

MOLEKULSKA SPEKTROSKOPIJA

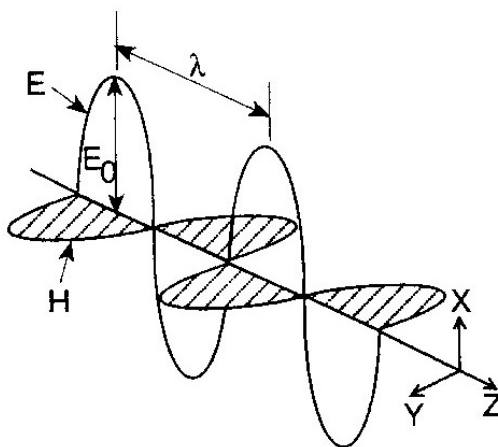
1. Elektromagnetsko zračenje

Molekulska spektroskopija proučava međudjelovanje elektromagnetskog zračenja i materije.

Elektromagnetski val je transverzalni val u kojem vektori električnog i magnetskog polja, \mathbf{E} i \mathbf{H} titraju okomito na smjer širenja vala. Ta dva vektora su i međusobno okomita te titraju u fazi istom frekvencijom. Njihovi iznosi u nekoj točki prostora z i u trenutku t dani su izrazima:

$$E = E_0 \sin 2\pi(vt - z/\lambda), \quad H = E/\mu c, \quad \lambda v = c$$

pri čemu je v frekvencija, λ valna duljina elektromagnetskog vala, a c brzina širenja vala (u vakuumu je to brzina svjetlosti).



Slika 1. Ravni elektromagnetski val koji putuje u smjeru osi z

Putujući kroz prostor elektromagnetski val prenosi energiju. Ukupna energija koja u jedinici vremena prođe kroz jediničnu površinu okomitu na smjer širenja vala dana je Poyntingovim vektorom \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}.$$

Elektromagnetsko zračenje prilikom interakcije sa materijom pokazuje svoja čestična svojstva. Česticu elektromagnetskog zračenja nazivamo fotonom.

Foton je čestica bez mase koja posjeduje energiju E i količinu gibanja p :

$$E = h\nu, \quad p = h/\lambda, \quad h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}.$$

1.1 Elektromagnetski spektar

Elektromagnetski valovi pokrivaju ogromno područje frekvencija od radiovalnog područja frekvencija oko 100 Hz do visokoenergetskog γ zračenja čije su frekvencije reda veličine 10^{23} Hz. Iako za sve te valove vrijede isti zakoni širenja, oni dolaze iz različitih izvora i različito djeluju na materiju.

Radiovalovi su valovi valnih duljina od nekoliko kilometara do desetak centimetara. Njihovi izvori su elektronski uređaji poput titrajnih krugova, a najčešće ih emitiraju radio i TV odašiljači.

Mikrovalovi su valovi valnih duljina od desetak centimetara do 1 milimetra.

Mogu biti generirani oscilacijama elektrona u uređajima koji se zovu klisroni. U

mikrovalnim pećnicama koristi se zračenje frekvencije 2450 MHz ($\lambda = 12,2$ cm). Primjenjuju se u radarskoj tehnici i u komunikacijskim sistemima.

Infracrveni spektar obuhvaća valove valne duljine od 10^{-3} m do $7,8 \times 10^{-7}$ m. Te valove emitiraju molekule i užarena tijela. Oni imaju mnogostruku primjenu u industriji, medicini, tehnici, astronomiji i istraživanjima molekularne strukture.

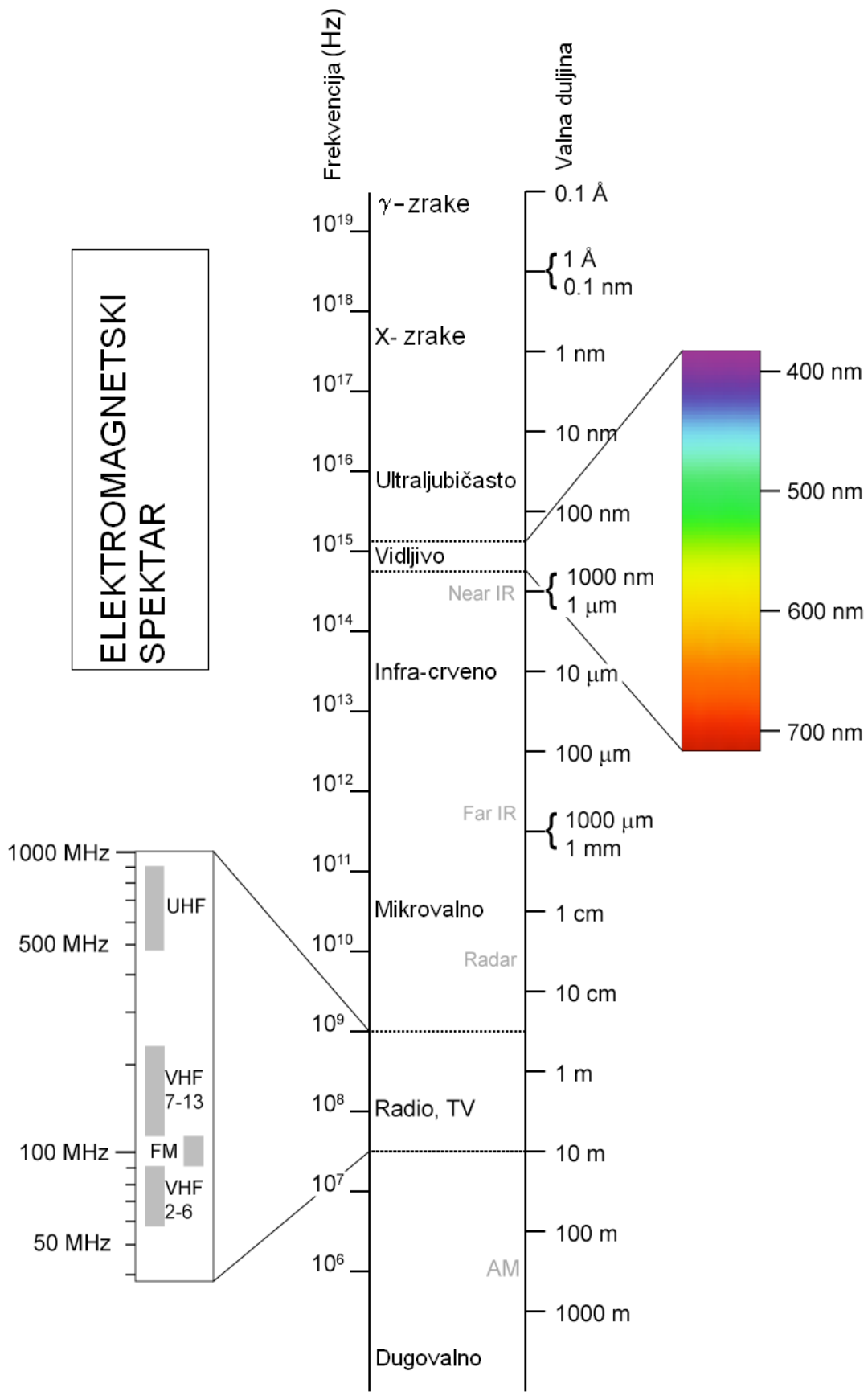
Vidljivi dio spektra obuhvaća usko područje valnih duljina između 780 nm i 380 nm na koje je osjetljiva mrežnica ljudskog oka.

Ultraljubičastom zračenju pripadaju valovi valnih duljina od $3,8 \times 10^{-7}$ m do 6×10^{-10} m. Zrače ih atomi i molekule prilikom promjena stanja vanjskih elektrona. To zračenje uzrokuje ionizaciju i disocijaciju molekula pa može biti štetno za žive organizme.

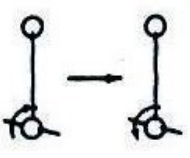
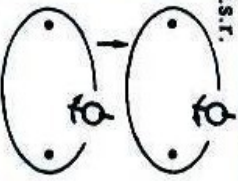






X-zračenje pokriva područje valnih duljina od 10^{-9} m do 6×10^{-12} m a nastaje pri promjenama stanja unutrašnjih elektrona u atomima. Visoka energija tog zračenja može izazvati znatna oštećenja na živim organizmima. Koristi se u medicini u dijagnostici i u liječenju tumora.

γ – **zračenje** predstavljaju zrake valne duljine od 10^{-10} m do 10^{-14} m koje nastaju pri promjeni stanja atomske jezgre. Emitiraju ga radioaktivne tvari, a visoka energija tog zračenja izaziva teška oštećenja na živim organizmima. γ zrake još manjih valnih duljina i većih energija susreću se u kozmičkom zračenju koje dolazi iz svemira.

ELEKTROMAGNETSKI SPEKTAR



PODRUČJA ELEKTROMAGNETSKOG SPEKTRA

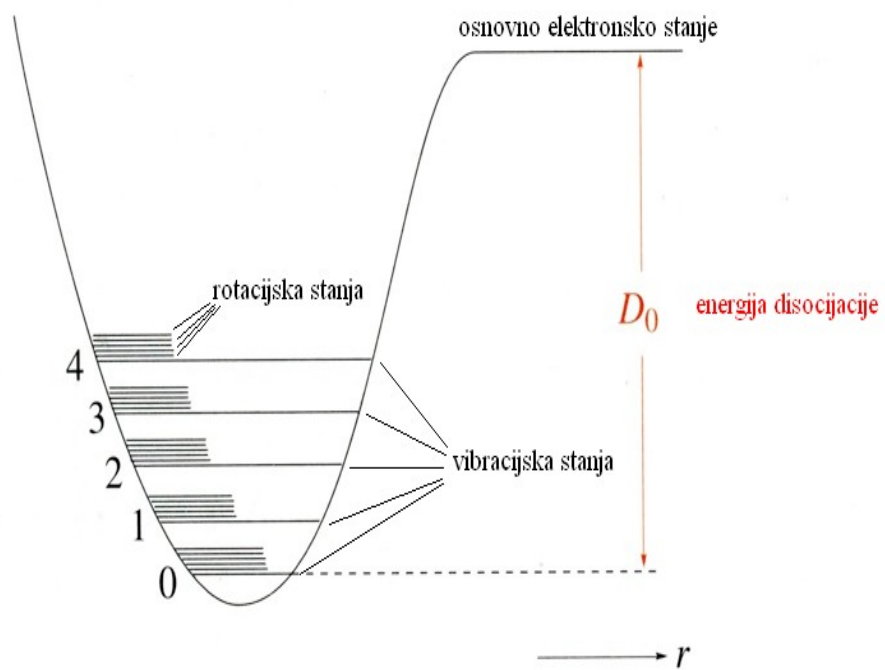
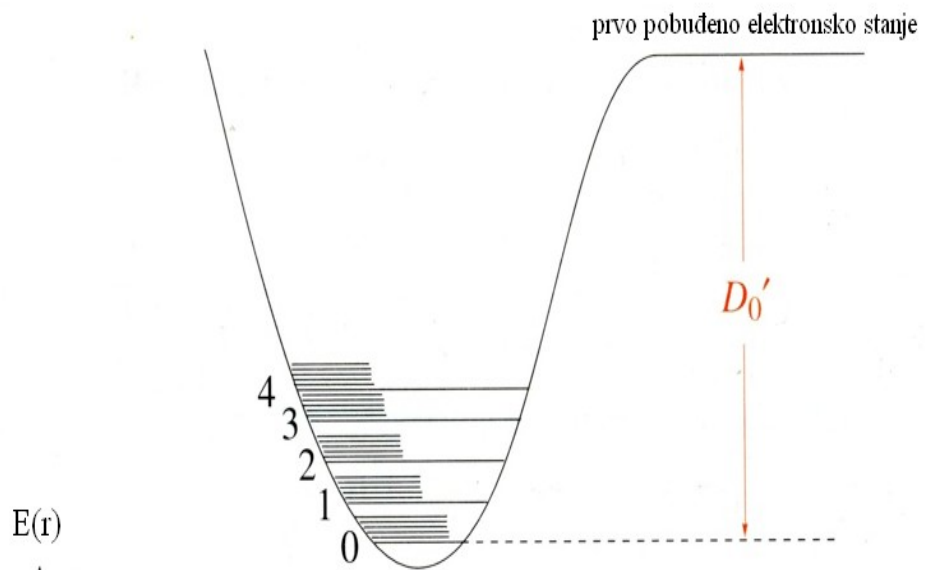
Radiovalno		Mikrovalno		Infracrveno		Vidljivo i infracrveno		X-zrake		γ-zrake	
Proujena spina		Rotacije molekula		Vibracije atoma i molekula		Proujena elektronske raspodjele		Proujena nuklearne konfiguracije			
N.m.f.		E.s.r.			 or 						
10^{-2}		10^{-2}		100		10^4	cm^{-1}	10^6	Valni broj	10^8	
10 m	100 cm	10 m	1 cm	100 μm	1 μm	10 nm	Valna dužina	100 pm			
3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	Hz	3×10^{16}	Frekvencija	3×10^{18}			
10^{-3}	10^{-1}	10	10^2	10^5	joules/mole	10^7	Energija	10^9			

2. Energetska stanja molekula

Analitičko rješenje Schrödingerove jednačbe nije moguće ni za najmanje molekule. Stoga se uvode različite aproksimacije. Jedna od osnovnih aproksimacija je **Born-Oppenheimerova aproksimacija**. Ona se bazira na velikoj razlici u masama između elektrona i jezgara u molekuli ($m_p/m_e = 1836$). Pretpostavlja se da elektroni trenutno slijede gibanje jezgara unutar molekule. Tako umjesto da rješavamo Schrödingerovu jednačbu za niz pokretnih elektrona i jezgri, jezgre smatramo zamrznutima u određenom položaju, a jednačbu tada rješavamo za elektrone koji se gibaju u potencijalu definiranom upravo tim rasporedom jezgara. Schrödingerova jednačba može se tada rješavati za različite rasporede jezgara (molekulske konformacije). To nam omogućava da konstruiramo krivulju molekulske potencijalne energije u ovisnosti o njoj konformaciji (npr. o duljini veze kod dvoatomnih molekula). Ravnotežna konformacija molekule odgovara minimumu na krivulji potencijalne energije.

Zbog velike razlike u vibracijskoj i rotacijskoj energiji molekule (molekula će stotinjak puta zavibrirati za vrijeme jedne rotacije), mogu se razdvojiti i te dvije vrste gibanja tako da ukupnu molekulsku energiju možemo napisati kao:

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$



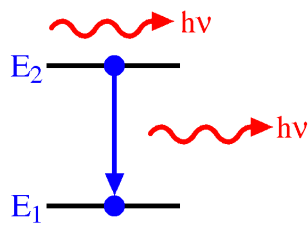
3. Interakcija elektromagnetskog zračenja i molekula

Razmotrimo dva energetska stanja molekule, E_i i E_j . Molekula može prelaziti iz jednog energetskog stanja u drugo emitirajući ili apsorbirajući foton energije $h\nu$ samo ukoliko je

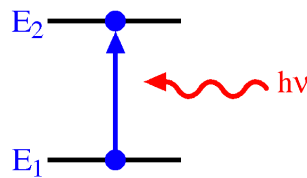
$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu.$$

Mjereći frekvencije emitiranih ili apsorbiranih fotona, možemo istraživati energetske nivoe molekula. To je ujedno i bit molekulskih spektroskopija.

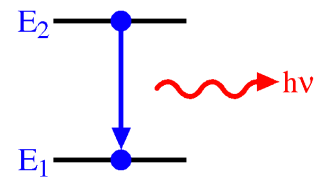
Postoje tri tipa interakcija između zračenja i materije: stimulirana absorpcija, stimulirana emisija i spontana emisija.



Stimulirana emisija



Stimulirana absorpcija



Spontana emisija