

## Fizikalna kemija 2 - Spektroskopija

P. W. Atkins i J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press, UK.

C. A. Trapp, M. P. Cady i C. Giunta, *Students' Solutions Manual To Accompany Atkins' Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press, UK.

P. W. Atkins i J. de Paula, *Physical Chemistry For The Life Sciences*, 2. izdanje, 2011, Oxford University Press, UK.

T. Cvitaš: **Fizikalna kemija**, rukopis knjige u pripremi, dostupna poglavlja u Centralnoj kemijskoj knjižnici PMF-a ili na adresi: [ftp://ftp.chem.pmf.hr/pub/cvitas/Fiz\\_Kem/Ib\\_Spektroskopija](ftp://ftp.chem.pmf.hr/pub/cvitas/Fiz_Kem/Ib_Spektroskopija)

## Spektroskopija

Spektroskopija je područje fizike i kemije koje obuhvaća uporabu elektromagnetskog zračenja različitih valnih duljina (npr. vidljivo svjetlo, ultra-ljubičasto, infra-crveno, mikrovalno, radiofrekvencije, x-zračenje, itd.) u istraživanju sastava, strukture i svojstava materije.

Spektroskopija je od izuzetne važnosti u brojnim područjima znanosti.

## Spektroskopija

Osnova spektroskopije je interakcija elektromagnetskog zračenja s materijom pri čemu dolazi do razmjene energije.

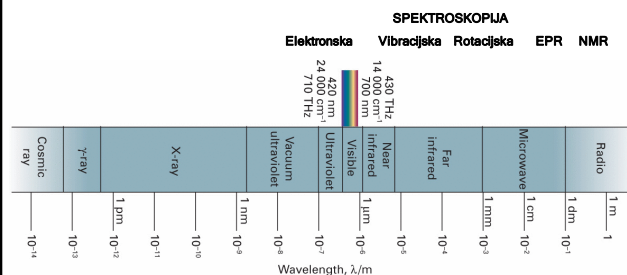
Spektroskopija se bavi mjerenjem i analizom elektromagnetskog zračenja koje može biti apsorbirano, emitiranog ili raspršeno u uzorku tvari.

Elektromagnetsko zračenje koje dolazi u interakciju s molekulama i koje se mjeri i analizira, donosi informaciju o dostupnim razinama energije.

Molekulski spektri su složeni ali zato donose obilje informacija o strukturi.

## Spektar elektromagnetskog zračenja

Uobičajena podjela spektra elektromagnetskog zračenja i odgovarajuća područja spektroskopije:

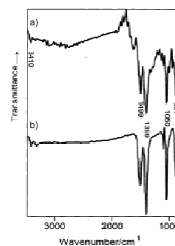


## Primjena spektroskopije

- Određivanje strukture molekula, npr. određivanje duljine i kuteva kem. veza, jakosti kem. veze, određivanje strukture biomolekula.
- Identifikacija nepoznatih spojeva.
- Detekcija poznatih spojeva.
- Mjerenje koncentracije poznatih spojeva u uzorcima.
- Brojne analitičke metode u kemiji, biokemiji i farmaciji temelje se na uporabi spektroskopije.

## Spektroskopija

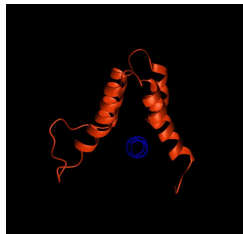
Spektroskopska analiza pigmenata:



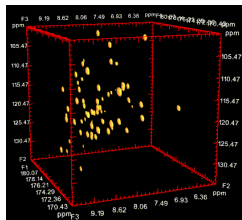
## Spektroskopija

Određivanje strukture biomolekula:

Kompleks PAH2 i MAD1 peptida

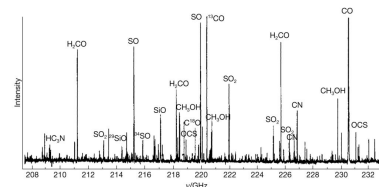
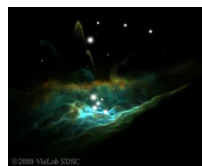


3D NMR spektar PAH2



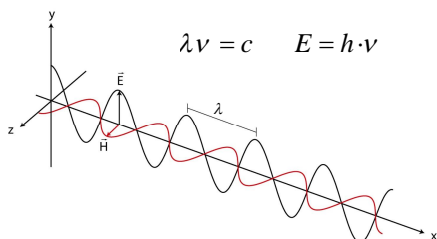
## Spektroskopija

Spektroskopska analiza sastava međuzvjezdane materije (emisijjski spektar Orionove maglice):



## Valna priroda EM zračenja

Elektromagnetsko zračenje možemo opisati transverzalnim valom sastavljenim od oscilirajućeg električnog i magnetskog polja. Vektori električnog i magnetskog polja su međusobno okomiti i također su okomiti na smjer rasprostiranja vala.



$c$  - brzina svjetlosti u vakuumu  $2.998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ .

$$\lambda \nu = c \quad E = h \cdot \nu$$

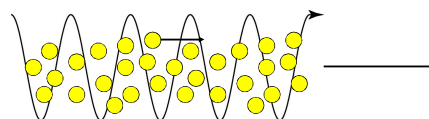
## Čestična priroda EM zračenja

Elektromagnetsko zračenje možemo također promatrati kao tok čestica - FOTONA.

Energija elektromagnetskog zračenja frekvencije  $\nu$  je po iznosu uvijek cjelobrojni višekratnik od  $h\nu$  (kvant).

1 mol fotona = 1 einstein

$$E = h \cdot \nu$$



## Čestična priroda EM zračenja

Foton ima masu mirovanja i električni naboj jednake nuli, energiju  $h\nu$ , linearni moment iznosa  $h\lambda$  i kutni moment iznosa  $\sqrt{2}h$ .

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h$  - Planckova konstanta =  $6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ .

$\tilde{\nu}$  - valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\nu$  - frekvencija ( $\text{s}^{-1}$ ).

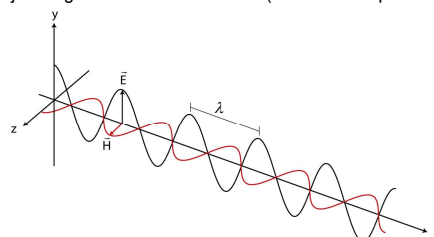
Princip očuvanja energije, linearnog i kutnog momenta u interakciji elektromagnetskog zračenja s materijom dovodi do ograničenja apsorpcije na dozvoljene prijelaze.

## Interakcija tvari i zračenja

Interakcija elektromagnetskog zračenja i materije može biti:

Električna interakcija između oscilirajućeg električnog polja EM zračenja i molekulskih električnih dipola tvari (UV, VIS, IR spektroskopija).

Magnetska interakcija između oscilirajućeg magnetskog polja EM zračenja i magnetskih momenata tvari (NMR i ESR spektroskopija).

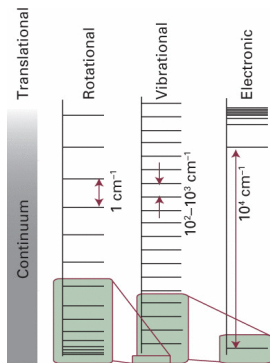


## Energija čestica

Ukupnu energiju čestice (atoma ili molekule) možemo podijeliti na sumu doprinosa energija različitih pobuđenih stanja koje čestica može zauzeti, npr. elektronsku energiju, vibracijsku energiju, rotacijsku i translacijsku energiju, itd.:

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

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

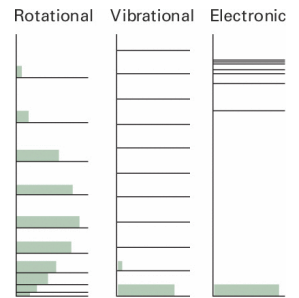


## Energija čestica

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

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

U skladu s postavkama kvantne mehanike iznos bilo koje energije koju molekula može imati je KVANTIZIRAN (dostupni su samo diskretni iznosi energije).

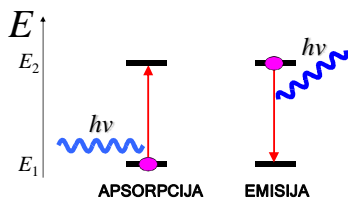


## Apsorpcija i emisija EM zračenja

Kako je energija atoma i molekule je kvantizirana, mogući su samo određeni prijelazi (promjene stanja).

Prijelaz iz energetski nižeg u više stanje zahtjeva APSORPCIJU kvanta energije (fotona).

Prijelaz iz energetski višeg u niže stanje zahtjeva EMISIJU kvanta energije (fotona).



## Apsorpcija i emisija EM zračenja

Prema Bohrovom postulatu molekula može apsorbirati ili emitirati samo onaj kvant zračenja koji je po iznosu točno jednak razlici u energiji između dva stanja koja molekula može zauzeti.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{fotona} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$h$  = Planckova konstanta ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  Js)

$\nu$  = frekvencija (Hz ili  $s^{-1}$ )

$c$  = brzina svjetlosti ( $2.998 \cdot 10^8$  ms $^{-1}$ )

$\lambda$  = valna duljina (m)

## Apsorpcija i emisija EM zračenja

Očuvanje energije je nužno ali ne i dovoljni uvjet za apsorpciju odnosno emisiju elektromagnetskog zračenja.

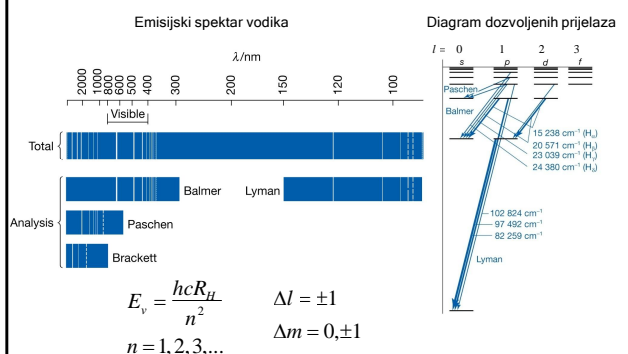
$$\Delta E = E_{fotona}$$

U skladu s postavkama kvantne mehanike određen je niz IZBORNIH PRAVILA koja vode računa o očuvanju linearnog i kutnog momenta fotona i određuju DOZVOLJENE prijelaze.

Prijelazi koji nisu u skladu s izbornim pravilima nazivamo ZABRANJENI prijelazi.

## Apsorpcija i emisija EM zračenja

Izborna pravila za elektronske prijelaze vodika:

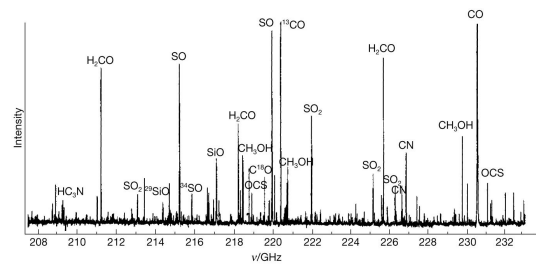


## Molekulski spektri

Molekulski spektri prikazuju intenzitet apsorbiranog odnosno emitiranog elektromagnetskog zračenja kao funkciju energije zračenja.

Jedinice koje opisuju energiju zračenja se mogu razlikovati ovisno o području mjerenja, npr. iz povijesnih razloga uobičajeno je da se u mjernom području radio- i mikro- valova koriste jedinice frekvencije (KHz, MHz, GHz), u infracrvenom području valni broj ( $1/\lambda$  u  $\text{cm}^{-1}$ ) a u ultraljubičastom i vidljivom području valna duljina ( $\lambda$  u nm). Sve veličine mogu se vrlo lako međusobno preračunati.

## Emisijski spektar



## Apsorpcijski spektar

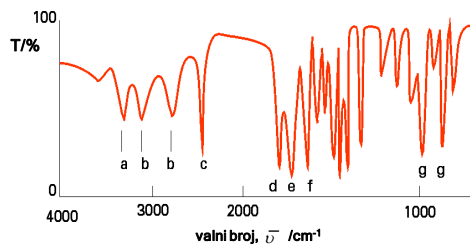
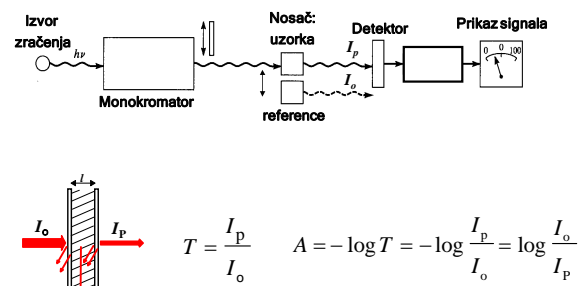


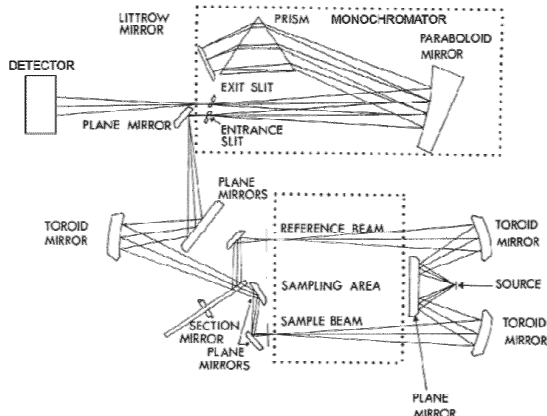
Diagram showing incident light intensity  $I_o$  and transmitted light intensity  $I_p$  through a sample of thickness  $l$ .

$$T = \frac{I_p}{I_o} \quad A = -\log T = -\log \frac{I_p}{I_o} = \log \frac{I_o}{I_p}$$

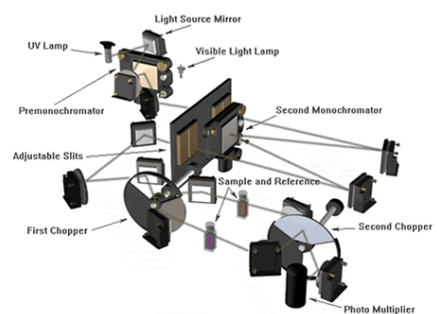
## Spektrometar



## Spektrometar



## Spektrometar



## Mjerna svojstva spektrometra

**Mjerno područje** spektrometra je raspon frekvencija i izmjerenih intenziteta apsorpcije unutar kojeg je moguće mjeriti spektar.

**Osjetljivost spektrometra** je najmanji iznos intenziteta apsorpcijske linije koji se može razlikovati od šuma.

**Rezolucija spektrometra** je najmanja udaljenost između dvije bliske linije u spektru koje se mogu vidjeti razdvojene.

## Beer-Lambertov zakon

Empirijom utvrđen odnos između apsorbancije  $A$  i koncentracije tvari u otopini.

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

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

$\varepsilon$  = molarni koeficijent apsorpcije.

$l$  = debljina sloja uzorka.

$c$  = koncentracija tvari u otopini.