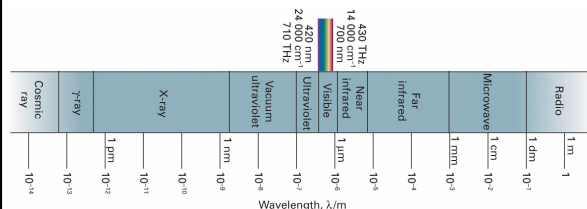


Rotacijska i vibracijska spektroskopija (IR spektroskopija)

Vibracijsko-rotacijska spektroskopija

IR spektroskopija: 4000 - 200 cm^{-1}

NIR spektroskopija: 10000 - 4000 cm^{-1}



Rotacijska i vibracijska spektroskopija

Spektroskopija se bavi analizom elektromagnetskog zračenja apsorbiranog, emitiranog i raspršenog u uzorku tvari.

Elektromagnetsko zračenje koje dolazi u interakciju s molekulama i koje se mjeri, donosi informaciju o energijama koje molekula može imati.

Primjena IR spektroskopije:

Određivanje strukture molekula, npr. određivanje duljine i kuteva veza, jakosti veze.

Identifikacija nepoznatih spojeva i detekcija poznatih spojeva.

Mjerenje koncentracije poznatih spojeva u uzorcima.

Brojne analitičke metode u kemiji, biokemiji i farmaciji temelje se na uporabi spektroskopije.

Apsorpcija zračenja

Molekule dolaze u interakciju s oscilirajućim električnim poljem (npr. vibracijska, rotacijska, elektronska spektroskopija) ili magnetskim poljem (npr. NMR, EPR) elektromagnetskog zračenja.

Polarne molekule možemo opisati električnim dipolima. $\delta^+ \text{---} \delta^-$

Rotacijom i vibracijom električnog dipola dolazi do oscilirajućeg električnog polja.

Do apsorpcije dolazi kada je frekvencija elektromagnetskog zračenja jednaka frekvenciji oscilirajućeg električnog dipola molekule.

Dipolni moment

U molekuli sastavljene od atoma različite elektronegativnosti, elektronegativniji atomi bolje kontroliraju odnosno privlače elektrone vezne molekulske orbitale.

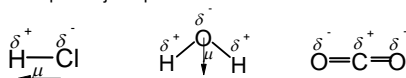
Polarne molekule imaju pozitivni i negativni parcijalni naboj.

Dipolni moment je vektor koji ide iz težišta negativnog prema težištu pozitivnog naboja u molekuli.

Prikazuje se vektorom $\vec{\mu}$ od negativnog kraja prema pozitivnom, iznos odnosno duljina vektora definirana je prema jednadžbi:

$$\mu = q \cdot l \quad (\text{Cm ili Debye, } 1\text{D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm})$$

Smjer vektora prikazuje se prema internim koordinatama molekule.



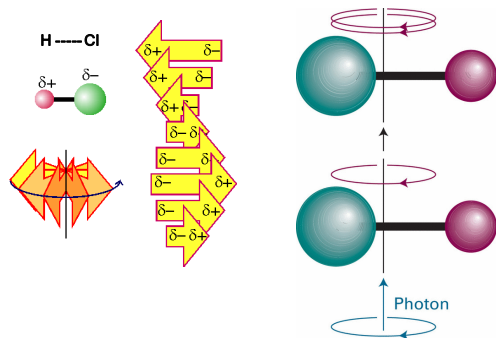
Rotacijska spektroskopija

Do apsorpcije zračenja dolazi u mikrovalnom i infracrvenom području, 10^9 - 10^{12} Hz.

Molekule koje apsorbiraju zračenje moraju imati stalni dipolni moment.

Od koristi je za određivanje točnih strukturnih parametara u molekuli, duljine i kutova veza, dipolnog momenta, kvalitativnu kemijsku analizu plinskih smjesa.

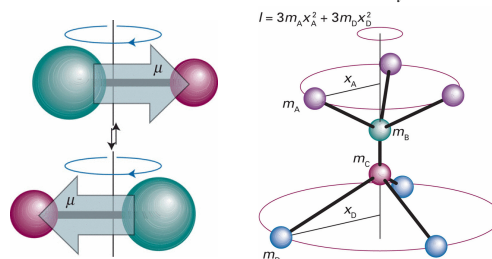
Rotirajući dipol



Moment inercije

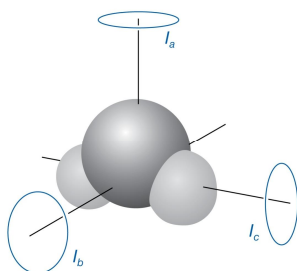
Rotacijsko gibanje može se točno opisati ako je poznat moment inercije.

Moment inercije I definiran je jednačbom:
$$I = \sum_i m_i r_i^2$$



Moment inercije

Ovisno o simetriji molekule, za opis rotacijskog gibanja mogu se definirati jedna do tri osi rotacije, odnosno jedan do tri momenata inercije.



Moment inercije

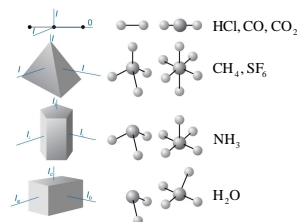
Ovisno o simetriji molekule razlikujemo:

Linearne rotore: $I_a = I_b, I_c = 0$

Sferne rotore: $I_a = I_b = I_c$

Simetrične rotore: $I_a = I_b \neq I_c$

Asimetrične rotore: $I_a \neq I_b \neq I_c$



Energija linearnog rotora

Rotacijska energija čvrstog linearnog i sfernog rotora iznosi:

$$E_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1) h c B \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{u J})$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \text{Rotacijska konstanta (u cm}^{-1}\text{)}$$

$$\frac{E_J}{h c} = F(J) = B J(J+1) = \text{Rotacijski član (u cm}^{-1}\text{)}$$

Energija linearnog rotora

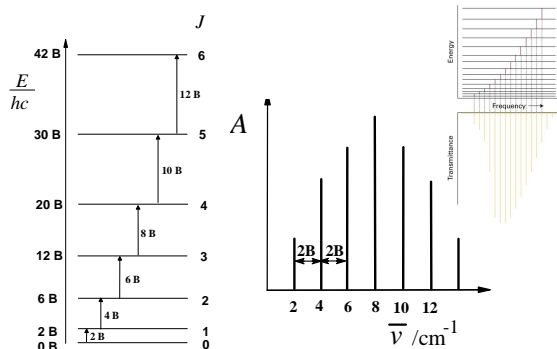
Izborno pravilo: dozvoljeni su prijelazi za koje je $\Delta J = \pm 1$.

Energija rotacijskog prijelaza $\Delta J = \pm 1$ jednaka je:

$$\Delta E_J(J = n \leftarrow n-1) = h \nu = E_J(J = n) - E_J(J = n-1) = h \cdot c \cdot 2 \cdot B \cdot J$$

$$\frac{\Delta E_J}{h c} = F(J) - F(J-1) = h \nu = 2 \cdot B \cdot J$$

Energija linearnog rotora



Apsorpcija zračenja

Uvjeti za apsorpciju zračenja u rotacijskoj spektroskopiji:

Molekule moraju imati stalni dipolni moment, $\mu \neq 0$

Izborno pravilo:

Dozvoljeni su prijelazi za koje je $\Delta J = \pm 1$

Vibracijska spektroskopija

Do apsorpcije zračenja dolazi u infracrvenom području, 10^{11} - 10^{14} Hz.

Primjenjiva je za polarne molekule kod kojih se vibracijom atoma u molekuli mijenja ili nastaje dipolni moment.

Od koristi je za određivanje točnih strukturnih parametara u molekuli, duljine i kutova veza, konstante jakosti veze, energije disocijacije veze, kvalitativnu i kvantitativnu kemijsku analizu (identifikacija nepoznatih spojeva i detekcija poznatih spojeva-molekula). U svakodnevnoj uporabi u kemiji, biokemiji i farmaciji.

Apsorpcija zračenja

Oscilirajuće električno polje molekule može nastati vibracijom atoma oko ravnotežnog položaja.

Do apsorpcije dolazi kada je frekvencija vibracije atoma u molekuli oko ravnotežnog položaja, pri čemu se mijenja dipolni moment molekule, jednaka frekvenciji elektromagnetskog zračenja.

Vibracije atoma u molekuli mogu se opisati temeljnim vibracijama.

Temeljne vibracije molekule

Za potpuni opis molekule koja se sastoji od N atoma potrebno je 3N koordinata.

3 koordinate potrebne su za opis translacijskog gibanja.

3 koordinate, odnosno 2 za linearne molekule, potrebne su za opis rotacijskog gibanja.

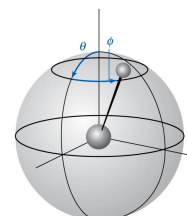
Preostalih 3N - 6, odnosno 3N - 5 za linearne molekule, koordinata koriste se za opis molekulskih vibracija.

Opis 3N-6, odnosno 3N-5 za linearne molekule, molekulskih vibracija znatno se pojednostavljuje ako se razmatraju temeljne vibracije molekule.

Temeljne vibracije molekule

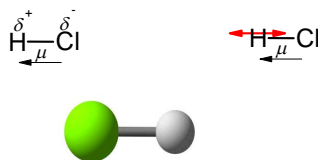
Kod temeljnih vibracija molekule svaka atomska jezgra izvodi harmoničku oscilaciju oko svojeg ravnotežnog položaja.

Sve atomske jezgre u molekuli titraju istom frekvencijom i u fazi oko svojih ravnotežnih položaja, pri čemu centar mase ostaje nepromijenjen.



Temeljne vibracije za HCl

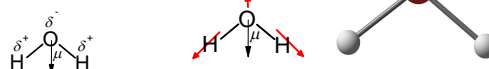
$$3N-5 = 1$$



Temeljne vibracije za H₂O

$$3N-6 = 3$$

Simetrično istežanje:



Asimetrično istežanje:

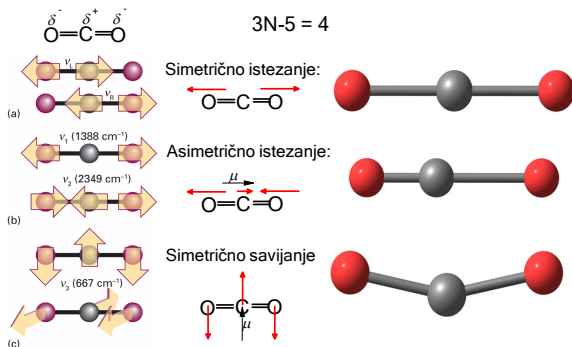


Simetrično savijanje:



Temeljne vibracije za CO₂

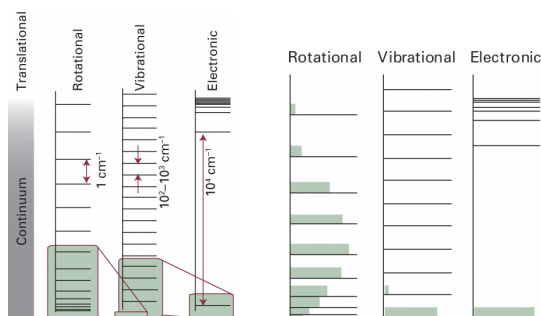
$$3N-5 = 4$$



Energija čestica

$$E_{el.} \gg E_{vib.} \gg E_{rot.} \dots$$

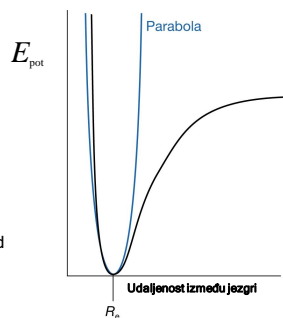
$$E = E_{el.} + E_{vib.} + E_{rot.} + E_{trans.} + \dots$$



Model harmonijskog oscilatora

Svaka temeljna vibracija molekule može se opisati jednostavnim harmoničkim oscilatorom.

Morseova funkcija ovisnosti potencijalne energije molekule o međuatomskom razmaku za male pomake od ravnotežnog položaja, može se približno prikazati parabolom.



Energija harmonijskog oscilatora

Vibracijska energija harmoničkog oscilatora iznosi:

$$E_v = h \nu \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{u J})$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \text{Frekvencija (u s}^{-1}\text{)}; \quad k = \text{konstanta sile (jakosti) veze (u Nm}^{-1}\text{)}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \text{Reducirana masa}$$

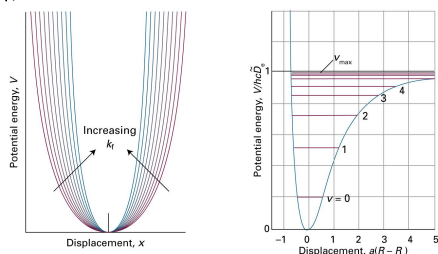
$$m = M_r \cdot u$$

$$u = \text{unificirana jedinica atomske mase} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Energija harmonijskog oscilatora

$$E_v = h \cdot \nu \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{u J})$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \text{Frekvencija (u s}^{-1}\text{)}; \quad k = \text{konstanta sile (jakosti) veze (u Nm}^{-1}\text{)}$$



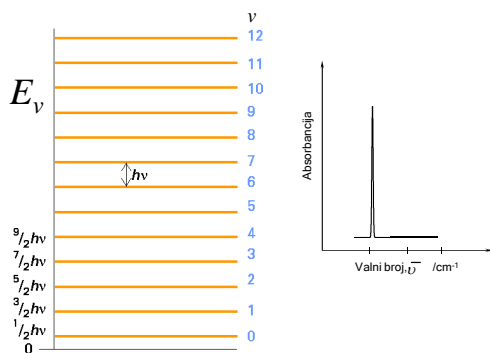
Energija harmonijskog oscilatora

Izorno pravilo: dozvoljeni su prijelazi za koje je $\Delta v = \pm 1$.

Energija vibracijskog prijelaza $\Delta v = \pm 1$ jednaka je:

$$\Delta E_v = h \cdot \nu = E_v(v = n) - E_v(v = n - 1) = h \cdot \nu \cdot \left(n + \frac{1}{2} - n + 1 - \frac{1}{2}\right) \quad (\text{u J})$$

Energija harmonijskog oscilatora



Apsorpcija zračenja

Uvjeti za apsorpciju zračenja u vibracijskoj spektroskopiji:

IR aktivne su one vibracije u molekuli za koje je $\Delta \mu \neq 0$

Izorno pravilo: Dozvoljeni su prijelazi za koje je $\Delta v = \pm 1$

IR apsorpcijski spektri

