

Spektroskopia – podstawowe informacje

Przedmiotem spektroskopii jest oddziaływanie między promieniowaniem elektromagnetycznym a materią

Materia – zbiór cząstek o niezerowej masie spoczynkowej: atomów, jonów, cząsteczek

Parametry promieniowania elektromagnetycznego

energia, długość fali, częstotliwość, liczba falowa

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = hc\bar{\nu}$$

E – energia, J, często wyrażamy w eV, $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

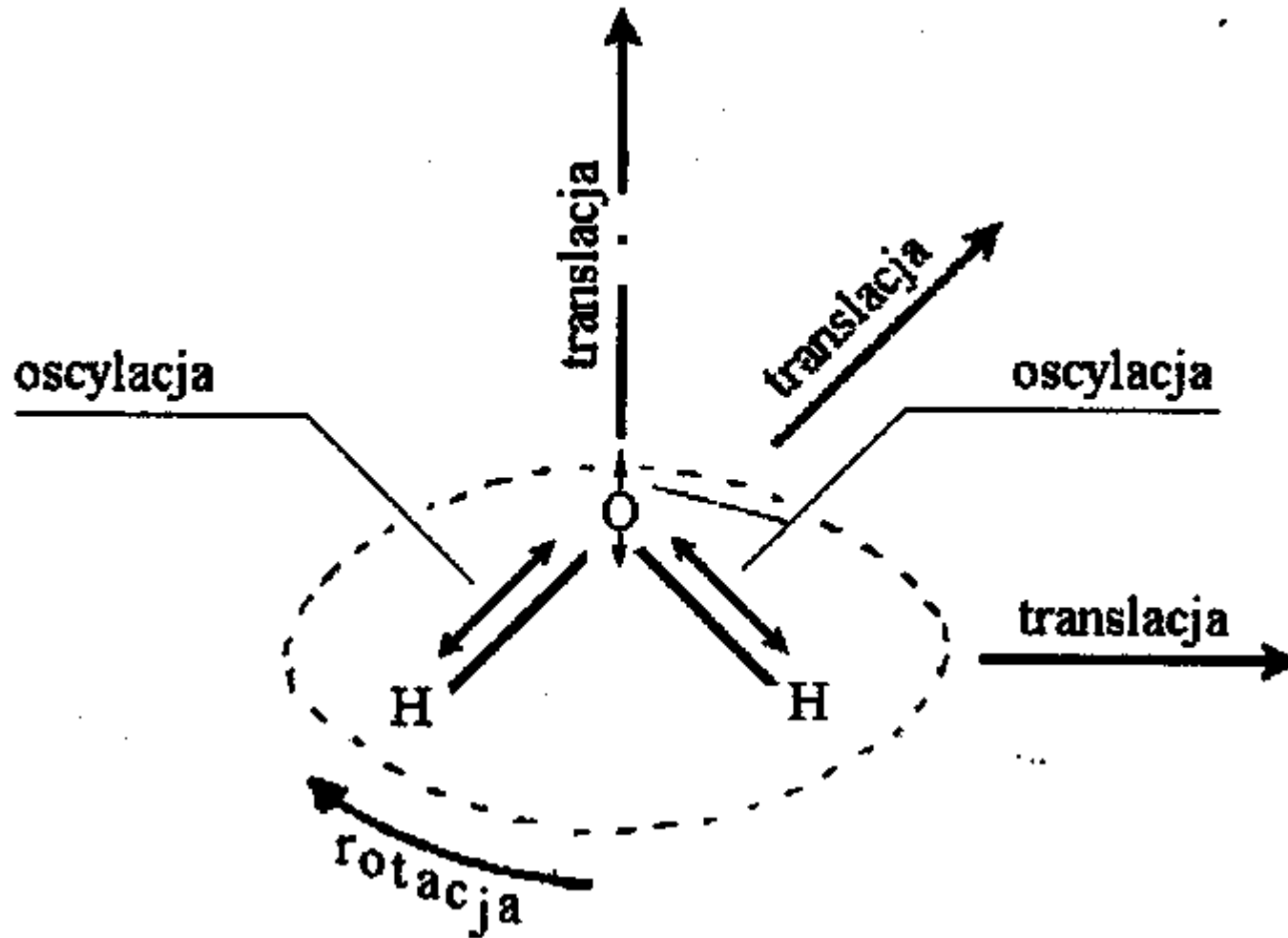
λ – długość fali, m, często wyrażamy w nm

ν – częstotliwość, $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$

$\bar{\nu}$ – liczba falowa, m^{-1} , zwykle wyrażamy w cm^{-1}

Rodzaje energii wewnętrznej cząsteczek

- Energia związana z ruchami całej cząsteczki - energia translacji (termicznych ruchów cząsteczki jako całości)
- Energia związana z ruchami obrotowymi cząsteczki - energia rotacji
- Energia związana ze zmianami długości wiązań i kątów między nimi - energia oscylacji)
- Energia elektronowa – zarówno elektrony walencyjne jak i elektrony powłok wewnętrznych
- Energia związana z orientacją spinów jąder atomowych

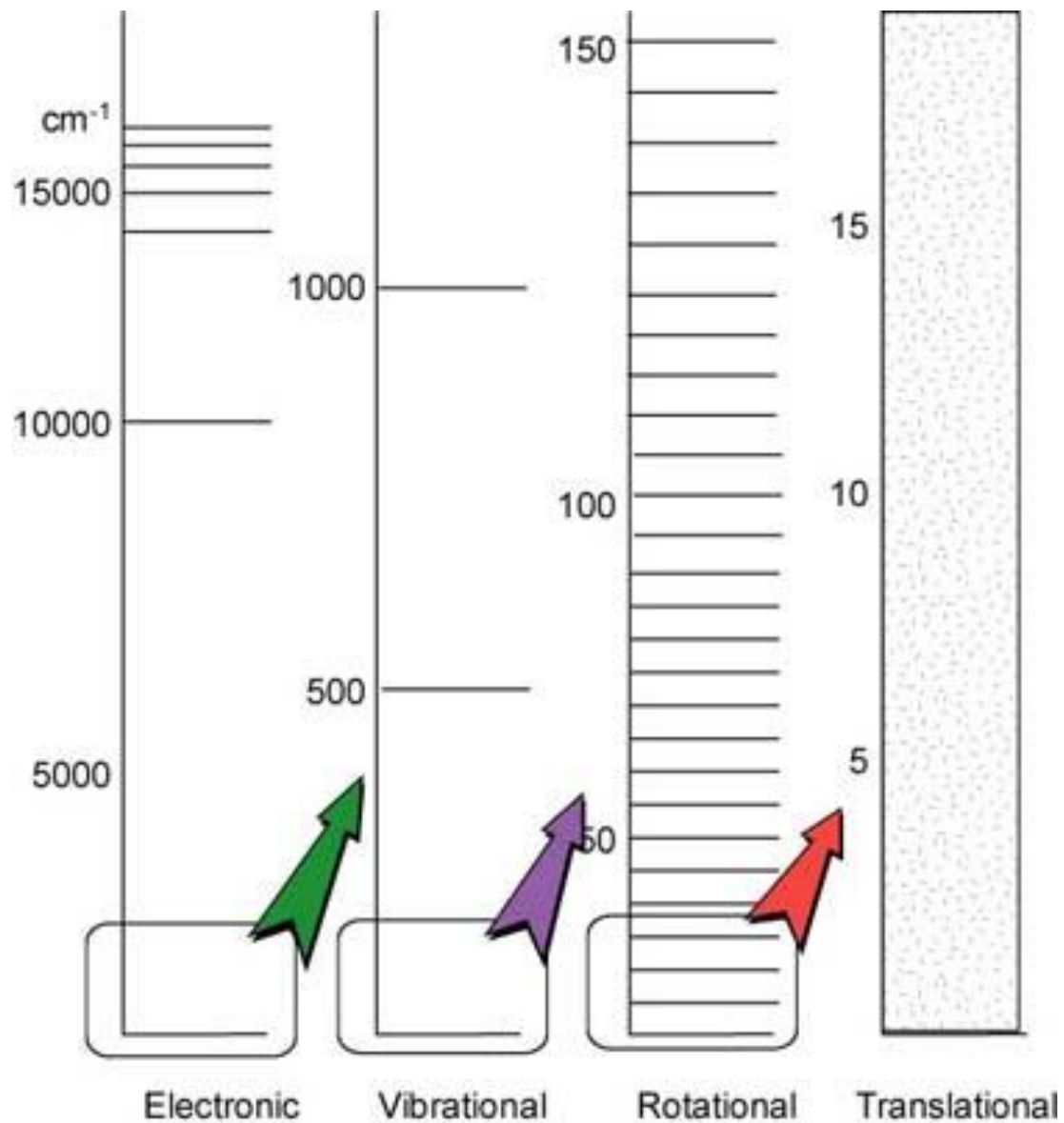


3 stopnie swobody translacji

dla gazu doskonałego $E_{\text{transl}} = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T$

k_B - stała Boltzmann, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Kwantowanie stanów energetycznych cząsteczki



Nie istnieje spektroskopia translacyjna !

Rozkład Boltzmann – obsadzenie stanów energetycznych przez cząsteczki w stanie równowagi termicznej.

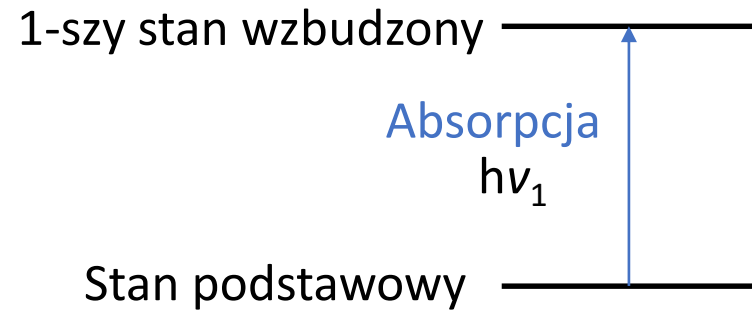
$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{kT}}$$

ΔE_{ij} – różnica energii poziomów $E_j - E_i$

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{kT}}$$

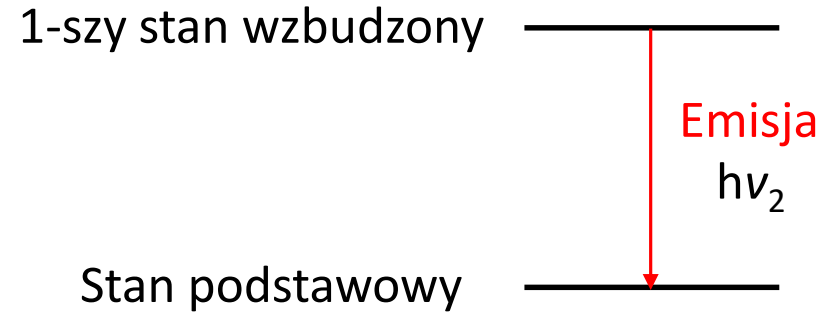
g – krotność degeneracji

Absorpcja promieniowania



Przejście o najmniejszej energii, któremu odpowiada największa długość fali, to przejście między stanem podstawowym a pierwszym wzbudzonym

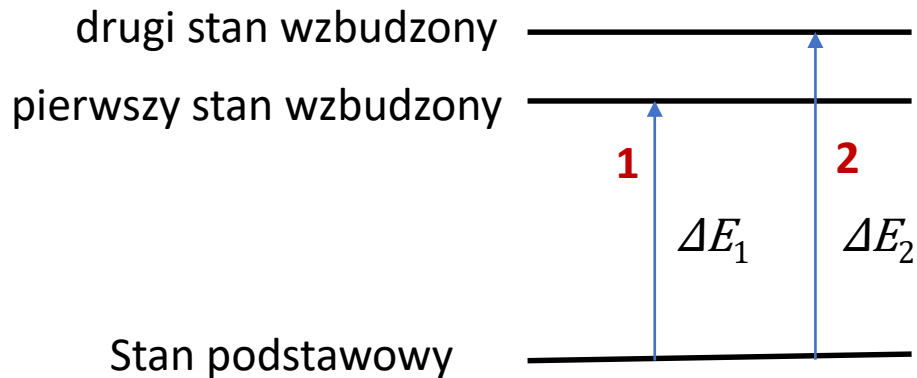
Emisja promieniowania



Emisja to promieniste oddanie energii przez molekułę
Energia może być jednak oddana w sposób bezpromienisty – np. na skutek zderzeń.

Absorpcja promieniowania

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

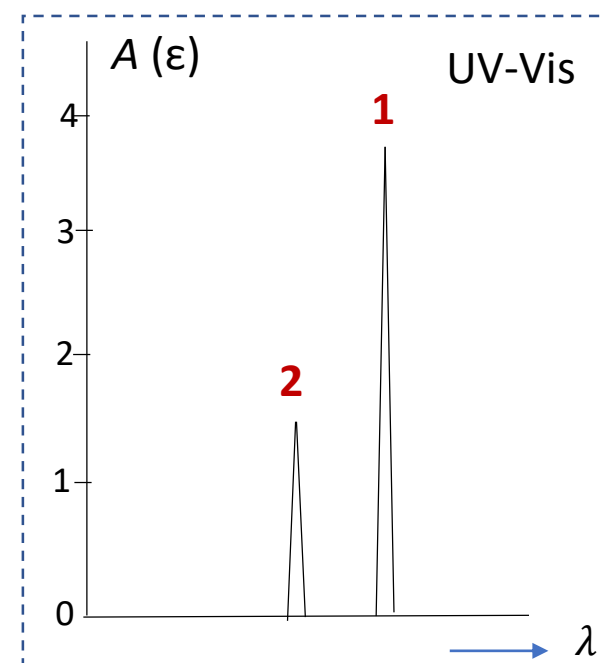
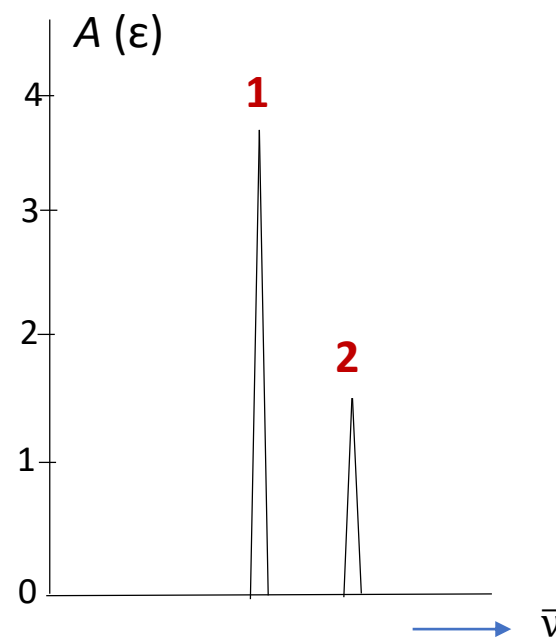
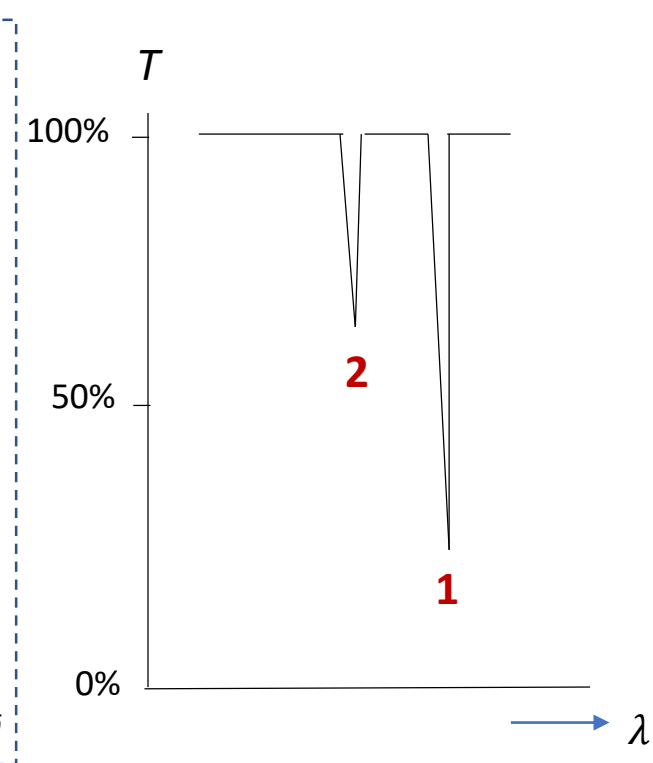
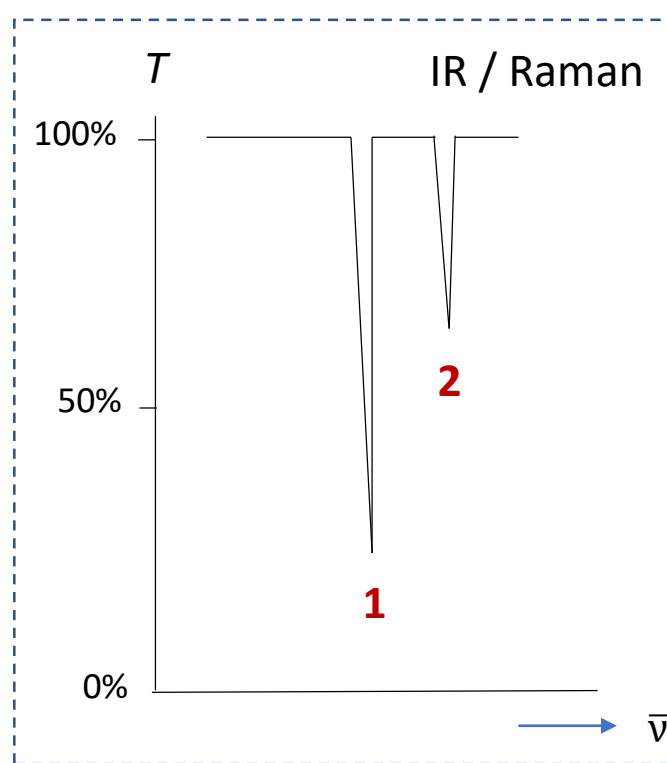
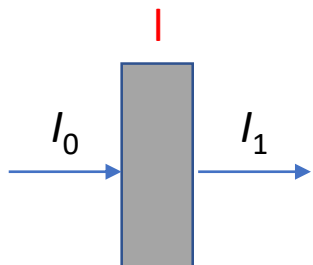


Transmitancja: $T = \frac{I_1}{I_0}$

Absorbancja: $A = -\log T = -\log \frac{I_1}{I_0} = \log \frac{I_0}{I_1}$

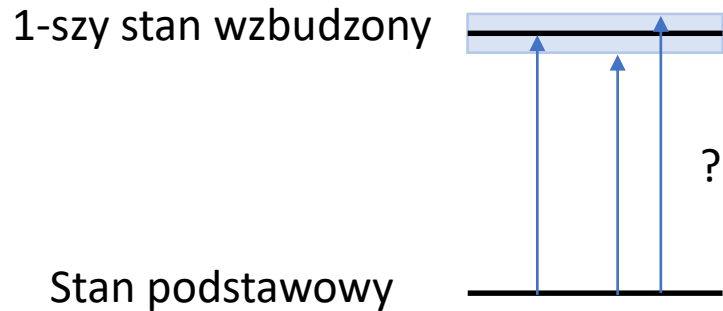
Prawo Lamberta-Beera

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) c l$$



Kształt linii spektralnej

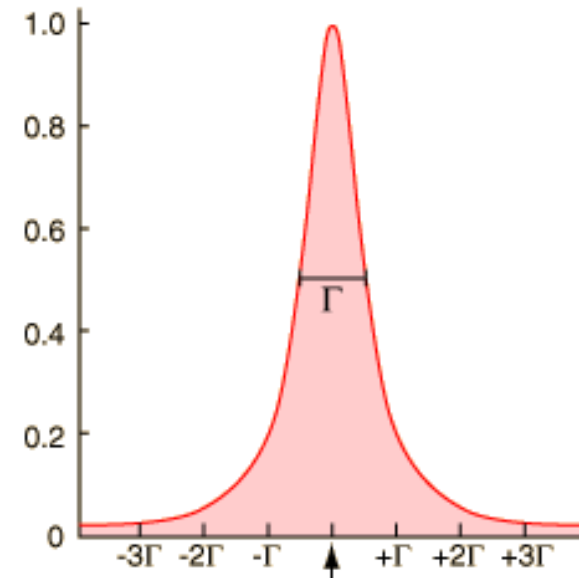
Absorpcja promieniowania



Przejście o najmniejszej energii, któremu odpowiada największa długość fali, to przejście między stanem podstawowym a pierwszym wzbudzonym

Zasada nieoznaczoności Heisenberga

$$\Delta E \Delta t > \frac{\hbar}{2}$$



Poszerzenie linii spektralnej wynika z:

- zasady nieoznaczoności Heisenberga
- efektu Dopplera (cząsteczki poruszają się bardzo szybko)
- przyczyn aparaturowych – np. nie jesteśmy w stanie wytworzyć idealnie monochromatycznej wiązki światła (jest to zwykle wiązka polichromatyczna o szerokości 0.01 nm)

Intensywność linii spektralnej

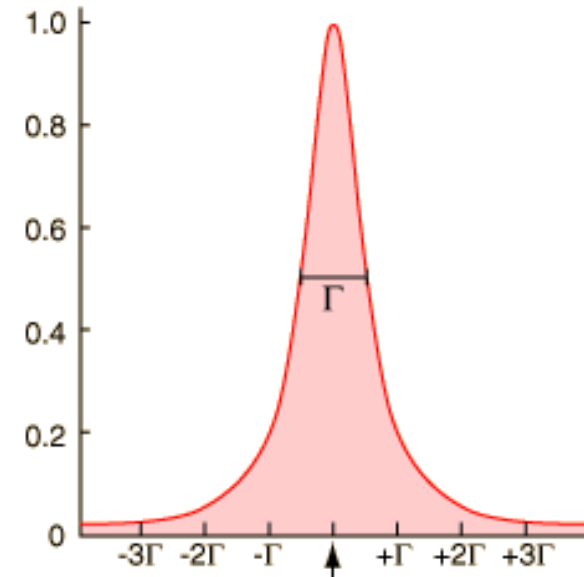
Moment przejścia

Natężenie integralne I_{int} linii spektralnej zależy od momentu przejścia M_{ij} pomiędzy poziomami i, j

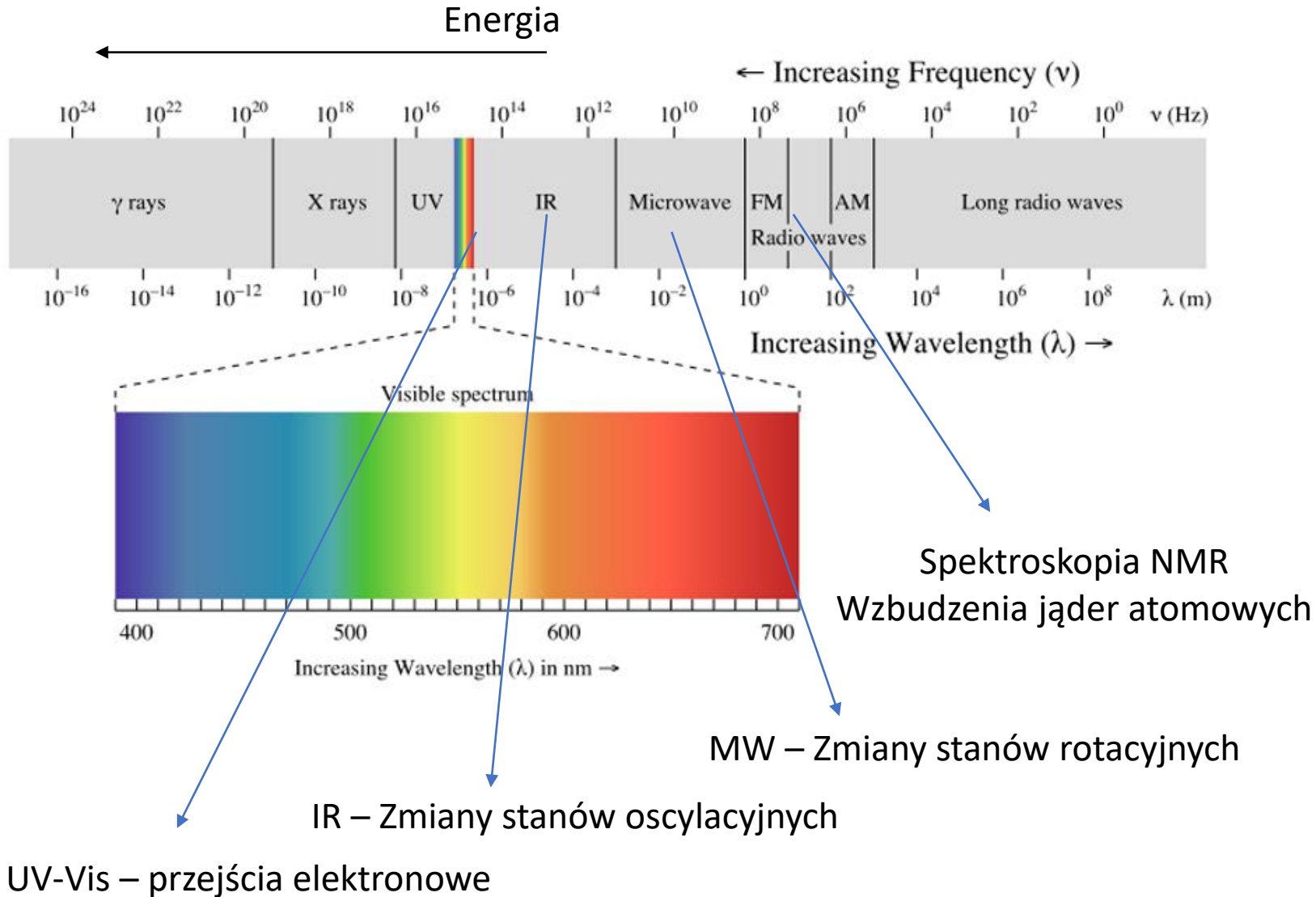
$$I_{\text{int}} = \int_0^{+\infty} I(\nu) d\nu$$

$$M_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{\mu} \varphi_j d\tau$$

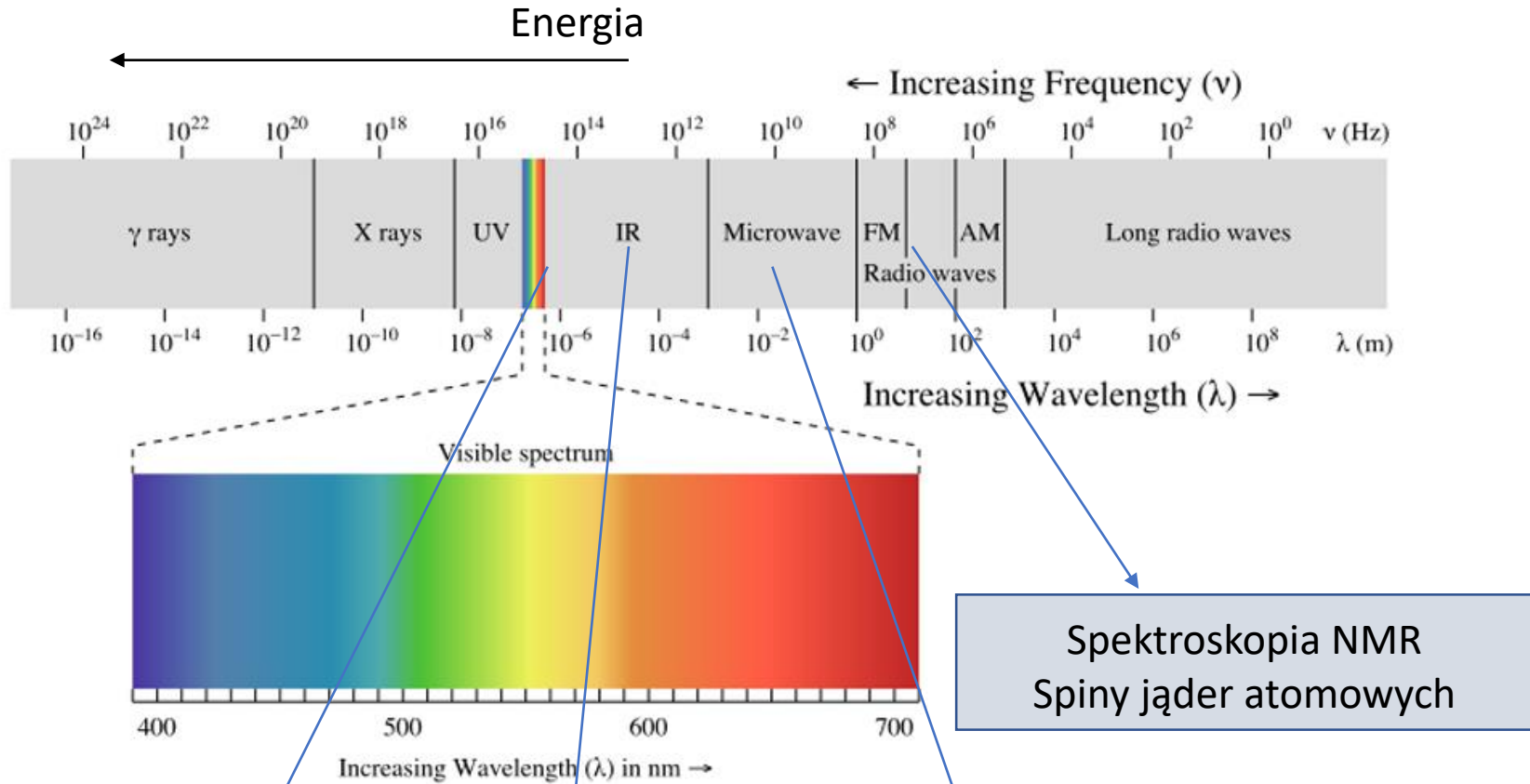
$\hat{\mu}$ - Operator charakterystyczny dla danego rodzaju spektroskopii,
np. operator **elektrycznego momentu dipolowego**



Widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego:



Widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego:

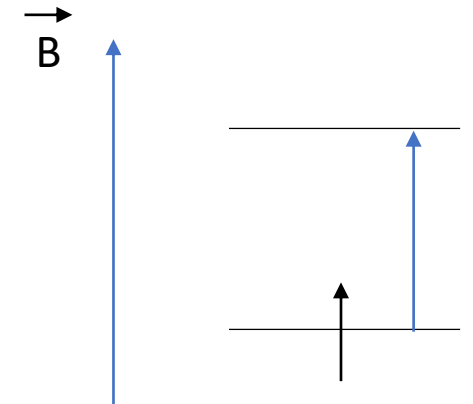


UV-Vis – przejścia elektronowe

IR – Zmiany stanów oscylacyjnych

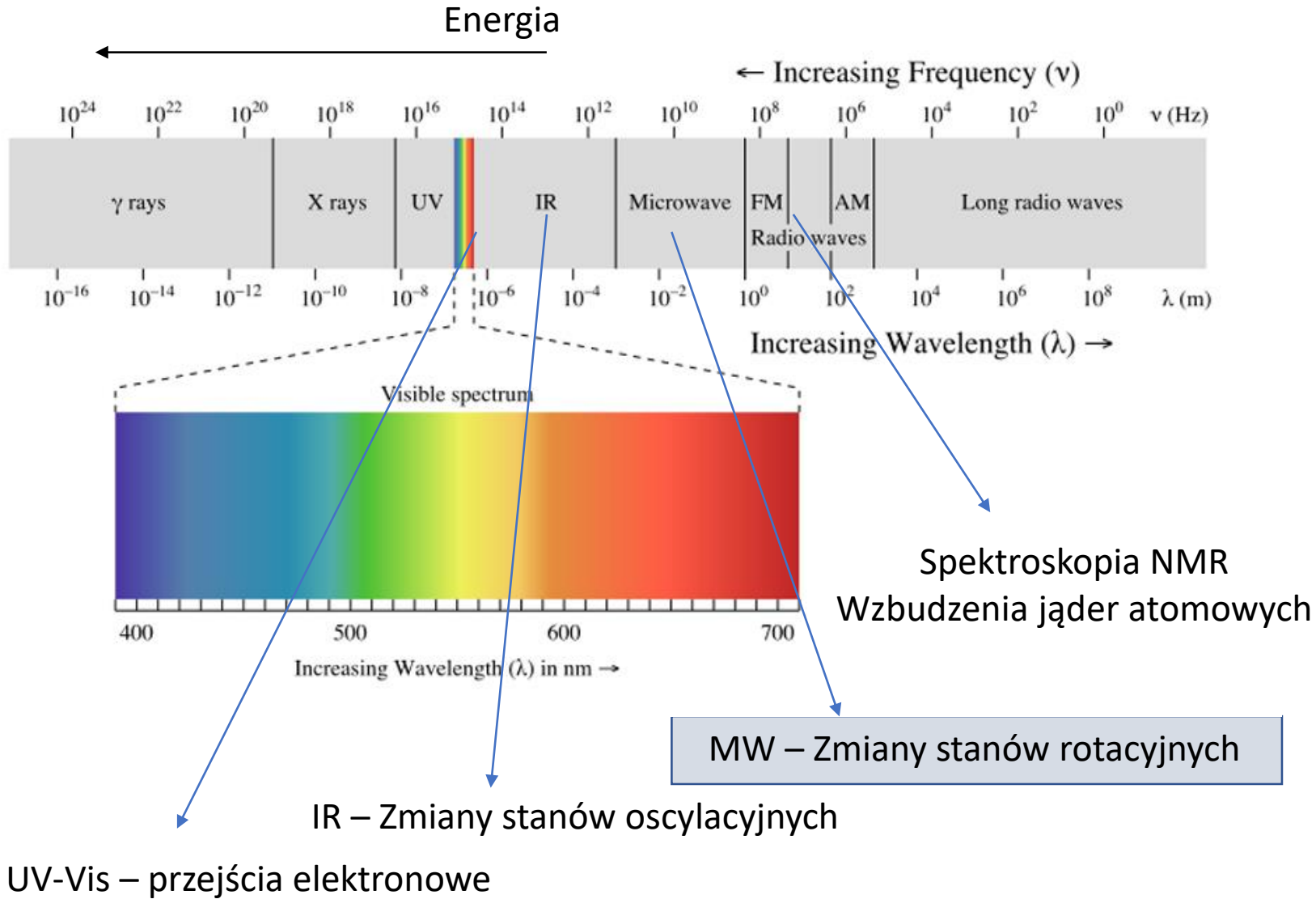
MW – Zmiany stanów rotacyjnych

Wzbudzenia stanów spinowych jąder atomowych w polu magnetycznym

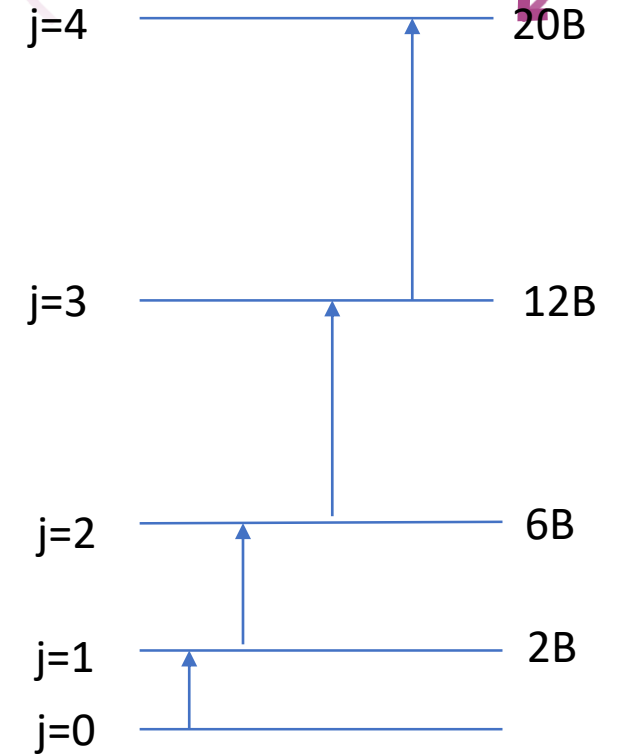
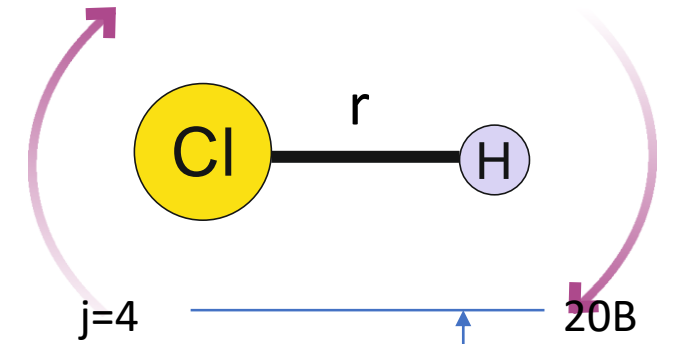


Spin jądra atomowego

Widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego:

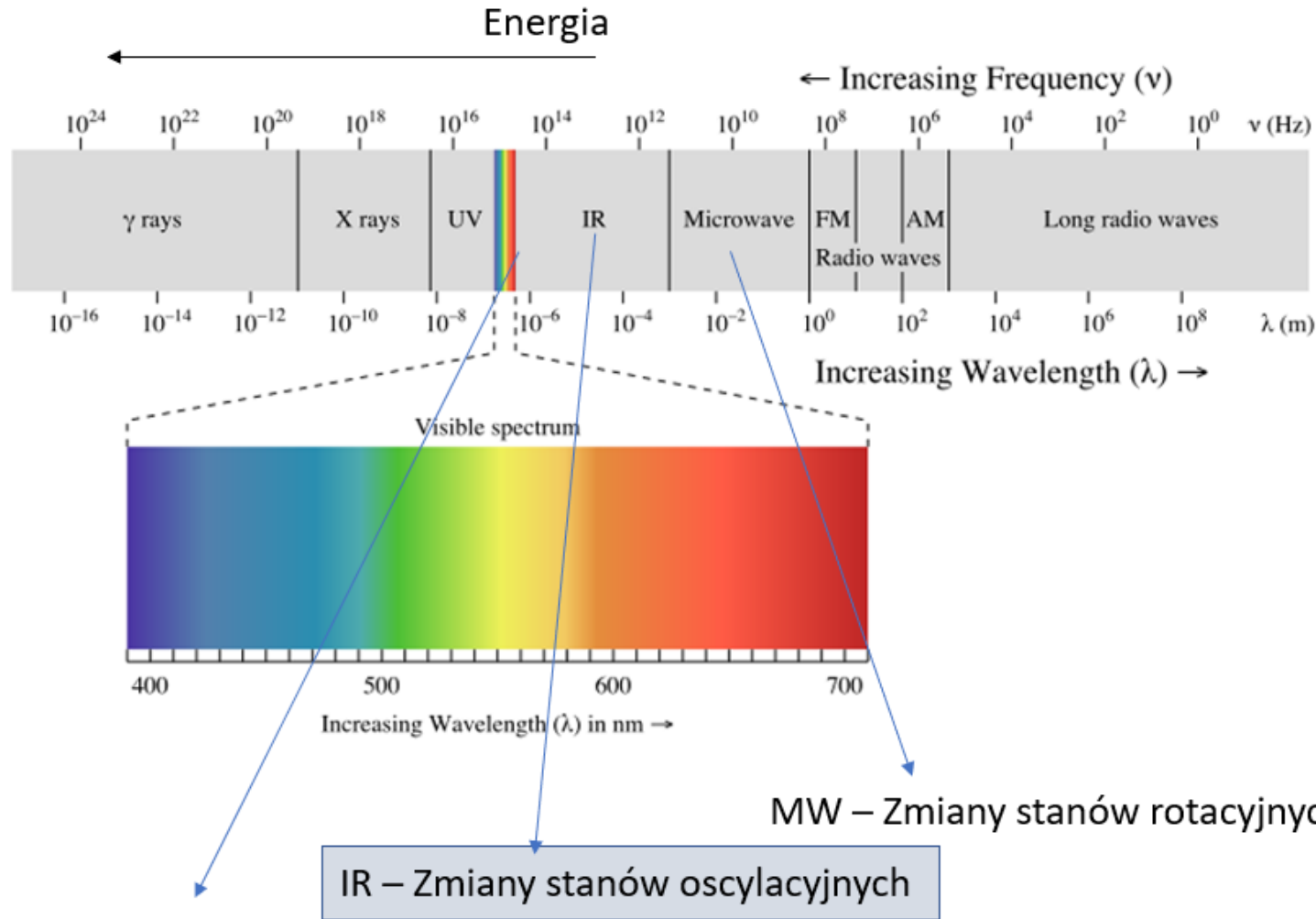


Rotacje molekuly (kwantowy rotator sztywny)

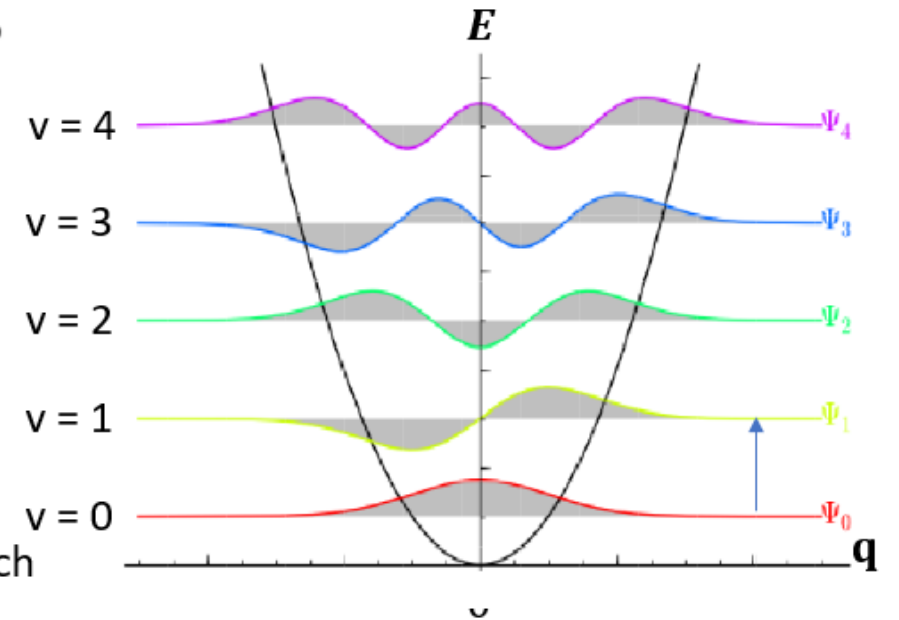
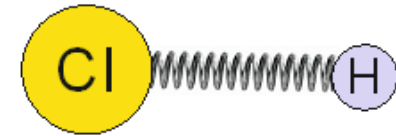


Każda molekula wykonuje rotacje (3 ruchy rotacyjne)
Energia rotacji jest skwantowana

Widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego:



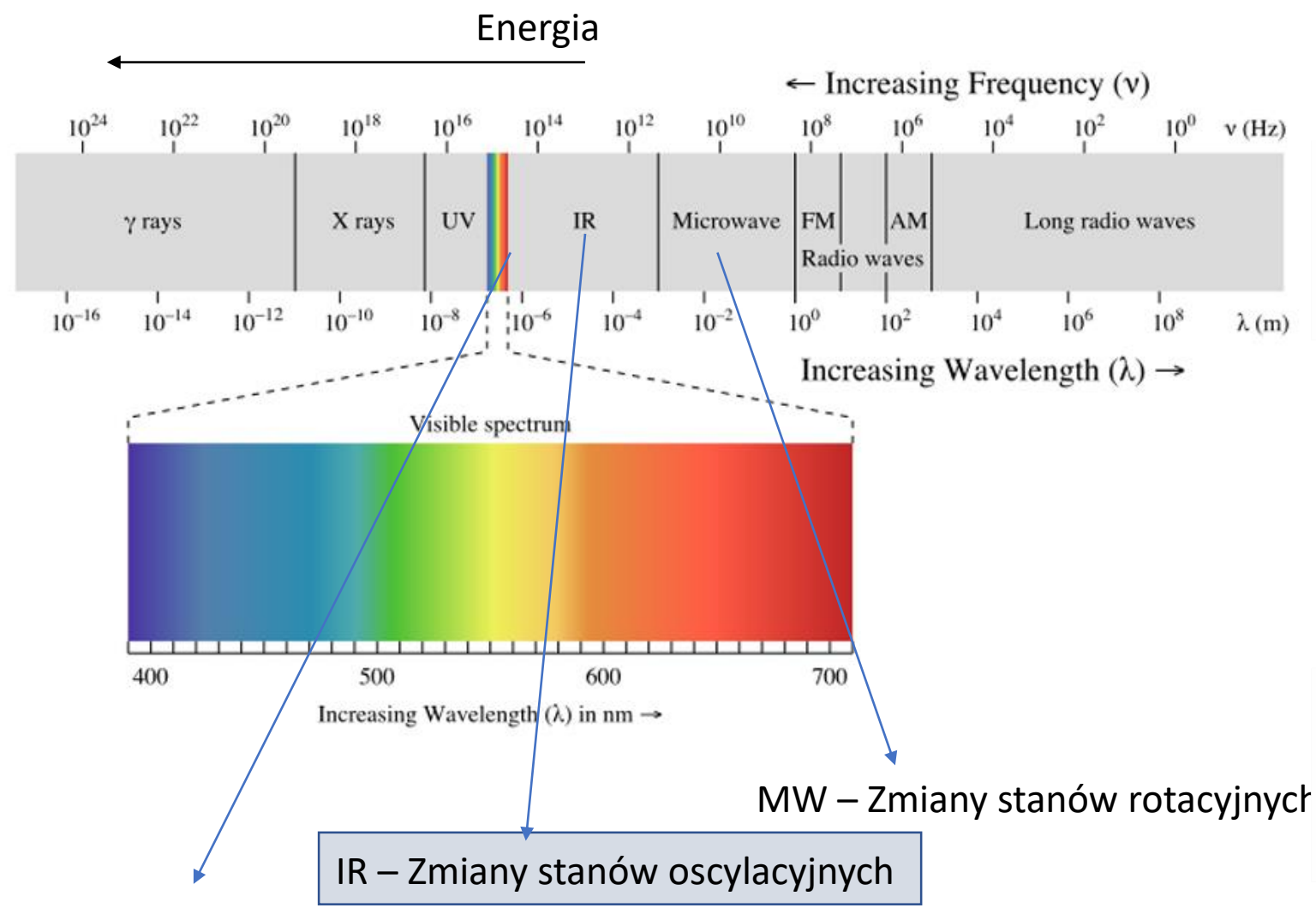
Oscylacje molekuly (oscylator harmoniczny)



Każda molekula drga – energia drgań jest skwantowana

UV-Vis – przejścia elektronowe

Widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego:

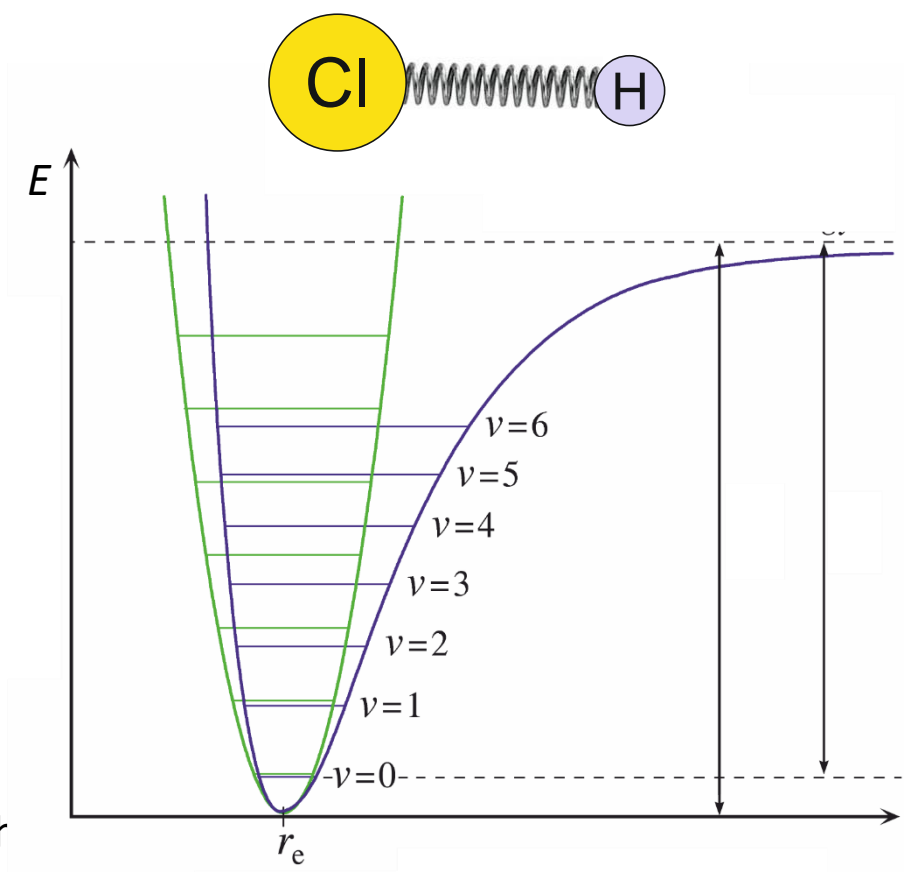


UV-Vis – przejścia elektronowe

IR – Zmiany stanów oscylacyjnych

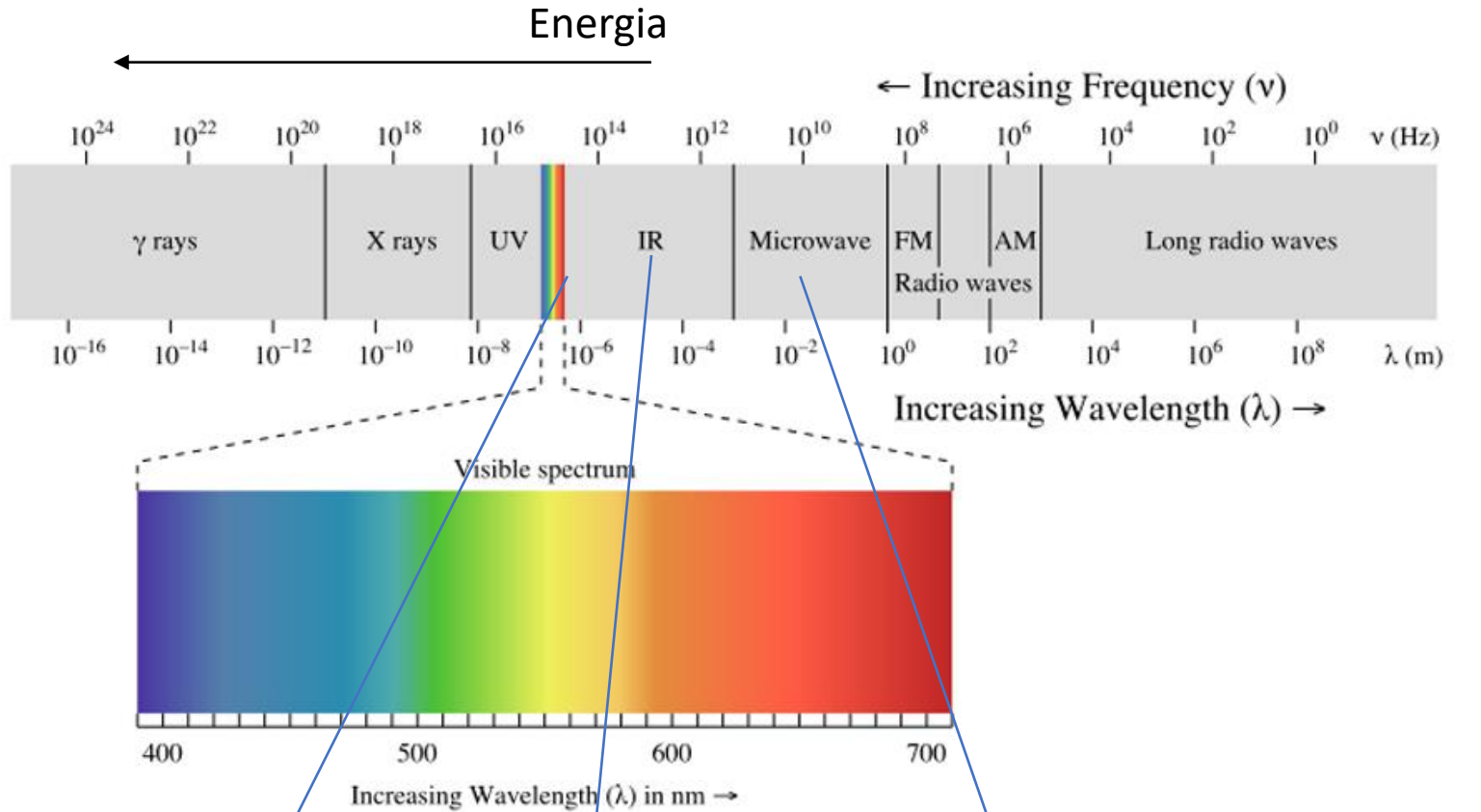
MW – Zmiany stanów rotacyjnych

Oscylacje molekuly (oscylator anharmoniczny)



Każda molekula drga – energia drgań jest skwantowana

Widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego:

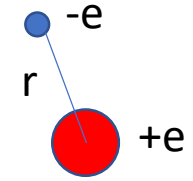


MW – Zmiany stanów rotacyjnych

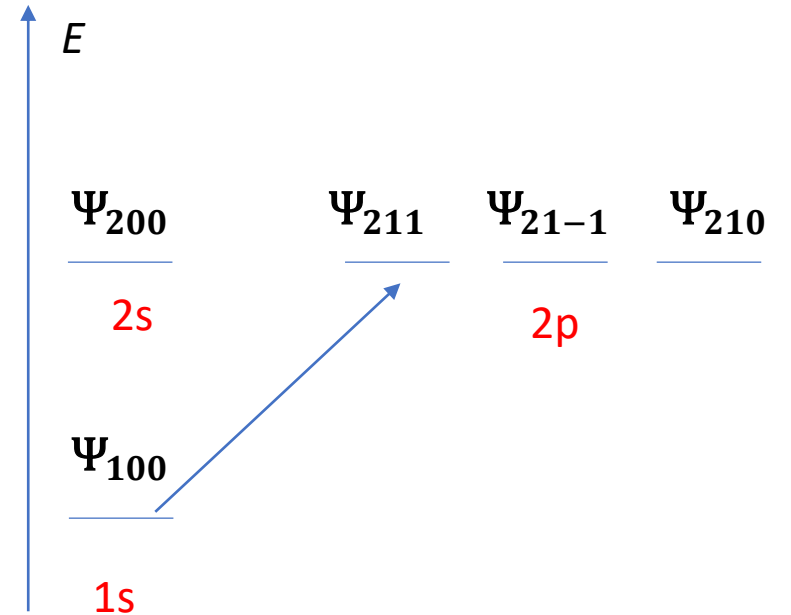
IR – Zmiany stanów oscylacyjnych

UV-Vis – przejścia elektronowe

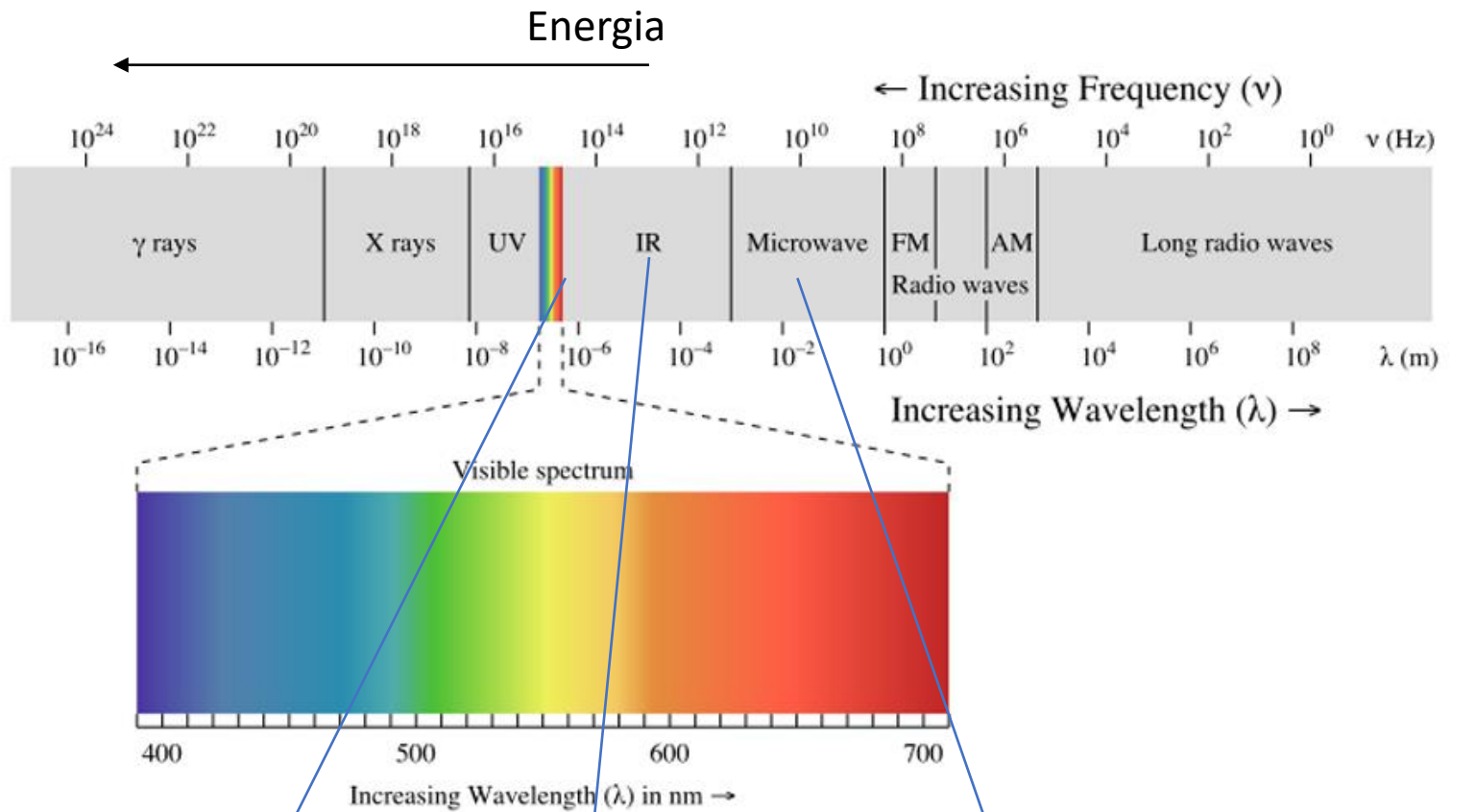
Atomy



Model atomu wodoru –
podstawa naszego wnioskowania
o przejściach elektronowych
w atomach



Widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego:



MW – Zmiany stanów rotacyjnych

IR – Zmiany stanów oscylacyjnych

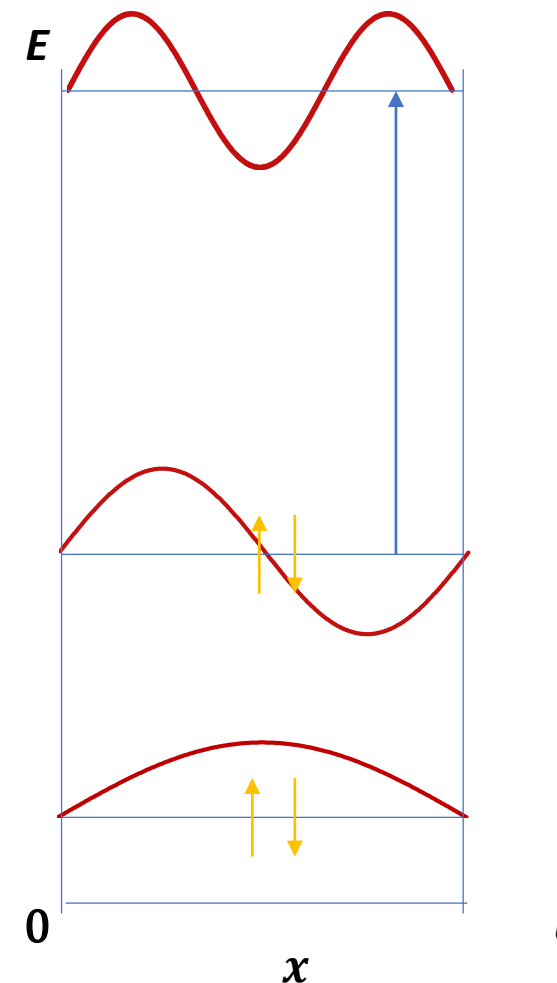
UV-Vis – przejścia elektronowe

Cząsteczki chemiczne

Model cząstki w pudle?

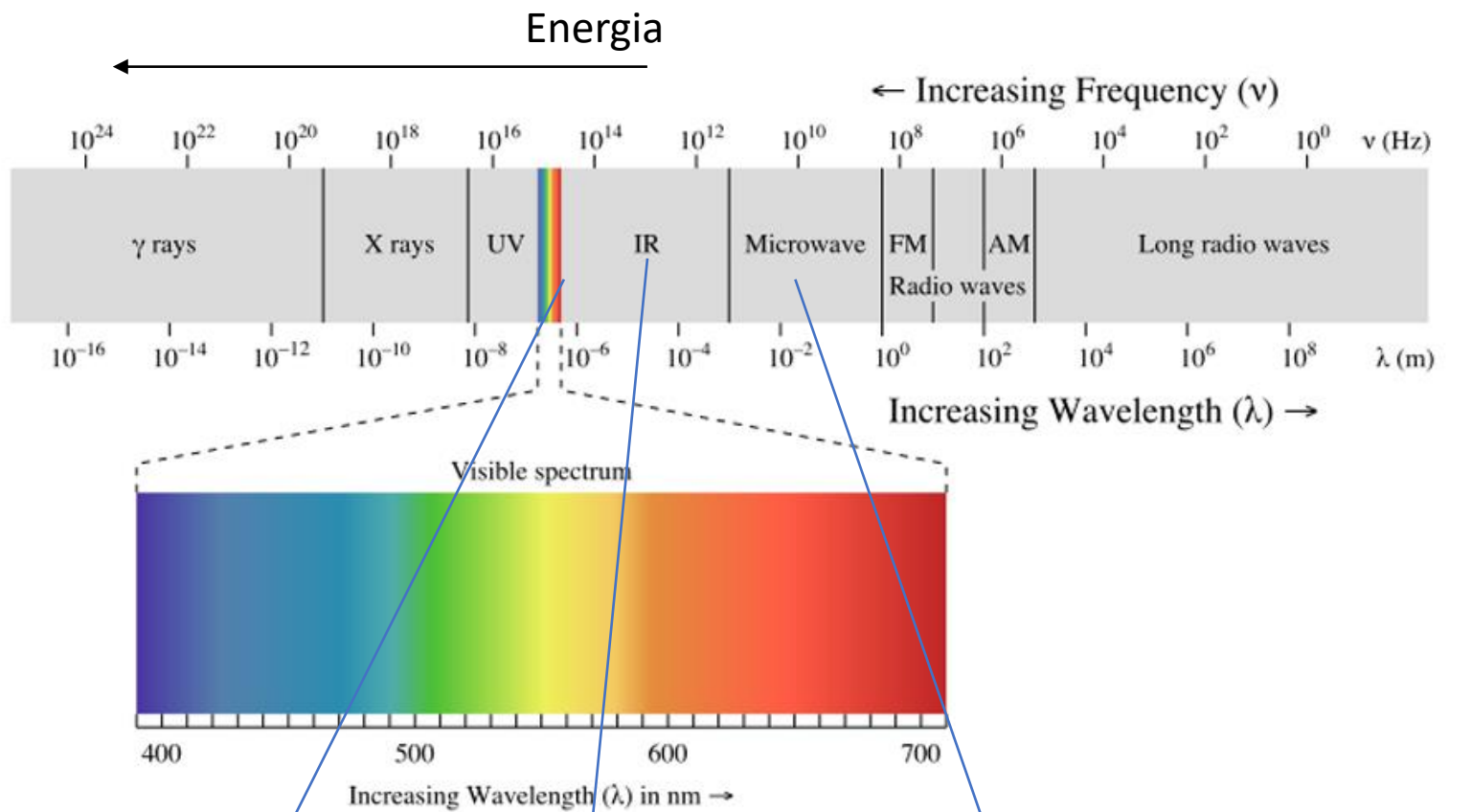
Metoda Hückla?

Tylko do opisu elektronów π



Poziomy elektronowe w cząsteczce

Widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego:



MW – Zmiany stanów rotacyjnych

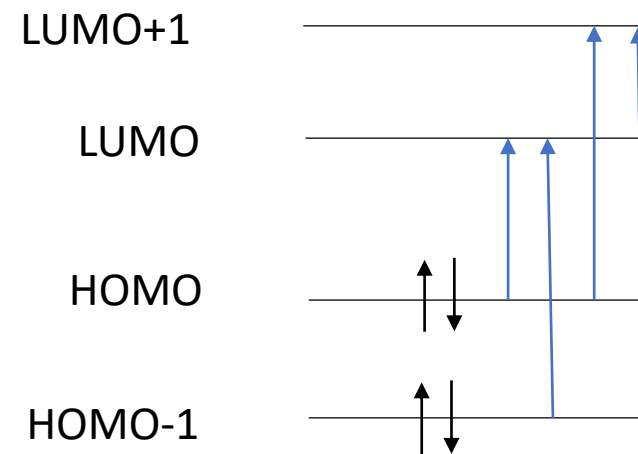
IR – Zmiany stanów oscylacyjnych

UV-Vis – przejścia elektronowe

Cząsteczki chemiczne

Lepiej uwzględniać wszystkie elektrony

To wymaga zastosowania metod chemii kwantowej np. metody Hartree-Focka



Funkcje falowe w cząsteczce odpowiadające poziomom energetycznym to orbitale molekularne