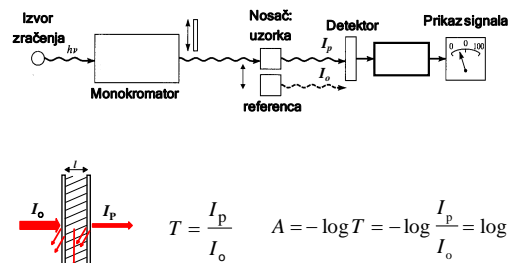


Spektroskopija - Uvod

Intenzitet apsorpcije

Širina apsorpcijskih i emisijskih linija

Spektrometar



Beer-Lambertov zakon

Empirijom utvrđen odnos između apsorbancije A na određenoj valnoj duljini i koncentracije tvari u otopini.

Od koristi za kvantitativno određivanje tvari u kemiji, farmaciji i biokemiji.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

ε = molarni koeficijent apsorpcije.

l = debljina sloja uzorka.

c = koncentracija tvari u otopini.

Intenzitet apsorpcije

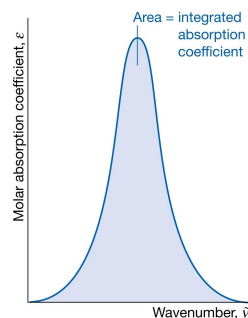
Prema Beer-Lambertovom zakonu vrijedi:

$$A_{\max} = \varepsilon_{\max} \cdot l \cdot c$$

ε_{\max} je približni pokazatelj intenziteta apsorpcije.

Apsorpcijske vrpce se uglavnom protežu u širokom rasponu frekvencije zračenja, pa je bolji pokazatelj za intenzitet apsorpcije integrirani koeficijent apsorpcije A :

$$A = \int \varepsilon_{\lambda} d\lambda$$



Intenzitet apsorpcije

Intenzitet spektralnih linija (intenzitet apsorpcije) razmjeran je vjerojatnosti prijelaza između temeljnog i pobuđenog stanja.

Prijelazu (tranziciji) između temeljnog i pobuđenog stanja doprinose:

- Stimulirana apsorpcija.
- Stimulirana emisija.
- Spontana emisija.
- Broj molekula u temeljnom i pobuđenom stanju.

Stimulirana apsorpcija

Stimulirana apsorpcija - prijelaz iz temeljnog u pobuđeno stanje potaknuto je elektromagnetskim zračenjem kod kojeg je energija fotona jednaka razlici u energiji između ta dva stanja. Veći intenzitet zračenja stimulira (povećava) apsorpciju zračenja.

Brzina stimulirane apsorpcije W jednaka je:

$$W = N \cdot B \cdot \frac{8\pi h\nu^3 / c^3}{e^{h\nu / kT} - 1}$$

B - Einsteinov koeficijent stimulirane apsorpcije.

Što su B i ν veći, veći je intenzitet tranzicije iz temeljnog u pobuđeno stanje za određeni intenzitet zračenja - uzorak će više apsorbirati (ε i A biti će veći).

Stimulirana emisija

Stimulirana emisija - prijelaz iz pobuđenog u temeljno stanje potaknuto elektromagnetskim zračenjem kod kojeg je energija fotona jednaka razlici u energiji između ta dva stanja.

Veći intenzitet zračenja stimulira (povećava) emisiju.

Brzina stimulirane emisije W' jednaka je:

$$W' = N' \cdot B' \cdot \frac{8\pi h \nu^3 / c^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

B' - Einsteinov koeficijent stimulirane emisije.

Spontana emisija

Spontana emisija - neovisna je o elektromagnetskom zračenju.

Brzina spontane emisije w' jednaka je konstanti:

$$w' = A$$

A - Einsteinov koeficijent spontane emisije.

Brzina tranzicije

Einsteinovi koeficijenti stimulirane apsorpcije i emisije su po iznosu jednaki:

$$B = B'$$

Einsteinov koeficijent spontane emisije A jednak je :

$$A = B \left(\frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right)$$

Spontana emisija može se zanemariti kod apsorpcije relativno niskih frekvencija elektromagnetskog zračenja, u tom slučaju ukupna brzina apsorpcije zračenja W_{net} jednaka je:

$$W_{net} = (N - N') \cdot B \cdot \frac{8\pi h \nu^3 / c^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Koeficijent stimulirane apsorpcije

Einsteinov koeficijent stimulirane apsorpcije B povezan je s prijelaznim dipolnim momentom μ_p prema jednadžbi:

$$B = \frac{|\mu_p|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2}$$

Što je veći prijelazni dipolni moment μ_p , veći je B i uzorak će više apsorbirati (ϵ i A biti će veći).

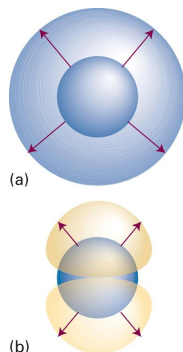
Kada je $\mu_p = 0$ - nema apsorpcije zračenja.

Prijelazni električni dipol

Kada, pri tranziciji, 1s elektron postaje 2s elektron (**a**), naboj migrira sferično, nema el. dipola (redistribucije naboja) koji se može povezati s ovim prijelazom.

Kada, pri tranziciji, 1s elektron postaje 2p elektron (**b**), tijekom tranzicije pojavljuje se el. dipol.

Što je veći prijelazni dipolni moment μ_p , veći je B i uzorak će više apsorbirati (ϵ i A biti će veći). Einsteinov koeficijent stimulirane apsorpcije B povezan je s prijelaznim dipolnim momentom μ_p .



Boltzmannova razdioba

Makroskopski uzorak tvari sastoji se od velikog broja čestica (atoma, molekula).

Na određenoj temperaturi sve čestice nisu u istom stanju i nemaju istu energiju.

Iz Boltzmannove razdiobe možemo izračunati broj (udio) čestica s određenom energijom:

$$\frac{n_{E_i}}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

n_{E_i} : populacija stanja i s energijom E_i

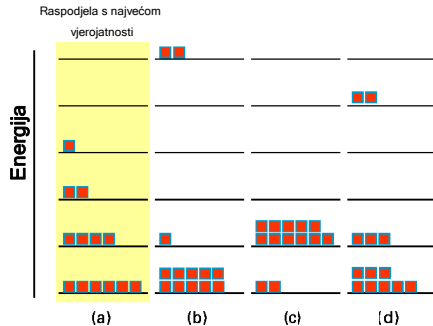
N : ukupni broj čestica

k : Boltzmannova konstanta = $1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

T : temperatura

Boltzmannova razdioba

Ako je ukupna energija konstantna, najveća vjerojatnost raspodjele čestica prema energiji odgovara Boltzmannovoj raspodjeli.



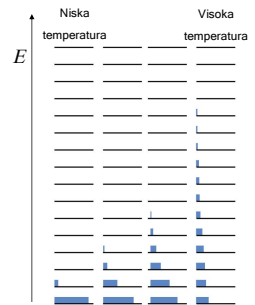
Boltzmannova razdioba

Na određenoj temperaturi, u sustavu koji je u termodinamičkoj ravnoteži popunjena su stanja s najnižom energijom.

Povećanjem temperature raste broj čestica (populacija) koje imaju veću energiju.

Omjer populacija čestica u dva dostupna energetska stanja ovisi o razlici u energiji i temperaturi sustava.

$$\frac{n_{E_i}}{n_{E_j}} = e^{\frac{-E_i}{kT}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$



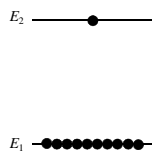
Boltzmannova razdioba

Ako je razlika u iznosu energije između dva stanja puno veća od kT , većina čestica biti će u nižem energetsom stanju.

$$\Delta E \gg kT :$$

$$\frac{n_{E_2}}{n_{E_1}} = \frac{e^{\frac{-E_2}{kT}}}{e^{\frac{-E_1}{kT}}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \sim 0$$

$$N - N' \approx 1$$



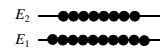
Boltzmannova razdioba

Ako je razlika u iznosu energije između dva stanja puno manja od kT , znatan udio čestica biti će u višem energetsom stanju.

$$\Delta E \ll kT :$$

$$\frac{n_{E_2}}{n_{E_1}} = \frac{e^{\frac{-E_2}{kT}}}{e^{\frac{-E_1}{kT}}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \sim 1$$

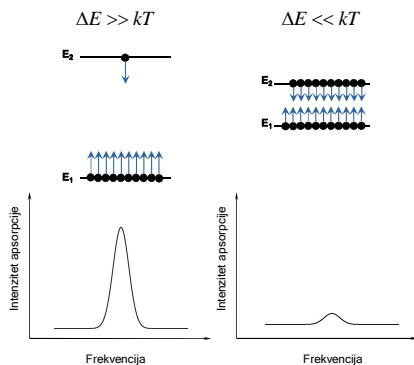
$$N - N' \approx 0$$



Boltzmannova razdioba

Spektroskopska mjerenja makroskopskog uzorka su rezultat prosječnog broja čestica koje absorbiraju ili emitiraju zračenje.

Intenzitet apsorpcije u spektru ovisi o razlici u populaciji temeljnog i pobuđenog stanja.



Boltzmannova razdioba

•Spektroskopije koje uključuju zračenje veće energije (UV, VIS, IR,...):
 $\Delta E \gg kT$ na sobnoj temperaturi (većina čestica je u temeljnom stanju).

•Spektroskopije koje uključuju zračenje manje energije (NMR, EPR, mikrovalna,...):

$\Delta E \ll kT$ na sobnoj temperaturi (pobuđeno stanje je također znatno napućeno što utječe na osjetljivost mjerenja).

Širina apsorpcijske linije

Rezolucija spektrometra je najmanja udaljenost između dvije bliske linije u spektru koje se mogu vidjeti razdvojene.
Rezolucija spektrometra uglavnom ovisi o konstrukciji monokromatora.

Apsorpcijske i emisijske spektralne linije imaju određenu širinu.
Razlog širenja apsorpcijskih linija su Dopplerov efekt i kvantno-mehanički efekti.

Širina apsorpcijske linije

Dopplerov efekt dolazi od toga što se molekule plina i tekućine nasumično vrlo brzo gibaju različitim brzinama i smjerovima.
Ako se molekula vrlo brzo giba brzinom s u odnosu na promatrača dolazi do pomaka frekvencije emitiranog ili apsorbiranog zračenja.

$$v_{Doppler} = v \sqrt{\frac{1 - s/c}{1 + s/c}} < v$$

$$v$$

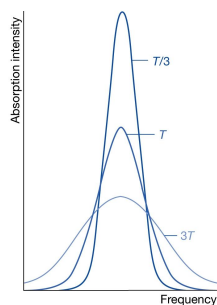
$$v_{Doppler} = v \sqrt{\frac{1 + s/c}{1 - s/c}} > v$$

Širina apsorpcijske linije

U plinu molekule se vrlo brzo gibaju u svim smjerovima. Emitirano ili apsorbirano zračenje biti će superpozicija niza frekvencija pomaknutih radi Dopplerovog efekta.

Oblik spektra (Gaussianova krivulja) odražava raspodjelu brzina molekula u uzorku.

Pri nižim temperaturama linije su uže.

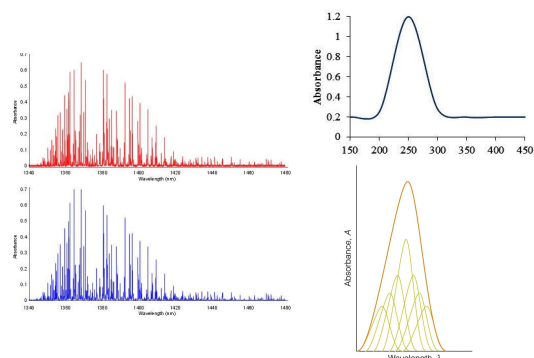


Širina apsorpcijske linije

Kvantno mehanički efekti su povezani s Heisenbergovim principom neodređenosti. Neodređenost iznosa energije pojedinog stanja koje molekula može imati ovisi o vremenu koje provodi u tom stanju τ .
Što je kraće vrijeme koje molekula provodi u nekom stanju τ , veća je neizvjesnost oko točnog iznosa energije toga stanja.

$$\delta E = \frac{h}{2\pi\tau}$$

Apsorpcijske linije i vrpce



Apsorpcijske linije i vrpce

