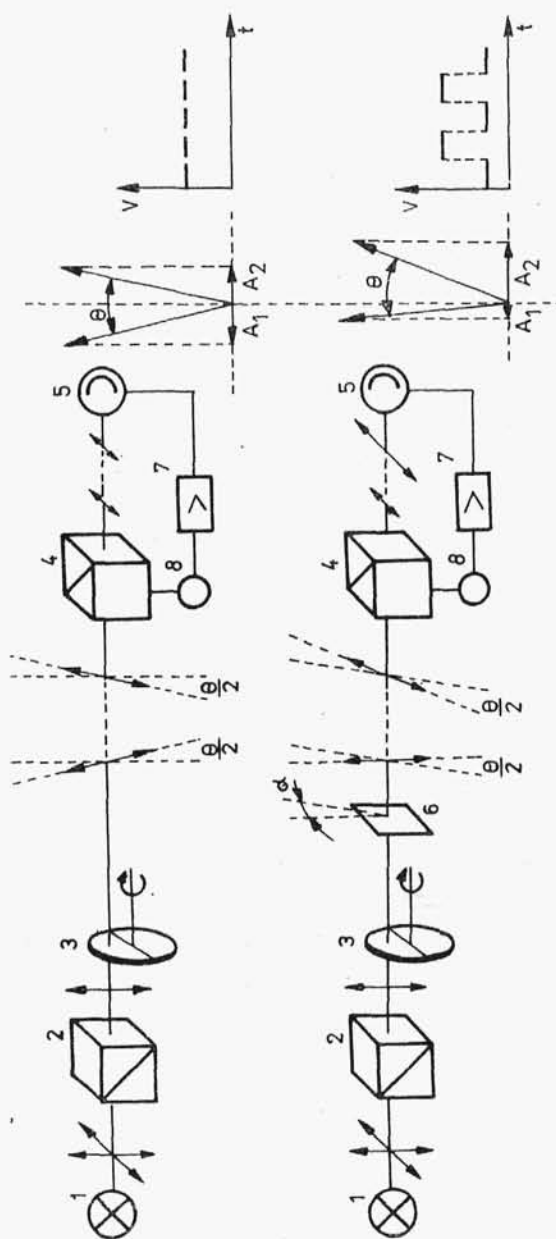
Podczas obracania analizatora środkowa część ulega zaciemnieniu, zaś części zewnętrzne rozjaśnieniu. Gdy kąt obrotu analizatora wyniesie $\gamma/2$, całe pole widzenia staje się jednakowo jasne (rys.2.51b).

Jeżeli do układu wprowadzi się próbkę substancji badanej, która skręca płaszczyznę polaryzacji o kąt α (w tym samym kierunku co płytki Laurenta), to nastąpi rozjaśnienie środkowej części i zaciemnienie części zewnętrznych. Przy skręcalności przeciwnej niż skręcalność płytki półcieniowej nastąpi zaciemnienie części środkowej i rozjaśnienie części zewnętrznych (rys.2.51c). Po obrocie analizatora o kąt α znów całe pole widzenia staje się jednakowo jasne.

Polarymetry półcieniowe, w których wykorzystana została psychofizyczna właściwość oka ludzkiego, doskonale rozróżniającego kontrasty sąsiadujących ze sobą obszarów, umożliwiając pomiar kątów skręcania z dokładnością do $0,05^\circ$.

W laboratoriach spotyka się również automatyczne polarymetry, np. POLAMAT A produkcji firmy Zeiss, w którym następuje automatyczny obrót analizatora sprzężonego z tarczą kołową, zaopatrzoną w podziałkę od -75° do $+75^\circ$ oraz projekcja wartości zmierzonej. Schemat optyczny przyrządu jest przedstawiony na rys.2.52.

Światło lampy rtęciowej 1, w której pary rtęci są wzbudzone do świecenia prądem stałym, zostaje spolaryzowane liniowo przez polaryzator 2. Modulator 3, wykonany z jednakowej grubości półkrawków kwarcu lewo- i prawoskrętnego, wywołuje na przemian skręcanie płaszczyzny polaryzacji o $\pm 12,5^\circ$ przy pomiarowej długości fali 546,1 nm. W związku z tym, przez komorę przeznaczoną na próbki przebiegają następujące po sobie w czasie impulsy świetlne, których płaszczyzny drgań nachylone są w stosunku do siebie pod kątem $\theta = 25^\circ$, zwanym półcienio-
wym, i trafiają do analizatora 4, skrzyżowanego z polaryzatorem. Analizator przepuszcza tylko te składowe kolejnych impulsów, które leżą w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny polaryzacji analizatora. Są one przedstawione wektorami A_1 i A_2 . Odpowiadające tym składowym natężenie promieniowania są równe i wchodząc do fotopowielacza 5 dają sygnał prądu stałego.



Rys. 2.52

Jeżeli na drodze promieni pomiarowych znajdzie się substancja optycznie czynna 6, skręca ona każdą z dwóch fal świetlnych drgających w stosunku do siebie pod kątem półcienio-
wym θ o pewien kąt α , zależny od rodzaju i stężenia roztworu badanej próbki. Przepuszczone przez analizator składowe tych fal A_1 i A_2 są różne i taki pulsujący strumień światła zostaje przekształcony przez fotopowielacz w sygnał napięcia zmiennego prostokątnego, który po wzmocnieniu przez wzmacniacz 7 napędza silnik 8, połączony sprzęgłami elektromagnetycznymi z analizatorem. Silnik tak długo obraca analizatorem 4, aż obróci go o kąt α . Wtedy składowe A_1 i A_2 będą sobie równe i fotopowielacz zacznie znów dawać sygnał prądu stałego. Z analizatorem jest połączona podświetlana tarcza z podziałką, z której w okienku projekcyjnym odczytuje się wartość kąta α .

Zamiast opisanego modulatora mechanicznego można zastosować magnetoptyczny sposób modulacji, wykorzystujący zjawisko Faradaya. Polega on na tym, że pręt kwarcowy, umieszczony wzdłuż linii sił pola magnetycznego wytwarzanego przez solenoid, nabiera właściwości skręcania płaszczyzny polaryzacji światła, przy czym kąt skręcenia jest proporcjonalny do natężenia pola magnetycznego wzbudzanego przez solenoid. Jeżeli przez zwojnicę solenoidu przepuszcza się prąd zmienny z sieci, to synchronicznie ze zmianą kierunku pola magnetycznego pręt kwarcowy staje się na przemian prawo- i lewoskrętny, powodując w ten sposób skręcanie płaszczyzny polaryzacji światła w zakresie kilku stopni z częstością 50 Hz.

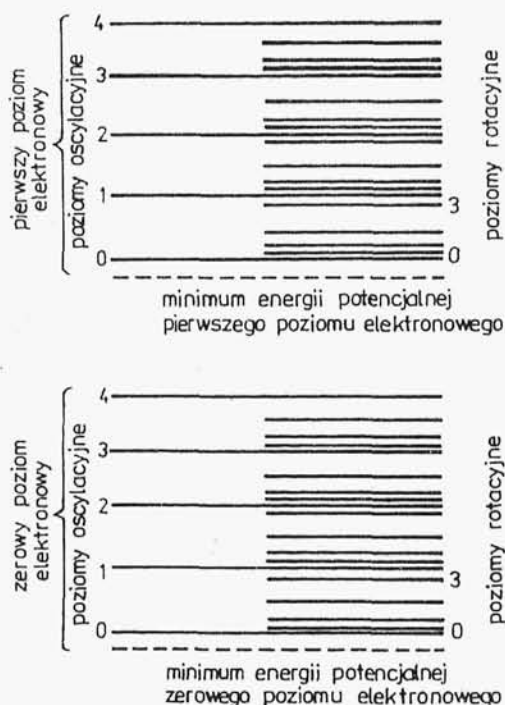
2.19. Spektrofotometria w obszarze widzialnym i w nadfiolecie

Pierwsze systematyczne badania nad reakcją rozkładu chlorku srebrowego pod wpływem światła podjęli pod koniec XVIII w. Ritter i Wollaston. Oświetlali oni próbki chlorku srebrowego światłem słonecznym rozszczepionym w pryzmacie i stwierdzili, że światło czerwone w ogóle na próbkę nie działa, zaś najsilniej działa światło fioletowe. Jednakże jeszcze silniejsze

zmiany zaobserwowali w próbkach znajdujących się poza fioletową granicą widma i wyciągnęli stąd (już w 1801 roku) wniosek, że w skład światła słonecznego wchodzi również nie znane promieniowanie niewidzialne; nazwano je promieniowaniem nadfioletowym.

Wollaston w 1802 roku zauważył na tle widma słonecznego ciemne linie, ale uważał je za "naturalne granice barw". Zjawisko to badał od 1814 roku Fraunhofer i doliczył się w widmie słonecznym ok. 700 ciemnych linii, nazwanych później liniami Fraunhofera. Mimo tego, że w 1821 roku Fraunhofer wynalazł siatkę dyfrakcyjną i dokonał pierwszych pomiarów długości fal odpowiadających poszczególnym liniom, nie potrafił on wyjaśnić wtedy mechanizmu powstawania tych linii. Uczynił to dopiero Kirchhoff, gdy w 1854 roku rozpoczął wraz z Bunsenem systematyczne badania zjawiska (zaobserwowanego po raz pierwszy przez Fraunhofera), polegającego na silnym zabarwianiu się płomienia po wprowadzeniu do niego niektórych substancji. Kirchhoff wyjaśnił przyczynę powstawania linii Fraunhofera. Według niego ciemne linie powstają wskutek pochłaniania przez pary pierwiastków w zewnętrznych warstwach słońca odpowiednich długości fal ze światła białego, emitowanego przez wnętrze Słońca. Badania Kirchhoffa i Bunsena miały wielkie znaczenie nie tylko dla dalszego rozwoju fizyki, ale doprowadziły do opracowania w 1859 roku metody analizy chemicznej, którą nazwano analizą widmową. Dzięki analizie widmowej, Bunsen i Kirchhoff odkryli w roku 1860 cez, a w roku 1861 rubid. Dodać jednak trzeba, że chociaż Bunsen i Kirchhoff dysponowali bogatym materiałem doświadczalnym, nagromadzonym w wyniku badań innych uczonych, to w dalszym ciągu spektroskopia stanowiła zbiór faktów niczym ze sobą nie powiązanych. Nie umiano stworzyć teorii, która by wyjaśniła całą różnorodność obserwowanych widm i powiązała je ze strukturą atomów. Ten stan uległ zmianie dopiero w roku 1913, gdy Bohr stworzył kwantową teorię atomu wodoru, która przyczynę emisji widm w obszarze widzialnym i nadfiolecie wiązała ze zmianami w zewnętrznej powłoce elektronowej atomu. Za wyjaśnienie struktury widma atomu wodoru otrzymał Bohr nagrodę Nobla w 1922 roku.

Absorpcja promieniowania w zakresie $120\div 800\text{ nm}$ ($83000\div 12500\text{ cm}^{-1}$) wiąże się ze zmianą stanu elektronowego indywidualnych molekularnych (atomów i cząsteczek) i zgodnie z tym, widma w obszarze widzialnym i nadfiolecie nazywane są elektronowymi widmami absorpcyjnymi. Przejściami elektronowym w cząsteczkach towarzyszą jednocześnie zmiany energii oscylacyjnej i rotacyjnej. Na rys.2.53 przedstawiono różne możliwości przejść energetycznych w cząsteczce. Klamrami zaznaczono ze-

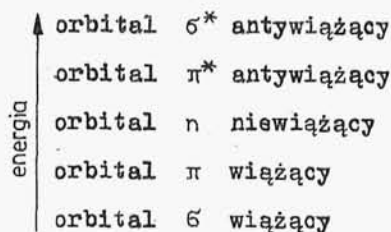


Rys.2.53

spół poziomów oscylacyjnych i rotacyjnych w dwóch różnych stanach elektronowych. W obrębie danego poziomu elektronowego cząsteczka może przybierać różne wartości energii oscylacyjnej i rotacyjnej.

W związkach organicznych absorpcja promieniowania w zakresie $120\div 800\text{ nm}$ związana jest z przejściem elektronów walencyjnych wiązań pojedynczych i wielokrotnych (elektrony σ i π) i elektronów wolnych par elektronowych. Elektrony te mają róż-

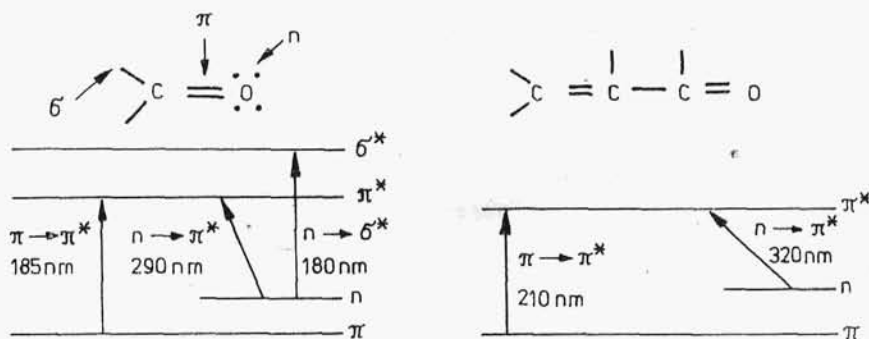
na energię i dlatego wzbudzone są promieniowaniem o różnych długościach fal. Kolejność poziomów energetycznych elektronów w cząsteczce związku organicznego jest zwykle następująca



Pobudzenie elektronów σ (przejścia $\sigma \rightarrow \sigma^*$) wymaga dostarczenia największych energii i z tego względu odpowiadające tym przejściom pasma absorpcyjne leżą w obszarze nadfioletu próżniowego (<170 nm).

Pobudzenie elektronów π wiązań podwójnych i potrójnych wymaga mniejszych energii i absorpcja związana z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$ występuje w bardziej długofalowym obszarze widma. Elektrony n mogą przechodzić na antywiązące orbitale π^* i σ^* . Przejścia ($n \rightarrow \sigma^*$ i $n \rightarrow \pi^*$) wymagają najmniejszych energii.

Przykładowe poziomy energii dla grupy karbonylowej i sprzężonej grupy karbonylowej są podane na rys.2.54. Widać



Rys.2.54

z niego, że w przypadku wiązań sprzężonych, przejścia: orbital π wiążący $\rightarrow \pi^*$ antywiązący oraz orbital n niewiązący $\rightarrow \pi^*$ antywiązący wymagają mniejszej energii.

Parametrami charakteryzującymi elektronowe pasmo absorpcyjne są: długość fali i natężenie, którego miarą jest wartość

molowego współczynnika absorpcji. Długość fali odpowiada energii przejścia elektronowego, zaś natężenie pasma absorpcyjnego określa prawdopodobieństwo tego przejścia.

Elektronowe widma absorpcyjne (widma UV VIS) związków organicznych są szeroko wykorzystywane do celów identyfikacji i wyznaczania struktury tych związków. Wykonuje się je przy użyciu spektrofotometrów. W pierwszych spektrofotometrach widma były otrzymywane metodą fotograficzną. Detekcję promieniowania UV VIS za pomocą fotokomórek z odpowiednimi układami wzmacniającymi wprowadzono na początku lat czterdziestych.

W zakresie widm elektronowych można wyodrębnić trzy obszary:

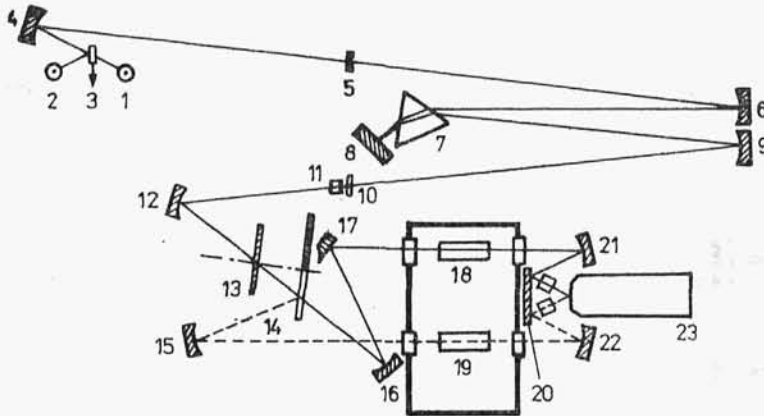
- 1) nadfiolet próżniowy 120÷185 nm ($83000 \div 54000 \text{ cm}^{-1}$),
- 2) nadfiolet właściwy (bliski) 185÷400 nm ($54000 \div 25000 \text{ cm}^{-1}$),
- 3) obszar widzialny 400÷800 nm ($25000 \div 12500 \text{ cm}^{-1}$).

W przyrządach używanych w nadfiolecie próżniowym elementy optyczne wykonane są z fluorytu CaF_2 . Konieczne jest stosowanie tutaj próżni lub atmosfery azotu (do 145 nm azot jest przezroczysty dla promieniowania). W obszarze właściwego (bliskiego) nadfioletu elementy optyczne są wykonane z kwarcu, przezroczystego od 185 nm (54000 cm^{-1}). W zakresie widzialnym jako materiał optyczny używane jest szkło, przezroczyste od 350 nm (28500 cm^{-1}).

Absorpcja w obszarze 185÷800 nm ma zazwyczaj wysokie natężenie (ϵ może dochodzić do 100000). Pozwala to na badanie widm roztworów o stężeniu nawet do 10^{-6} mol/dm^3 . Jako rozpuszczalników używa się ciekłych substancji, które nie mają mierzalnej absorpcji w badanym obszarze i nie reagują z substancją rozpuszczoną. Takimi rozpuszczalnikami są np.: woda, heksan, cykloheksan, etanol, metanol, etanonitryl (acetonitryl) itp.

Z nowych spektrofotometrów do badań absorpcji światła w zakresie nadfioletu i części widzialnej najbardziej dostępny jest spektrofotometr dwuwiązkowy Spekord UV VIS firmy Zeiss, przedstawiony schematycznie na rys.2.55. Zapisuje on transmitancję próbki w funkcji liczby falowej w dwóch zachodzących na siebie zakresach 200÷357 nm ($50000 \div 28000 \text{ cm}^{-1}$) oraz 328÷800 nm ($30500 \div 12500 \text{ cm}^{-1}$). Jest on wyposażony w dwa źródła

promieniowania. Lampa deuterowa 1 emituje promieniowanie nadfioletowe, a zwykła żarówka 2 - promieniowanie widzialne.



Rys.2.55

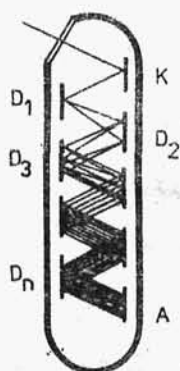
Wybór lampy odbywa się przez obrót lustra płaskiego 3. Te źródła promieniowania odtwarzane są przez lustro wklęsłe 4 na szczelinie wejściowej monochromatora 5. Wchodząca przez szczelinę wejściową wiązka promieni natrafia na lustro wklęsłe 6, które odwzorowuje leżącą w jego płaszczyźnie ogniskowej szczelinę wejściową w nieskończoność, wskutek czego równoległa wiązka promieni pada na pryzmat 7. Pryzmat, wykonany z syntetycznego kwarcu, rozkłada światło na podstawie zależności współczynnika załamania od liczby falowej. Po odbiciu w lustrze Littrowa 8 następuje powtórne przejście tego światła przez pryzmat, w wyniku czego osiągnięta zostaje podwojona dyspersja. Monochromatyczna równoległa wiązka promieni zostaje następnie odbita przez lustro wklęsłe 12 i trafia na obracającą się tarczę 13 modulatora, która przekształca monochromatyczne światło stałe w światło zmienne o częstotliwości 400 Hz. Przerywany strumień światła zostaje skierowany na wirujące z szybkością 25 obrotów na sekundę lustro 14, w kształcie połowy koła. Promień odbity od ruchomego lustra i zwierciadła wklęsłego 15 wchodzi do pomieszczenia na próbki i przechodzi przez kuetę 19, w której znajduje się badana próbka.

Jeżeli lustro ruchome nie znajduje się na drodze przerywanego promienia świetlnego, wtedy promień po odbiciu od zwier-

ciadła wklęsłego 16 i lustro płaskiego 17 przechodzi przez kuletę z próbki porównawczą (odnośnikiem).

Promień pomiarowy po odbiciu od luster 22 i 20 oraz promień porównawczy po odbiciu od luster 21 i 20 trafiają do katody fotopowielacza 23.

Fotopowielacz jest wzmacniaczem bardzo słabych impulsów prądowych, wywołanych działaniem promieniowania elektromagne-



tycznego o niewielkim natężeniu. Rysunek 2.56 przedstawia uproszczony schemat fotopowielacza w postaci próżniowej lampy elektronowej zamkniętej okienkiem kwarcowym, za którym znajduje się fotokatoda. Między fotokatodą a anodą umieszczonych jest kilka lub kilkanaście elektrod, zwanych dynodami. Różnica potencjałów między sąsiednimi dynodami wynosi 100÷150 V.

Zasada działania fotopowielacza polega na tym, że foton padając na fotokatodę wybija z niej elektron, który jest kierowany elektrostatycznie do pierwszej dynody. Trafiający w dynodę elektron wywołuje (dzięki odpowiednio spreparowanej jej powierzchni) emisję kilku elektronów wtórnych. W ten sposób, przez zastosowanie kilkunastu dynod, można zwiększyć prąd anodowy wzmocniony 10^8 razy.

Sygnał z fotopowielacza zawiera stałą wartość porównawczą i zależną od absorpcji próbki wartość pomiarową. Są to prądy zmienne o częstotliwości 400 Hz, zmieniane z częstotliwością 25 Hz. Podaje się je na wzmacniacz, na wyjściu którego znajduje się silnik dwufazowy przesuwający pisak rejestratora proporcjonalnie do różnicy obu sygnałów.

2.20. Spektrofotometria w podczerwieni

Rozszczepienia światła za pomocą pryzmatu dokonał po raz pierwszy Newton w 1665 roku. W następnym wieku astronomia zrodziła potrzebę ilościowego porównywania różnych źródeł światła. Ilościowe badania światła nasunęły myśl o związku między

światłem i ciepłem (Schelle 1777 r.). Hipotezę tę potwierdził Pictet w 1790 roku wykazując, że ciała gorące przekazują ciepło za pośrednictwem promieni, które odbijają się w zwierciadła zupełnie tak samo jak światło widzialne. Na podstawie doświadczeń Picteta, Prévost wysunął w 1791 roku hipotezę, że wszystkie ciała gorące emitują promieniowanie cieplne. Chcąc sprawdzić, czy promieniowanie cieplne jest zupełnie nowym promieniowaniem, czy też niewidzialnym składnikiem światła wysłanego przez rozżarzone ciała, Herschel powtórzył doświadczenie Newtona badając "zdolności grzejne" światła słonecznego rozszczepionego za pomocą pryzmatu. W wyniku tych doświadczeń Herschel stwierdził w 1800 roku, że światło widzialne jest nośnikiem ciepła. Ponadto zauważył, że przesuwając termometr poza granicę czerwonej części widma także obserwuje się wzrost wskazań termometru. Świadczyło to o tym, że w świetle słonecznym zawarte jest również przewidywane przez Prévosta promieniowanie cieplne. Zostało ono nazwane promieniowaniem podczerwonym.

Mimo że prawie wszystkie związki chemiczne wykazują charakterystyczną selektywną absorpcję w podczerwieni, pierwszą pracę dotyczącą promieniowania IR wykonał Coblentz w 1905 roku, a właściwy rozwój badań nad zastosowaniem podczerwieni nastąpił dopiero w latach pięćdziesiątych.

Promieniowanie podczerwone absorbowane przez cząsteczki wywołuje zmiany energii rotacyjnej i oscylacyjnej.

Aby nastąpiło oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z rotującymi cząsteczkami, muszą być spełnione trzy warunki (wynikające z mechaniki kwantowej), nazywane regułami wyboru:

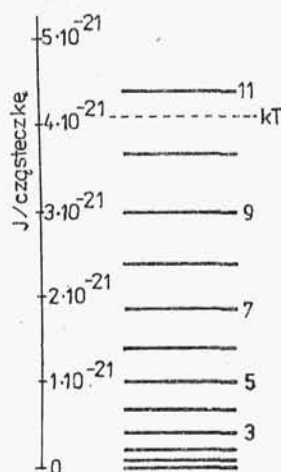
1. Cząsteczka może pochłoniąć foton o wielkości równej różnicy poziomów energetycznych rotacji. Warunek ten, konieczny w całej spektroskopii, nie jest jednak wystarczający.

2. Drugim warunkiem pochłonięcia fotonu pasującego do różnicy poziomów rotacyjnych jest występowanie w cząsteczce trwałego momentu dipolowego, a więc np.: H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CCl_4 , CH_4 nie pochłaniają takich fotonów. Nie znaczy to jednak, że cząsteczki takie w ogóle nie wykonują rotacji. Energię do tego czerpią z różnych źródeł, np. po zderzeniu z innymi cząstecz-

kami przetwarzają energię ruchu translacyjnego w energię swej rotacji. Jednak rotacje cząsteczek nie mających momentu dipolowego nie przejawiają się w absorpcyjnym widmie rotacyjnym.

3. Zgodnie z trzecim warunkiem, cząsteczka może się przejść w jednym akcie absorpcji fotonu tylko na poziom sąsiedni. Przejścia na wyższe poziomy są zabronione.

Poziomy energetyczne rotacji nie są jednakowo odległe od siebie, lecz w miarę wzrostu energii te odległości są coraz większe. Wartości energii na poziomach energetycznych mają się do siebie jak szereg liczb: 0, 2, 6, 12, 20, 30, 42 itd.



Rys.2.57

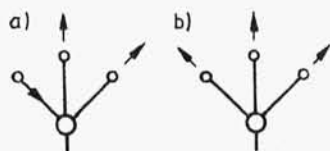
Charakterystyczne dla poziomów rotacyjnych jest to, że dla większości cząsteczek odstęp między nimi są małe w porównaniu z wartością kT w temperaturze pokojowej ($kT = 4,1 \cdot 10^{-21}$ J/cząsteczkę w 298 K). Jest to przedstawione na rys.2.57 dla cząsteczki NO. Na rysunku tym widać, że dopiero poziom o kwantowej liczbie rotacji 11 leży powyżej poziomu kT . Odpowiada mu energia z przedstawionego powyżej szeregu, równa 132. Typowa długość fali promieniowania powodującego przejście z jednego poziomu energii rotacyjnej na kolejny wyższy wynosi 1 cm. Tej długości fali odpowiada energia kwantu równa ok. $2 \cdot 10^{-23}$ J/cząsteczkę.

Wartość kT staje się porównywalna z odstępem między rotacyjnymi poziomami energetycznymi wielu cząsteczek w temperaturze znacznie wyższej od temperatury pokojowej.

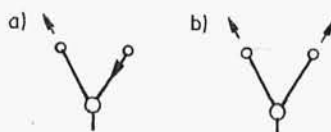
Absorpcja promieniowania IR w obszarze $10000 \div 100$ cm^{-1} ($10^{-4} \div 10^{-2}$ cm) wiąże się ze zmianami stanów oscylacyjnych w cząsteczce.

Widma oscylacyjne są wynikiem dwóch zasadniczych typów drgań cząsteczkowych: drgań walencyjnych i deformacyjnych. W drganiach walencyjnych (zachodzących wzdłuż osi wiązania) zmianie ulegają długości wiązań (odległości między atomami zwiększają się i zmniejszają na przemian). Ponieważ wiązanie chemiczne ogranicza te ruchy atomów, amplituda drgań wynosi ok. 10% długości wiązania.

Absorpcja w obszarze $3000 \div 2800 \text{ cm}^{-1}$ związana jest głównie z drganiami walencyjnymi C-H. Maksima przy 2962 cm^{-1} i 2872 cm^{-1} odpowiadają drganiom grupy metylowej: antysymetrycznemu (rys.2.58a) i symetrycznemu (rys.2.58b), a maksima przy 2926 cm^{-1} i 2853 cm^{-1} odnoszą się do drgań walencyjnych grupy metylenowej: antysymetrycznego (rys.2.59a) i symetrycznego (rys.2.59b).

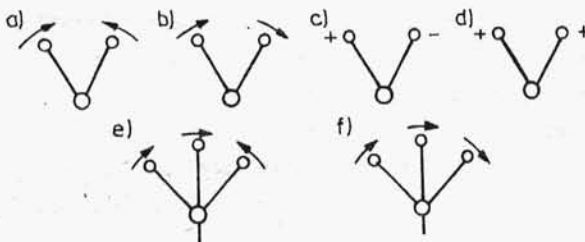


Rys.2.58



Rys.2.59

Drgania deformacyjne polegają na periodycznej zmianie kątów między wiązaniami lub na ruchu grupy atomów w stosunku do reszty cząsteczki, bez zmiany położenia atomów względem siebie w grupie. Do drgań deformacyjnych należą drgania: nożycowe (rys.2.60a), wahadłowe (rys.2.60b), skręcające (rys.2.60c), wachlarzowe (rys.2.60d). Na przytoczonym rysunku przedstawiono je dla grupy metylenowej i metylowej.



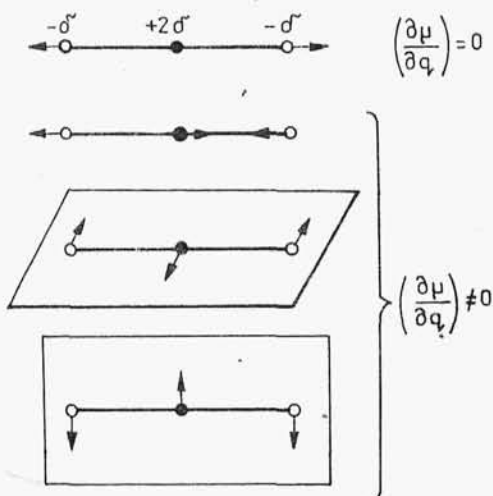
Rys.2.60

Grupa metylowa ma dwa drgania deformacyjne: antysymetryczne (rys.2.60e) o częstotliwości 1460 cm^{-1} i symetryczne (rys.2.60f) o częstotliwości 1380 cm^{-1} .

Dla grupy metylenowej pasmo absorpcyjne, odpowiadające drganiom nożycowym, występuje przy 1467 cm^{-1} , a pasmo absorpcyjne drgań wahadłowych w obszarze $790 \div 720 \text{ cm}^{-1}$. Pasma odpowiadające drganiom skręcającym i wachlarzowym grupy metylenowej występują w obszarze 1300 cm^{-1} .

Charakterystyczne zakresy absorpcji w podczerwieni dla poszczególnych wiązań i określonych grup są podawane w tablicach.

Zgodnie z regułą wyboru dla rotacji, warunkiem absorpcji fotonu pasującego do różnicy poziomów rotacyjnych jest występowanie w cząsteczce trwałego momentu dipolowego.



Rys.2.61

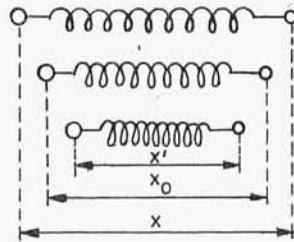
Natomiast warunkiem przejścia między poziomami oscylacyjnymi nie jest trwały moment dipolowy, lecz zmiana momentu dipolowego w czasie drgania, przy czym zmiana ta może oscylować również wokół wartości $\mu = 0$.

Na rys.2.61 przedstawiono zmiany momentu dipolowego w czasie drgań cząsteczki CO₂, nie mającej trwałego momentu dipolowego. Na dwóch atomach tle-

niku ujemnego $-\delta$, na atomie węgla jest nadmiar ładunku dodatniego $+2\delta$. Ze względu na symetrię środka ciężkości ładunków ujemnych i dodatnich pokrywają się i dlatego trwały moment dipolowy CO₂ równy jest zeru. W czasie drgania symetrycznego rozciągającego, położenie środków ciężkości ładunków nie zmienia się. Nie zmienia się zatem moment dipolowy i drganie jest w podczerwieni nieaktywne. W czasie drgania antysymetrycznego rozciągającego, środek ciężkości ładunku dodatniego przemieszcza się w jedną stronę, a środek ciężkości ładunku ujemnego przemieszcza się w stronę przeciwną. Powstaje więc oscylujący wokół zera moment dipolowy. Drganie jest więc aktywne w podczerwieni.

W odróżnieniu od energii rotacji, która na poziomie zerowym równa się zeru, energia oscylacji na poziomie zerowym równa się $0,5 h\nu$. Oznacza to, że nawet w temperaturze 0 K oscylacje zębów atomowych nie ustają. Ten zasób energii nazywa się energią punktu zerowego lub kwantem połówkowym.

Oscylacje, podobnie jak rotacje, można rozpatrywać na modelach mechanicznych. Drgania zębów atomowych rozpatrzmy w pierwszym przybliżeniu na modelu przedstawionym na rys. 2.62. Dwie masy m_1 i m_2 połączone są sprężyną. W stanie równowagi sprężyna nie jest ani rozciągnięta, ani ściśnięta, jej długość wynosi x_0 . Jeżeli rozciągając sprężynę oddalimy masy od siebie na odległość $x > x_0$, to pojawi się siła f działająca w kierunku przeciwnym. Według prawa Hooke'a siła f jest proporcjonalna do wielkości wychyle-
nia q



Rys. 2.62

$$f = -k q, \quad (2.59)$$

gdzie: $q = x - x_0$.

W stanie równowagi $q = 0$, a w czasie drgania osiąga периодически maksymalne wychylenie, czyli amplitudę wychylenia q . Spełniający prawo Hooke'a oscylator nazywa się oscylatorem harmonicznym.

Współczynnik proporcjonalności k w równaniu (2.59) nosi nazwę stałej siłowej. Znak minus wynika stąd, że siła f jest zawsze skierowana przeciwnie do wychylenia q . Z istnieniem wspomnianej siły wiąże się posiadana przez układ energia potencjalna, która w położeniu równowagi wynosi zero. Energię potencjalną, zależną od wychylenia q , możemy wyrazić wzorem

$$dE_p = -f dq, \quad (2.60)$$

czyli

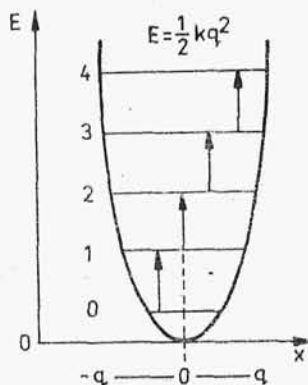
$$\frac{dE_p}{dq} = -f = k q. \quad (2.61)$$

Po scałkowaniu

$$E_p = \frac{1}{2} k q^2. \quad (2.62)$$

Energia potencjalna jest więc paraboliczną funkcją wychylenia.

Rysunek 2.63 obrazuje zależność energii potencjalnej od wychylenia q od stanu równowagi. Na rysunku tym widać, że odległości poziomów energetycznych są równe. Kwantowa reguła wyboru zezwala na przejścia tylko między sąsiadującymi poziomami.



Rys. 2.63

Przedstawiony model oscylacji jest bardzo niedoskonały, bo w miarę oddalania się od siebie zrębów atomowych energia ich przyciągania, począwszy od pewnej wartości x , zaczyna szybko maleć aż do zera. Następuje dysocjacja cząsteczki na atomy. W rzeczywistym oscylatorze siła f nie rośnie wprost proporcjonalnie do wychylenia. Oscylator

nie spełnia prawa Hooke'a i nazywa się oscylatorem anharmonicznym. Gdy nie znamy matematycznej postaci funkcji $E(q)$, rozwijamy funkcję w szereg Taylora lub Maclaurina, zakładając przy tym, że wychylenie q jest bliskie zera

$$E(q) = E(q=0) + \frac{1}{1!} \left(\frac{dE}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2E}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3E}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \dots \quad (2.63)$$

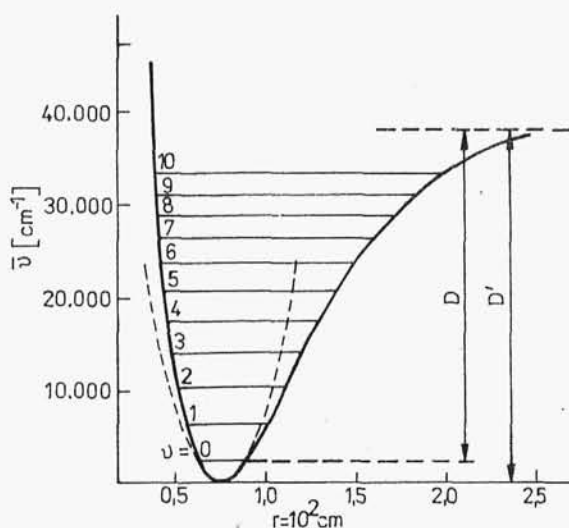
W szeregu tym pierwszy wyraz jest równy zeru, ponieważ dla $q = 0$ cała energia oscylatora występuje w postaci kinetycznej. W punkcie $q = 0$ funkcja osiąga minimum, dlatego pochodna, a wraz z nią cały drugi wyraz są równe zeru i dopiero dalsze wyrazy szeregu mogą być różne od zera. Energia potencjalna oscylatora wyraża się więc wzorem

$$E(q) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3E}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \dots \quad (2.64)$$

Przybliżenie oscylatora harmonicznego oznacza, że z tego szeregu uwzględniamy tylko pierwszy człon $E = 1/2 k q^2$ (wzór (2.62)), gdzie stała siłowa $k = d^2E/dq^2$.

Gdy rozważamy oscylator anharmoniczny, musimy włączyć do funkcji $E(q)$ (rozwinętej w szereg) dalsze wyrazy (ze względu na trudności rachunkowe włączamy zwykle tylko trzeci).

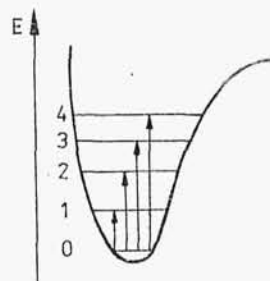
W oscylatorze anharmonicznym odległości poziomów energetycznych nie są już jednakowe i w miarę wzrostu energii zbliżają się do siebie. Krzywa energii potencjalnej oscylatora anharmonicznego nie jest także parabolą. Jest ona przedstawiona dla cząsteczki wodoru na rys.2.64.



Rys.2.64

Symbol D' na rys.2.64 jest energią dysocjacji cząsteczki wodoru, zaś D - eksperymentalnie wyznaczoną energią dysocjacji. Skutkiem anharmoniczności jest złagodzenie reguły wyboru. Cząsteczka z poziomu 0 może przejść także na poziomy: 2, 3, 4 itd. Pokazuje to rys.2.65. Najbardziej prawdopodobne jest jednak przejście $0 \rightarrow 1$.

Widma w podczerwieni (widma IR) można mierzyć dla gazów, cieczy czystych, substancji oraz roztworów stałych. Gazy i ciecze umieszcza się w kuetach, które mają okienka z materiału przezro-



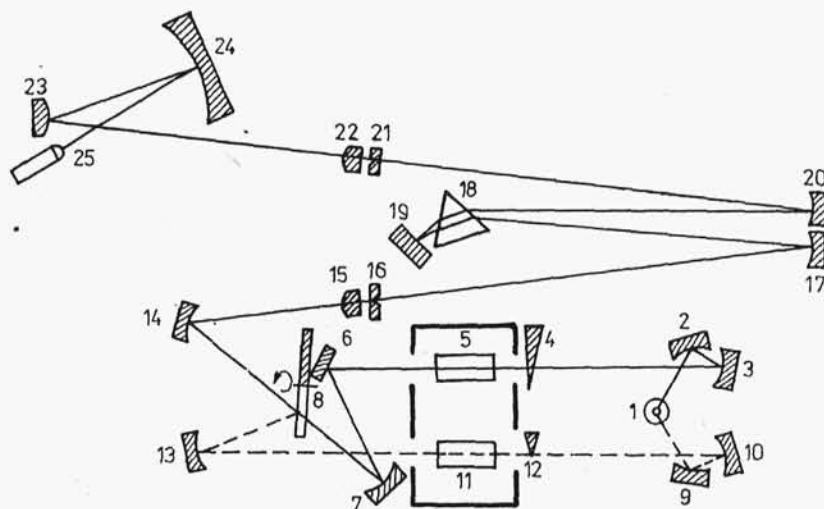
Rys.2.65

czystego dla promieniowania IR w badanym zakresie widmowym. Są to najczęściej kryształy NaCl, KBr lub LiF. Takie kuwety nie pozwalają jednak na pracę z roztworami wodnymi.

W przypadku badania roztworów, trudny problem stanowi wybór rozpuszczalnika, ponieważ żaden rozpuszczalnik nie jest przezroczysty w całym zakresie. Najczęściej stosuje się CCl_4 (powyżej 1330 cm^{-1}) i CS_2 (poniżej 1330 cm^{-1}). Substancje stałe proszkuje się, miesza ze sproszkowanym KBr i prasuje pod ciśnieniem w przezroczyste pastylki lub bada w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (tzw. nujolu).

Widma IR otrzymuje się za pomocą spektrofotometrów IR. Często spotykany w laboratoriach jest nowoczesny spektrofotometr dwuwiązkowy Spekord 71 IR firmy Zeiss, pracujący w zakresie $2174\div 15385\text{ nm}$ ($4600\div 650\text{ cm}^{-1}$).

Zadaniem spektrofotometru Spekord 71 IR jest zapis transmitancji próbki mierzonej w funkcji liczby falowej. Pomiar transmitancji (procent przepuszczalności próbki) odbywa się na podstawie kompensacji do zera dwóch wiązek promieniowania (rys.2.66).



Rys.2.66

Źródłem promieniowania podczerwonego jest pręt ceramiczny o średnicy $\phi 4\text{ mm}$, z umieszczoną wewnątrz spiralą platyno-

wo-rodową. Przepływający przez spiralę prąd elektryczny rozgrzewa pręt do temperatury 1500 K.

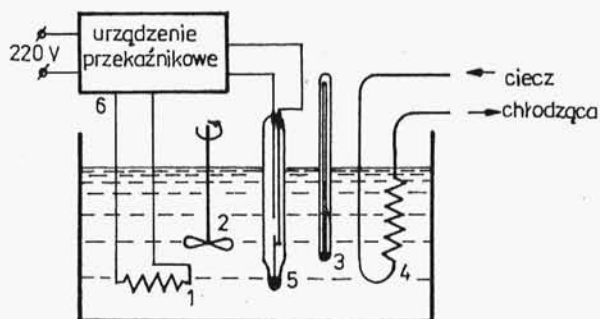
Dwa równoległe strumienie promieniowania IR (strumień porównawczy i strumień pomiarowy) wychodząc ze źródła promieniowania 1 przechodzą po odbiciu od lusterek wklęsłych (2 i 3 względnie 9 i 10) przez komorę pomiarową z próbkami. Wychodzące z komory pomiarowej strumienie odbijane są od lusterek (6 i 7, względnie 13) i docierają z przeciwnych kierunków do lustra obrotowego 8. Jest to półokrągłe lustro płaskie, które obraca się wokół prostopadłej do powierzchni lustra osi z szybkością 750 obr/min. Podczas połowy obrotu lustro jest przepuszczany strumień pomiarowy, a podczas drugiej połowy obrotu strumień porównawczy. Obydwa promienie pojawiają się na zmianę w tym samym miejscu i zostają odbite przez lustro 14 w kierunku szczeliny wejściowej 16 monochromatora. Wychodząc ze szczeliny wejściowej 16 wiązka promieni odbija się od lustra wklęsłego 17 i pada na pryzmat 18. Pryzmat wykonany z NaCl rozszczepia promieniowanie IR. Wiązka promieni odbita następnie od lustra Littrowa przechodzi ponownie przez pryzmat - przez co osiąga się podwójną dyspersję. Lustro wklęsłe 20 ogniskuje monochromatyczną wiązkę promieni IR równoległych w płaszczyźnie szczeliny wyjściowej 21. Szczeliny: wejściowa 16 i wyjściowa 21 są ze sobą sprzężone i sterowane automatycznie wg nastawionego programu tak, aby wartość energii promieniowania IR monochromatycznego była w całym zakresie jednakowa. Nastawianie liczby falowej następuje przez obrót lustra Littrowa 19 wokół osi równoległej do krawędzi łamiącej pryzmatu. Wychodzące ze szczeliny wyjściowej monochromatora promieniowanie IR jest ogniskowane przez soczewkę z KBr 22 na zwierciadle wypukłym 23 i wklęsłym 24 oraz soczewkę z KBr termoelementu próżniowego na jego powierzchni odbierającej. Jest nią spoina termoelementu wykonana z drutów Bi oraz Bi+Sn i umieszczona w próżni. Odbiornik promieniowania IR przetwarza energię następujących po sobie strumieni świetlnych, które przeszły przez próbkę mierzoną względnie porównawczą na napięcie elektryczne. Dopóki strumień pomiarowy i porównawczy wykazują to samo natężenie, na odbiorniku promieniowania IR powstają impulsy prądu o jednakowej wartości napięcia (napięcie

stałe). Jeżeli jednak strumień pomiarowy zostaje częściowo osłabiony przez absorpcję próbki, to odbiornik promieniowania IR wytwarza napięcie zmienne (prostokątne) o częstotliwości 12,5 Hz. To napięcie po wzmacnieniu uruchamia silnik, który steruje przesłoną pomiarową 4, wprowadzaną do strumienia porównawczego. Zatrzymuje ona taką część strumienia porównawczego, aby jego natężenie zrównało się z natężeniem strumienia pomiarowego. Z przesłoną 4 jest sprzęgnięty pisak rejestratora. Przed komorą pomiarową znajduje się na drodze strumienia pomiarowego przysłona 12, korygująca automatycznie wartość 100% przepuszczalności w całym mierzonym zakresie widma IR.

2.21. Termostatowanie układów

Jednym z najczęściej spotykanych w laboratoriach urządzeń jest termostat. Służy on do utrzymywania stałej temperatury w czasie przeprowadzania badań nad zjawiskami zależnymi od temperatury.

Ogólny schemat termostatu przedstawia rys.2.67. Termostat składa się z pojemnika napełnionego cieczą, którą najczęściej



Rys.2.67

jest woda. W cieczy są zanurzone: grzejnik 1, mieszadło 2, termometr 3, wężownica chłodząca 4, przez którą może przepływać strumień zimnej wody, oraz termometr kontaktowy 5. Pełni on rolę czujnika urządzenia przekąźnikowego 6, sterującego grzejnikiem. Jest on zaopatrzony (rys.2.68) w dwie identyczne