

Licht op materie I - Informatieve wisselwerking

Samenvatting

Licht werd gezien als een golfverschijnsel en als een deeltjesverschijnsel. De ontwikkeling van de quantumtheorie overbrugde de tegenstelling tussen de golftheorie en de deeltjestheorie. In dit artikel wordt ingegaan op de wisselwerking tussen licht en materie.

Oorspronkelijke titel

Licht op materie I - Informatieve wisselwerking

Verschenen in

Natuur & Techniek, 1994, jaargang 62, afl. 6, pag. 416 e.v.

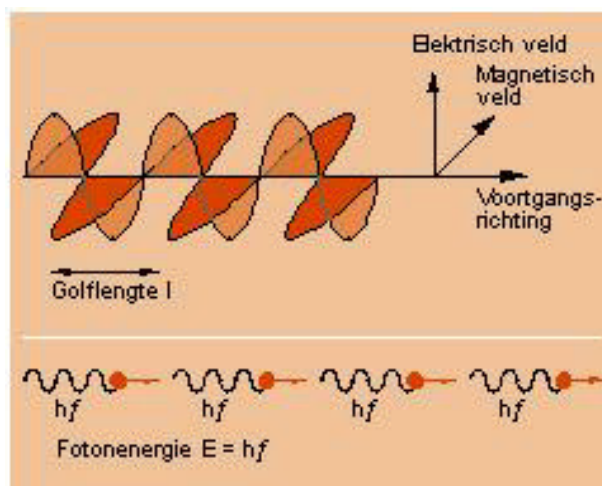
Auteur

J.G. Snijders

Vrije Universiteit Amsterdam, Faculteit Scheikunde, Amsterdam

De spectroscopie is de wetenschap die zich bezighoudt met het experimenteel bestuderen van spectroscopische verschijnselen, ofwel de verschijnselen die optreden als straling wisselwerkt met de materie. Voor een goed begrip van spectroscopische verschijnselen is inzicht in de quantumchemie nodig.

Straling



Elektromagnetische straling is te beschrijven als een elektrisch en een magnetisch veld. Beide velden trillen dwars op de voortplantingsrichting van de lichtstraal. Een lichtstraal is ook te beschouwen als een verzameling fotonen.



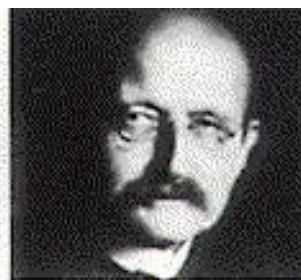
Huygens 1629-1695



Newton 1642-1727



Maxwell 1831-1879



Planck 1858-1947



Einstein 1879-1955

In de lichttheorie van de 17e-eeuwse wetenschapper Christiaan Huygens gedraagt licht zich als een golf. Isaac Newton beschreef lichtstralen vervolgens als een verzameling deeltjes. James Maxwell toonde twee eeuwen later aan dat licht een elektromagnetische golf is, met een oscillerend elektrisch en een oscillerend magnetisch veld. In de 20e eeuw waren het onder andere Albert Einstein en Max Planck die aan de wieg stonden van de quantummechanische beschrijving van straling en de quantumchemische verklaring van de wisselwerking tussen licht en materie.

Wat is straling? Een van de eerste wetenschappelijke theorieën van het licht, die van Christiaan Huygens, gaf aan dat licht een golfverschijnsel was, vergelijkbaar met de golven op een wateroppervlak. Deze theorie werd al in de 17e eeuw geheel overvleugeld

door de theorie van Isaac Newton, die stelde dat licht bestond uit een stroom van deeltjes die zich rechtlijnig voortbewegen. Hij noemde de deeltjes corpuskels. Pas in de 19e eeuw bleek duidelijk uit de onderzoeken aan interferentieverschijnselen van met name Young en Fresnel dat licht wel degelijk een golfverschijnsel is.

Door het werk van James Clerk Maxwell leek de discussie voor eens en altijd gesloten. Licht is in de theorie van Maxwell een elektromagnetische golf van loodrecht op de voorplantings-richting staande en onderling loodrecht trillende elektrische en magnetische velden. De elektrische en magnetische velden komen overeen met respectievelijk de kracht die op een elektrische lading en op een elementair magneetje wordt uitgeoefend. Het karakter van het licht wordt dan geheel bepaald door zijn golflengte λ of frequentie c/λ . De snelheid van het licht, c , is in vacuüm voor alle golflengten van het licht een constante, ongeveer 300 000 kilometer per seconde. De diverse kleuren van het licht, de kleuren van de regenboog, komen overeen met verschillende golflengten. Het menselijk oog is slechts gevoelig voor een zeer klein gedeelte van het golflengtebereik van elektromagnetische straling. Het grootste deel van het zogenaamde elektromagnetische spectrum is voor het blote oog onzichtbaar.

Het langstgolvlige gebied van de elektromagnetische straling is dat met de radiogolven die we gebruiken om radio- en Tv-programma's over te brengen. Daarbij horen golflengten van kilometers tot enkele decimeters. Daarna volgt het microgolvengebied, toegepast bij radar en in de magnetron, en het infrarood dat zijn toepassing vindt in nachtkijkers en warmtelampen. Dan volgt het kleine stukje zichtbaar licht, van rood, geel en groen via blauw naar violet. Bij nog kortere golflengten vinden we het ultraviolette licht, dat de bruining van de huid veroorzaakt, de röntgenstraling en tenslotte de gevaarlijke gammastraling die vrijkomt bij kernreacties.

Hoewel het verschijnsel licht eind vorige eeuw volledig begrepen leek, lieten Max Planck en Albert Einstein begin deze eeuw zien dat er enkele verschijnselen waren die ze alleen konden verklaren door in zekere zin terug te grijpen op de theorie van Newton. Het bleek toch nodig om elektromagnetische straling op te vatten als een stroom deeltjes, nu fotonen genoemd naar het Griekse woord voor licht. Ieder foton beschikt daarbij over een hoeveelheid energie die evenredig is met de frequentie van het licht.

Toch kon de golftheorie van Maxwell, die vele andere verschijnselen verklaarde, niet zonder meer opzij worden gezet. We weten nu dat beide aspecten van straling, het golf- en het deeltjeskarakter, op natuurlijke wijze volgen uit een diepere, zeer fraaie theorie, de zogenaamde quantumelektrodynamica. Deze theorie is ontwikkeld door Paul Dirac en Enrico Fermi en eind jaren veertig afgerond door onder anderen Richard Feynman en Freeman Dyson. Deze zeer abstracte theorie laat zien dat het helemaal niet tegenstrijdig is dat straling zich soms als golven en soms als deeltjesstroom manifesteert. We zullen in dit artikel beide beelden door elkaar gebruiken.

Absorberen, uitzenden en verstrooien

Als straling in wisselwerking treedt met materie, kunnen zich een groot aantal verschijnselen voordoen. Men verdeelt die verschijnselen over drie brede categorieën: absorptie, emissie en verstrooiing.

Absorptie is het verschijnsel dat als licht op materie valt, stralingsenergie wordt omgezet in interne energie van de materie. De molekulen waaruit de materie is opgebouwd, verkrijgen dus bewegingsenergie, de temperatuur van de materie neemt toe. Experimenteel blijkt echter dat elk molekuultype, elke soort chemische verbinding, alleen straling kan absorberen van specifieke golflengten die karakteristiek zijn voor dat molekuultype. Zo absorbeert een rode stof vooral het blauwe licht uit opvallend zonlicht. Zonlicht is een mengsel van alle kleuren licht. Het ongeabsorbeerde rode licht weerkaatst van de stof naar ons oog.

De verklaring voor deze eigenschap van materie, die reeds lang bekend maar onbegrepen was, volgde uiteindelijk in de jaren twintig uit de quantummechanica. Deze theorie, die werd ontwikkeld door Erwin Schrödinger en Werner Heisenberg, beschrijft de bewegingen van de minuscule deeltjes waaruit molekulen zijn opgebouwd. Ze voorspelt dat een molekuul alleen kan bestaan in een beperkt aantal toestanden, ieder met hun eigen energie. Tussenliggende toestanden bestaan niet. De laagste toestand, waarin de molekulen zich bij extreem lage temperatuur gewoonlijk bevinden, is de grondtoestand. Alle toestanden met hogere energie zijn de zogenaamde aangeslagen of geëxciteerde toestanden. Bij absorptie van straling gaat een molekuul dus over van zijn grondtoestand naar één van zijn aangeslagen toestanden en onttrekt het de benodigde energie aan de straling. Dit kan echter alleen als de fotonen waaruit de straling bestaat precies de energie hebben die met deze overgang correspondeert. Dit is slechts mogelijk bij straling van precies de goede golflengte. In dat geval zal een foton geheel kunnen verdwijnen of zoals we zeggen worden geannihileerd, waarbij zijn energie overgaat naar het molekuul.

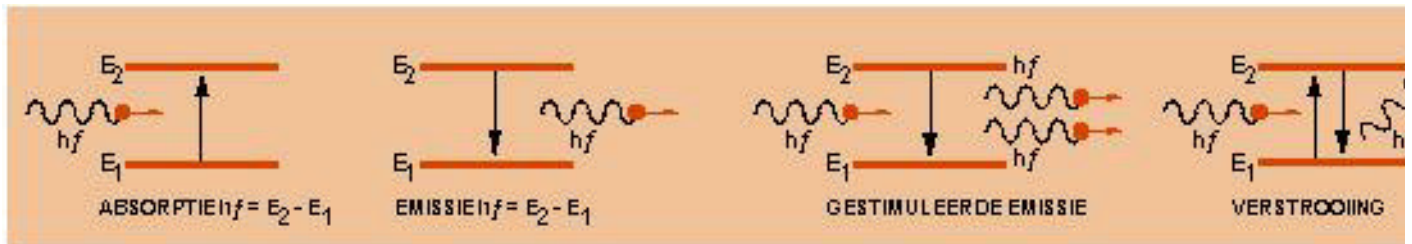
Een belangrijke taak van de quantumchemie, dat wil zeggen de quantummechanica die is toegepast op chemische verbindingen, bestaat uit het voorspellen en beschrijven van de toegestane energieniveaus van molekulen.

Een tweede spectroscopisch verschijnsel is emissie. Emissie is het omgekeerde van absorptie. Als een molekuul op een of andere manier in een aangeslagen toestand is terechtgekomen, kan het spontaan terugvallen naar zijn grondtoestand, onder uitzending van een foton. De energie en dus de frequentie van dat foton wordt weer bepaald door het verschil van de betrokken energieniveaus. Dit verschijnsel is bijvoorbeeld verantwoordelijk voor de werking van de gloeilamp. De atomen in de gloeidraad komen in een aangeslagen toestand door botsingen met de elektronen die de elektrische stroom vormen. Als de aangeslagen atomen terugvallen naar hun grondtoestand, zenden ze licht uit. Emissie kan sterk worden gestimuleerd als er al straling van de juiste frequentie aanwezig is. Deze straling wordt dan door het bij de emissie ontstane foton nog eens extra versterkt. Op dit principe is de laser gebaseerd. Er moeten zich dan wel meer molekulen in de aangeslagen toestand dan in de grondtoestand bevinden, anders gaat effect door absorptie van fotonen verloren.

Een derde elementair spectroscopisch verschijnsel is de zogenaamde lichtverstrooiing. In dit proces absorbeert een atoom of molekuul een foton, maar zendt het dat onmiddellijk weer uit. De nieuwe richting van het foton is doorgaans anders dan de oorspronkelijke koers. Ook weerkaatsing is dus een vorm van verstrooiing. Als het verstrooide foton dezelfde golflengte en dus energie heeft als het oorspronkelijke foton, spreekt men van elastische of Rayleigh-verstrooiing. In tegenstelling tot emissie of absorptie kan dit proces in principe bij alle golflengten optreden. Het atoom of molekuul verandert immers niet van toestand tijdens de verstrooiing. De 'botsende' deeltjes – het foton enerzijds en het atoom of molekuul anderzijds – hebben na de botsing ieder dezelfde energie als ze daarvoor hadden. Wel kan de mate van verstrooiing variëren met de golflengte van het licht en zal de variatie afhangen van de aard van het verstrooiende deeltje. Zo verstrooit de aardatmosfeer – of eigenlijk de verzameling stofdeeltjes in de atmosfeer – het zonlicht het efficiëntst in het blauw. Deze eigenschap is verantwoordelijk voor de blauwe kleur van de hemel.

Naast elastische verstrooiing komt er ook inelastische verstrooiing voor. In dat geval heeft het verstrooide foton een lagere energie of frequentie dan het oorspronkelijke foton. Het energieverschil is achtergebleven in het deeltje. Dat atoom of molekuul heeft een deel van de energie geabsorbeerd en is terechtgekomen op een hoger energieniveau, het is aangeslagen. Dit verschijnsel noemt men Raman-verstrooiing of – onder iets andere omstandigheden – fluorescentie. Fluorescentie zorgt ervoor dat sommige stoffen zichtbaar oplichten als men ze bestraalt met voor ons onzichtbaar ultraviolet licht. De fotonen van het zichtbare licht hebben een lagere energie dan de fotonen van ultraviolet licht.

Quantumchemie en spectroscopie



De vier elementaire spectroscopische processen zijn absorptie, emissie, gestimuleerde emissie en verstrooiing.

De quantumchemie van spectroscopische verschijnselen kunnen we definiëren als dat deel van de theoretische chemie dat probeert die eigenschappen van molekulen te analyseren en te berekenen die een rol spelen bij spectroscopische verschijnselen. Dit zijn bijvoorbeeld de ligging van bovengenoemde energieniveaus. Maar het is wellicht nog interessanter om te weten welke factoren de mate van emissie, absorptie en verstrooiing bepalen.

Eén van de meest elementaire feiten uit de chemie, hoewel pas minder dan een eeuw bekend, is misschien wel dat elk atoom is opgebouwd uit twee soorten deeltjes. Enerzijds zijn dat de positief geladen kernen en anderzijds zijn het de negatief geladen elektronen. Een atoomkern en de daaromheen bewegende elektronen worden bij elkaar gehouden door elektrische krachten. De positieve kern en de negatieve elektronen trekken elkaar aan. De elektronen stoten elkaar onderling af. In een molecuul stoten ook de kernen van de diverse atomen elkaar onderling af. Elektronen zijn voorzover we weten werkelijk elementaire puntladingen zonder interne structuur. Kernen hebben daarentegen wel een complexe interne structuur. Die structuur wordt door de kernfysica bestudeerd, maar speelt bij chemische verschijnselen nauwelijks een rol. De kernen kunnen we in dat laatste geval dus ook beschouwen als elementaire puntladingen, die volledig worden bepaald door hun lading en hun massa.

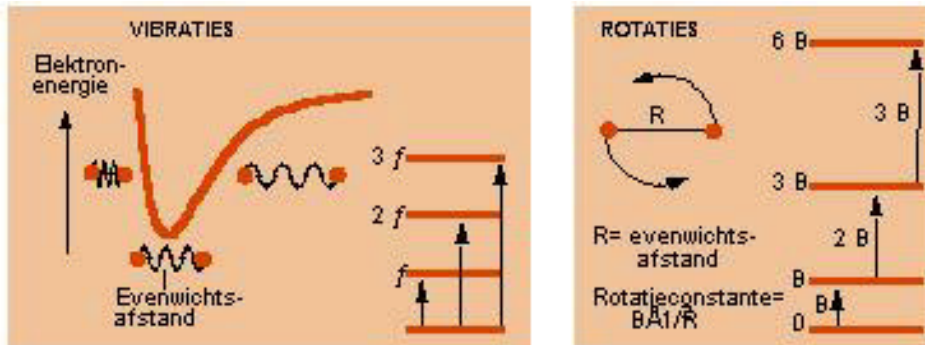
Alle eigenschappen van molekulen zijn een gevolg van de bewegingen van de kernen en de elektronen onder invloed van de elektrische krachten die ze op elkaar uitoefenen. Die bewegingen kunnen worden beschreven met de quantummechanica. Het ideaal om op deze wijze alle eigenschappen van molekulen te berekenen en te voorspellen is wel eens gekenschetst als 'Newton's droom'.

Men verwacht wellicht dat een samenstel van een groot aantal deeltjes die allemaal krachten op elkaar uitoefenen, lijkt op een soort soep van elektronen en kernen, zonder veel structuur. Het is voorstelbaar dat de bijbehorende energieniveaus een tamelijk chaotisch karakter hebben. Hoewel er inderdaad speciale omstandigheden bestaan waarin de energieniveaus zich nagenoeg geheel wanordelijk over de energieschaal verdelen – een situatie die men quantumchaos noemt en die de afgelopen jaren in het centrum van de belangstelling heeft gestaan – is deze situatie toch eerder de uitzondering dan de regel, zeker in kleinere molekulen.

De reden dat molekulen een grote mate van ordening vertonen, ligt in het feit dat atoomkernen vele malen zwaarder of massiever zijn dan elektronen. De simpelste kern, die van het waterstofatoom, is al ongeveer 1850 keer zo zwaar als een elektron. De kern van een element als uraan is, afhankelijk van de isotoop die men beschouwt, nog eens 235 à 238 keer zo zwaar als een waterstofkern. Het gevolg is dat elektronen zich vele malen sneller bewegen dan atoomkernen en zich onmiddellijk aanpassen als een kern van positie verandert. Born en Oppenheimer maakten gebruik van de traagheid van de atoomkernen bij het bestuderen van de elektronenbeweging en de bijbehorende energieniveaus. Ze bestudeerden de elektronenbeweging en de elektronenniveaus bij vaste posities van de

kernen, de zogenaamde Born-Oppenheimer-benadering. Deze is behoudens speciale omstandigheden buitengewoon nauwkeurig.

Vibraties in molekulen



Zowel de vibratie- als de rotatietoestanden van een twee-atomig molecuul zijn gequantiseerd.

Als men voor een molecuul de grondtoestandenergie van de elektronen berekent voor alle mogelijke posities van de atoomkernen, verkrijgt men het zogenaamde energieoppervlak van het molecuul. Het allereenvoudigste molecuul is een tweeatomig molecuul. In dat geval hebben we te maken met een energiekromme als functie van de afstand tussen beide kernen.

Als er tussen beide atomen een chemische binding is gevormd, vertoont de energiecurve een minimum bij de zogenaamde evenwichtsafstand. Dat minimum legt de bindingslengte vast. Om vanuit deze evenwichtsafstand een kleinere of een grotere bindingslengte te verkrijgen, zal het molecuul dus extra energie nodig hebben. De kernen gedragen zich alsof ze door een veer met elkaar zijn verbonden. Zowel indrukken als uitrekken van de veer kost arbeid. Net als bij gewichten die aan de uiteinden van een veer zijn bevestigd, kunnen de atoomkernen rond hun evenwichtsafstand vibreren ofwel trillen. Als we de benadering maken dat de kracht die de veer uitoefent evenredig is met de mate van uitrekking of indrukking, dan hebben we te maken met een zogenaamde harmonische oscillator. Zo'n oscillator trilt, zolang er geen andere krachten op werken, zeer regelmatig en is wiskundig eenvoudig te beschrijven. Stel dat we twee gewichten hebben die zijn verbonden met een massaloze veer. Als de maximale uitrekking twee keer zo groot is, houdt dat in dat er tweemaal zoveel kracht op de veer wordt uitgeoefend. De quantummechanica vertelt ons dat de bijbehorende energieniveaus op een gelijke afstand van elkaar liggen. We noemen dat de vibratieniveaus van het molecuul.

Onder invloed van elektromagnetische straling – doorgaans in het infrarood – zal het tweeatomig molecuul nu vanuit zijn grondtoestand kunnen overgaan naar diverse aangeslagen toestanden. Bij zo'n aangeslagen toestand zullen de twee atomen ten opzichte van elkaar heviger trillen. De laagste overgang bij een zekere frequentie f noemen we, in analogie met de muziek, de grondtoon. De andere overgangen komen dan voor bij de frequenties $2f$, $3f$ enzovoort, en die heten dan ook boventonen.

Volgens de theorie van de harmonische oscillator zijn de overgangen die corresponderen met boventonen verboden. De veer is echter niet precies harmonisch, zodat deze boventonen toch vaak optreden, zij het met veel lagere intensiteit dan de grondtoon. De grondtoon hangt af van de stijfheid van de veer. Hoe stugger de veer, des te steiler de grafiek en des te groter deze frequentie. Bij molekulen met drie of meer atomen is er in plaats van een energiecurve sprake van een energieoppervlak dat de vorm ofwel geometrie van het molecuul vastlegt. De grondtoestand bevindt zich dan op de bodem van een put. Hoe steiler de wanden van de put, des te hoger de grondtoon. Een belangrijke taak van de

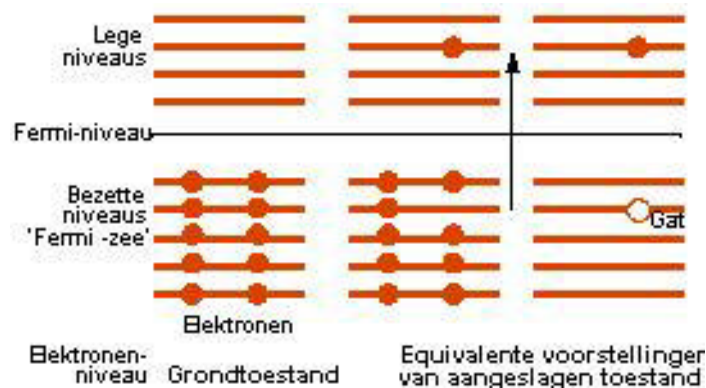
quantumchemie is het bepalen van de vorm van het energieoppervlak nabij de evenwichtsgeometrie.

Rotaties

Behalve vibreren kan het molecuul ook roteren. Als we aannemen dat het molecuul tijdens een draaiing altijd dezelfde evenwichtsgeometrie heeft – de molekuulvorm waarbij de atomen een vaste positie ten opzichte van elkaar hebben, er is dan geen vibratie – hebben we te maken met een starre rotator. Die aanname maakt het quantummechanische probleem gemakkelijk oplosbaar. De quantummechanica vertelt ons dat ook rotaties van een molecuul zijn gequantiseerd. De afstand tussen de energieniveaus blijkt lineair toe te nemen, terwijl er alleen overgangen mogelijk zijn tussen aangrenzende niveaus.

Omdat bij kamertemperatuur vele molekulen zich in aangeslagen rotatieniveaus bevinden, bevat het absorptiespectrum veel lijnen op een vaste afstand van elkaar. Die afstand is de rotatieconstante, die behalve van de kernmassa's alleen nog maar afhangt van de evenwichtsafstand tussen de kernen. Voor het voorspellen van rotatiespectra moet de quantumchemie ons dus van de evenwichtsgeometrieën van molekulen voorzien, terwijl omgekeerd de experimentele spectra ons informatie over deze geometrieën geven. De afstanden tussen rotatieniveaus zijn zo'n honderdmaal kleiner als die tussen vibratieniveaus. De geabsorbeerde straling ligt dan ook in het laag-energetische microgolfgebied. Een magnetron warmt voedsel op, doordat microgolven de rotatiebeweging van de molekulen aanslaan.

Elektronentoestanden

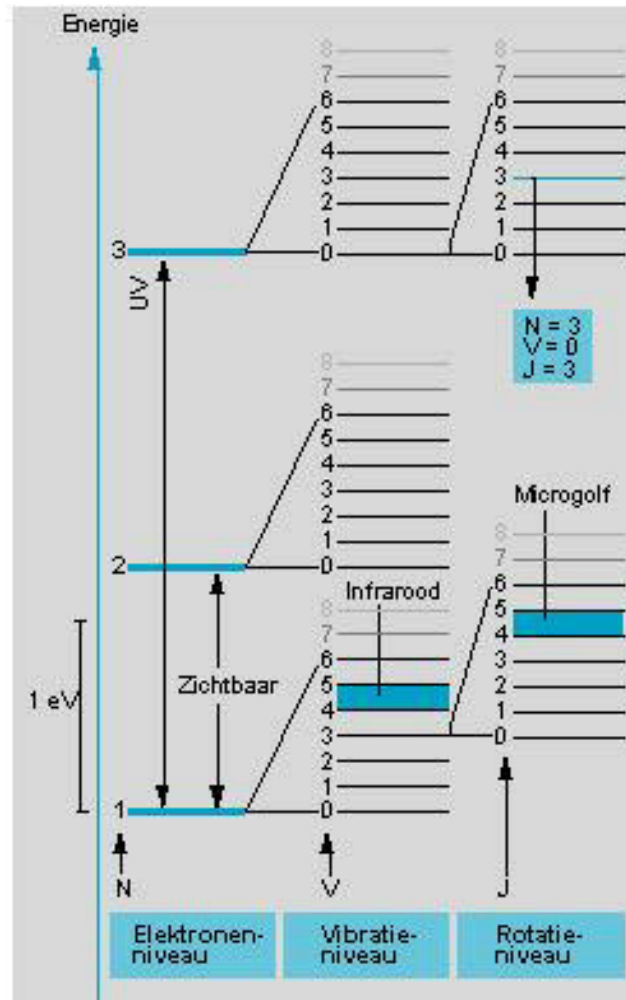


Als een atoom of molecuul bij absorptie van een foton in een aangeslagen toestand verzeild raakt, gaat er een elektron over vanuit de Fermi-zee naar een leeg niveau. Er blijft dan een gat achter. Zodra een elektron met een gat recombineert, komt energie in de vorm van een foton vrij.

Een derde wijze van bewegen of vrijheidsgraad in een molecuul is de beweging van de elektronen. Elektronen bepalen het krachtenveld waarin de kernen zich verplaatsen. Hun bewegingen zijn in het algemeen ingewikkeld, maar we kunnen toch zeggen dat die worden gedomineerd door de aantrekking door de dikwijls hooggeladen atoomkernen. Evenzo overheerst in het zonnestelsel de aantrekking van de zon de beweging van de aarde, terwijl de aantrekking van de aarde door de andere planeten van geringer belang is.

Een gangbare benadering is om te veronderstellen dat de elektronen in een atoom zich onafhankelijk van elkaar bewegen in het elektrisch veld van de kernen. De onderlinge afstoting kan men dan verdisconteren op een gemiddelde manier. Deze benadering, die bekendstaat onder de naam Hartree-Fock-benadering, stelt ons in staat om de energieniveaus van de afzonderlijke elektronen te berekenen. Met moderne computers is dat zelfs mogelijk voor betrekkelijk grote molekulen.

Een fundamenteel quantummechanisch principe, het zogenaamde Pauli-principe dat zijn oorsprong diep in de relativistische quantummechanica vindt, vertelt ons dat zich op ieder energieniveau maximaal twee elektronen kunnen bevinden. De laagste elektronentoestand van een atoom of molecuul vindt men dus door de beschikbare energieniveaus van beneden af aan op te vullen met telkens twee elektronen, net zolang tot alle elektronen zijn opgebruikt. Boven het hoogste bezette niveau, het zogenaamde Fermi-niveau, blijven dan lege niveaus over.



In het standaardmodel van de molekuulspectroscopie schetst men de toestand van een molecuul aan de hand van elektronen-, vibratie- en rotatieniveau. De energieverschillen tussen rotatieniveaus zijn veel kleiner dan de energieverschillen tussen vibratieniveaus en elektronenniveaus.

Uitgaande van dit beeld kunnen we ons een voorstelling maken van de wijze waarop een atoom of molecuul in een aangeslagen elektronentoestand verzeild raakt. Een elektron promoveert dan uit een bezet niveau naar een van de onbezette. De daarvoor benodigde excitatie-energie ligt voor de bovenste bezette niveaus in het gebied van het zichtbare en ultraviolette licht. Dat houdt in dat ze zo'n honderdmaal zoveel energie kosten als de vibratie-excitaties. De kleur van een chemische verbinding hangt daardoor samen met de elektronenstructuur van het molecuul. Het aanslaan van elektronen uit de diepst gelegen elektronenniveaus kost daarentegen meer energie – de fotonen van zichtbaar licht zijn daarvoor niet energierijk genoeg. Die excitaties liggen in het gebied van de röntgenstraling.

Vooral bij grotere molekulen met geëxciteerde elektronen is het nogal omslachtig om aan te geven welke niveaus precies bezet zijn.

Veel handiger is het dan om aan te geven welke in de grondtoestand bezette niveaus, de zogenaamde Fermi-zee, leeg zijn geraakt en in welke onbezette niveaus elektronen zijn terechtgekomen. Een excitatie wordt dan beschreven als het creëren van een 'gat' in de Fermi-zee en het gelijktijdig creëren van een elektron boven het Fermi-niveau.

Dit model is gebaseerd op de veronderstelling dat elektronen zich onafhankelijk van elkaar bewegen. In werkelijkheid botsen ze echter met elkaar en beïnvloeden ze zo elkaars beweging, een verschijnsel dat correlatie heet. Het onafhankelijke-deeltjesmodel voorspelt de totale energie van een molecuul met zo'n 99% nauwkeurigheid. De onnauwkeurigheid bedraagt dus één procent. De energieverschillen tussen de diverse elektronentoestanden waar de spectroscopie in geïnteresseerd is, zijn echter ook in de orde van één procent van de totale energie. Het is voor de spectroscopische toepassing dus van essentieel belang om rekening te houden met de botsingen tussen de elektronen. Eén van de hoofdthema's van de quantumchemie is daarom het ontwikkelen van vaak zeer technische methoden om deze elektronencorrelaties te berekenen.

Het beschreven model van de molekuultoestanden – met onafhankelijke elektronen, harmonische oscillator en starre rotator – kan men kenschetsen als het standaardmodel van de molekuulspectroscopie.

Hoewel in dit verfijnde model elk onderdeel kan worden genuanceerd, vormt het toch het uitgangspunt bij de interpretatie van molekuulspectra. Het fungeert als maatstaf in die situaties waarin een van de ingrediënten aanpassing behoeft. Het model verklaart bovendien de sterk hiërarchische opbouw van de energieniveaus en dus van de bijbehorende spectra: elektronenniveaus gaan vergezeld van diverse vibratieniveaus, die weer tal van rotatieniveaus hebben. Elektronenovergangen in het zichtbare en het ultraviolette licht hebben dus ook een vibratie- en rotatie-fijnstructuur, terwijl vibratieovergangen in het infraroodgebied een rotatiefijnstructuur vertonen.

Zo beschrijft het standaardmodel waarom molekulen licht met bepaalde kleuren absorberen, verstrooien of uitzenden. Maar ook de mate waarin dat gebeurt is van belang voor het verkrijgen van spectroscopische informatie uit licht.