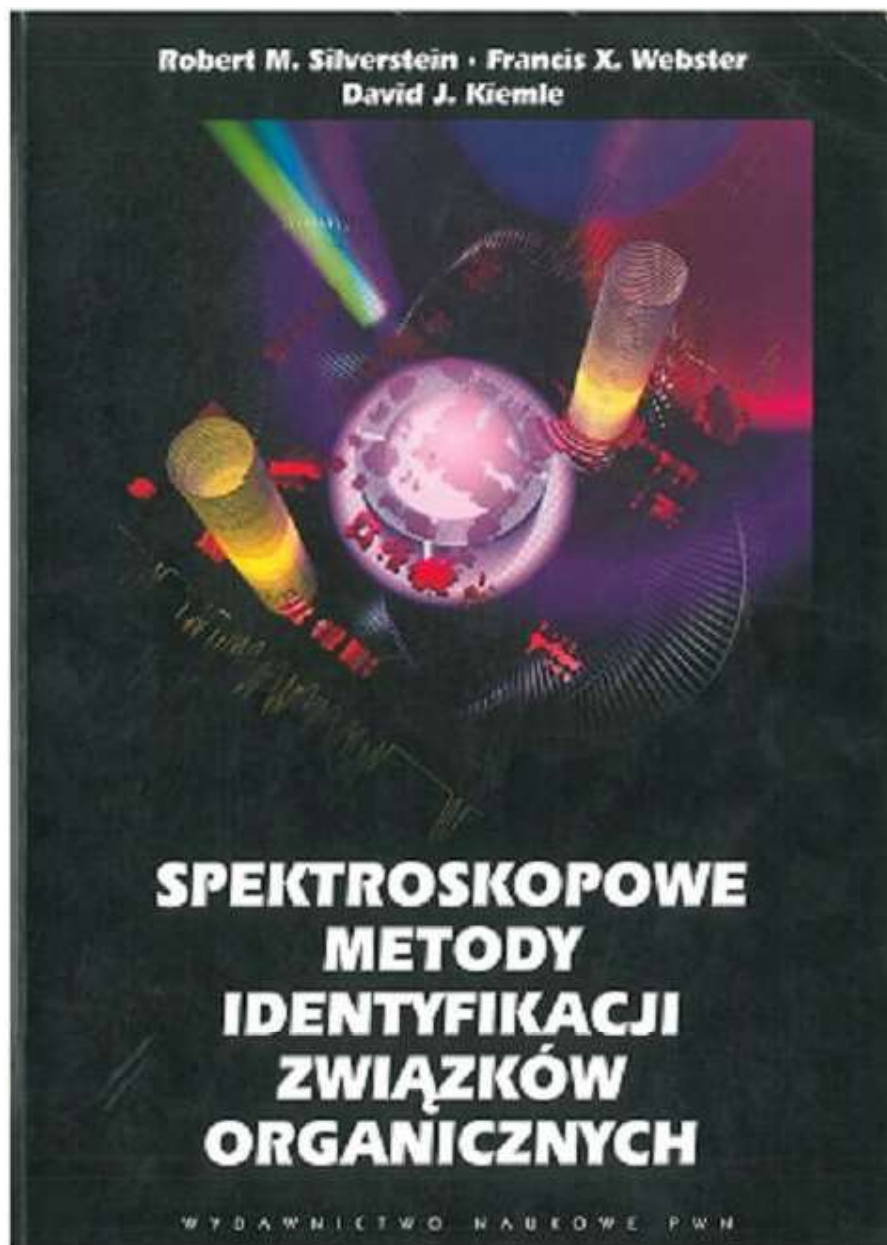
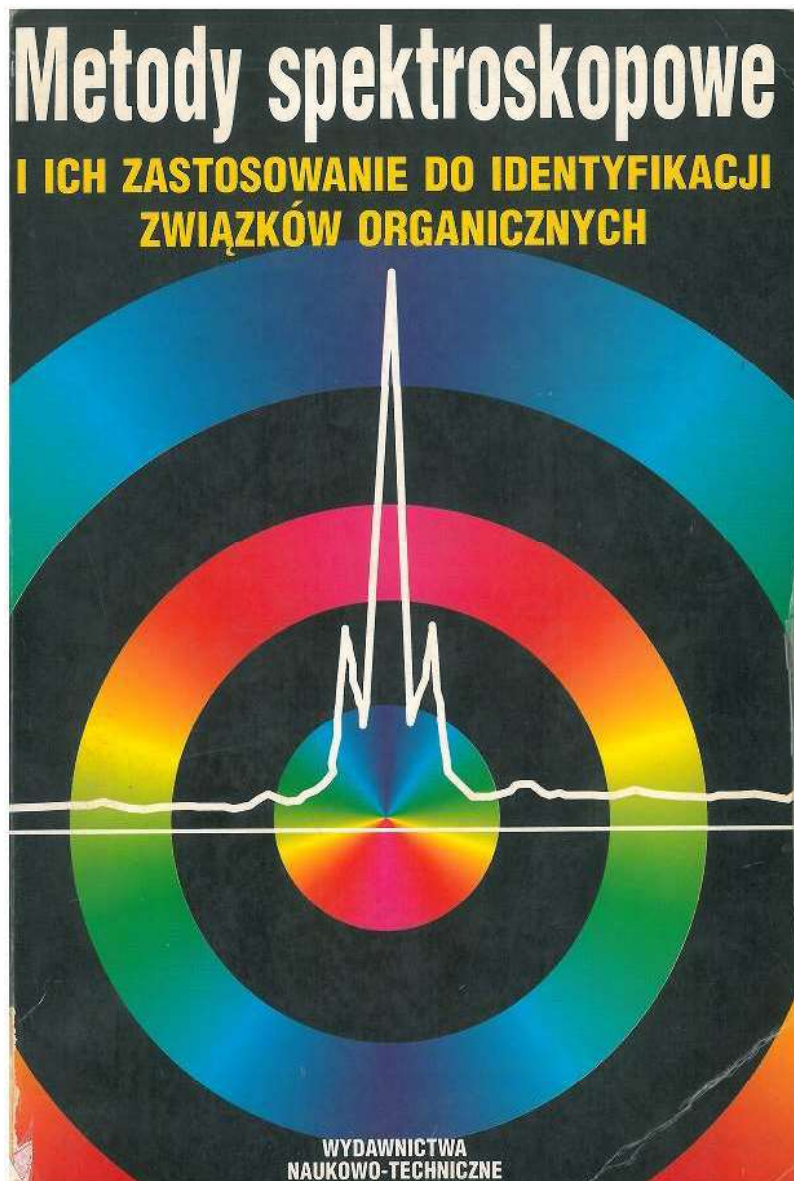


Podręczniki podstawowe:

R. M. Silverstein, F. X. Webster, D.J. Kiemle

SPEKTROSKOPOWE METODY
IDENTYFIKACJI ZWIĄZKÓW
ORGANICZNYCH





Podręczniki podstawowe:

Praca zbiorowa pod redakcją W.
Zielińskiego i A. Rajcy

METODY SPEKTROSKOPOWE I ICH
ZASTOSOWANIE DO IDENTYFIKACJI
ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH



Podręczniki uzupełniające:

1. H. Gunter SPEKTROSKOPIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU
 JĄDROWEGO
2. Z. Kęcki PODSTAWY SPEKTROSKOPII MOLEKULARNEJ
3. R. A. W. Johnstone, M. E. Rose SPEKTROMETRIA MAS

SPEKTROSKOPIA

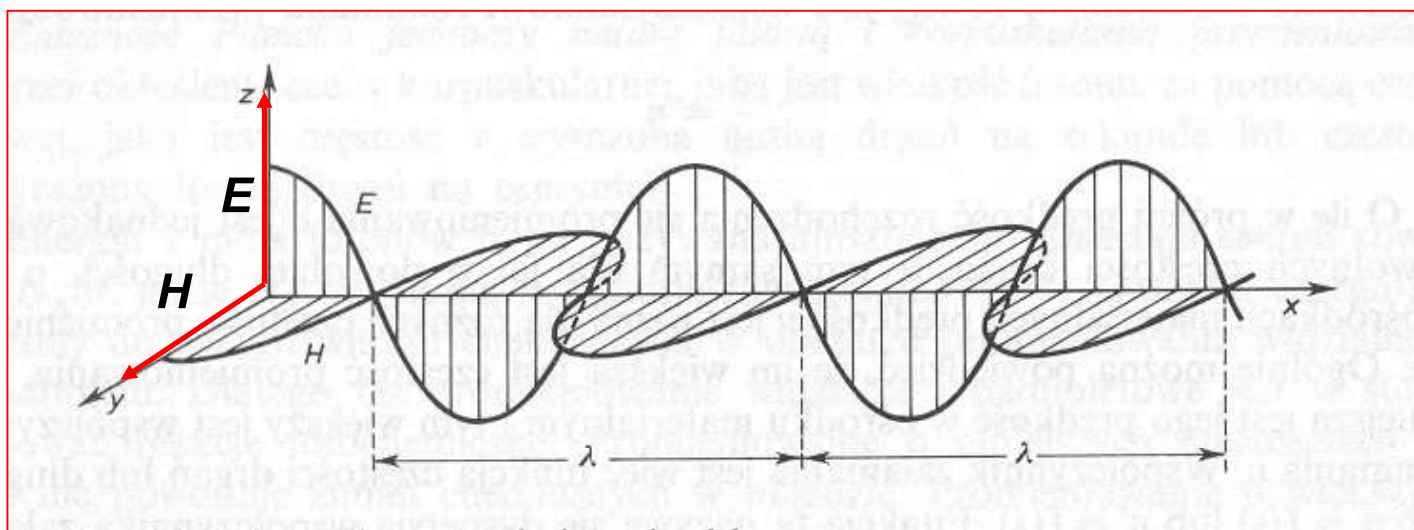
zajmuje się oddziaływaniem między promieniowaniem elektromagnetycznym a materią, która jest zbiorem cząstek o masie spoczynkowej różnej od zera. Oddziaływanie to polega na:

- ❖ pochłanianiu części energii przez materię – **ADSORPCJA**
- ❖ oddawaniu przez materię części energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego – **EMISJA**
- ❖ rozproszeniu energii przez materię

Natura promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowanie elektromagnetyczne – jest to drganie pola elektrycznego, któremu towarzyszy drganie pola magnetycznego

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$



$$E = E_0 \cos x$$

$$H = H_0 \cos x$$

gdzie: E_0 , H_0 amplitudy odpowiednich składowych

Długość fali promieniowania λ – jest odcinkiem drogi promieniowania, na którym mieści się jeden okres drgania pola, czyli jedno drganie.

$$\nu = c/\lambda \quad [s^{-1} = Hz]$$

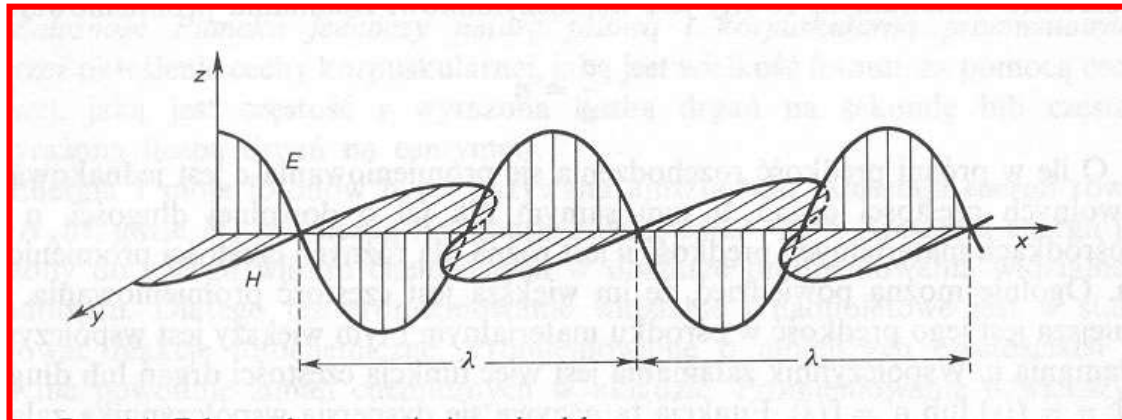
Częstość drgania ν – liczba drgań przypadająca na 1 s

czyli promieniowanie w próżni w czasie 1 s przebywa drogę o długości 3×10^8 m, a jego długość wynosi λ

Liczba falowa $\bar{\nu}$ - liczba drgań pola na 1 cm drogi promieniowania [cm^{-1}]

Czyli liczba drgań na 1s wynosi λ , a promieniowanie przebędzie w ciągu 1s drogę c cm

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$





jeżeli

$$c = \lambda \nu$$

- liczba drgań na 1s $\Rightarrow \lambda$
- promieniowanie przebędzie w ciągu 1s drogę c cm

to

liczba falowa $\bar{\nu}$

$$\bar{\nu} = \nu/c$$

ponieważ

$$\nu = c/\lambda \quad \Rightarrow \quad \nu/c = 1/\lambda$$

to

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}]$$



W ośrodku materialnym

$$c > u$$

$$c = \lambda \nu \quad \Rightarrow \quad u = \lambda' \nu$$

ponieważ ν nie zależy od środowiska $\lambda' < \lambda$

Współczynnik załamania promieniowania n – stosunek prędkości rozchodzenia się promieniowania w próżni do prędkości rozchodzenia się promieniowania w ośrodku materialnym.

$$n = \frac{c}{u}$$

gdzie:

u – szybkość rozchodzenia się promieniowania w ośrodku materialnym

c – szybkość rozchodzenia się promieniowania w próżni

$v \uparrow$

to

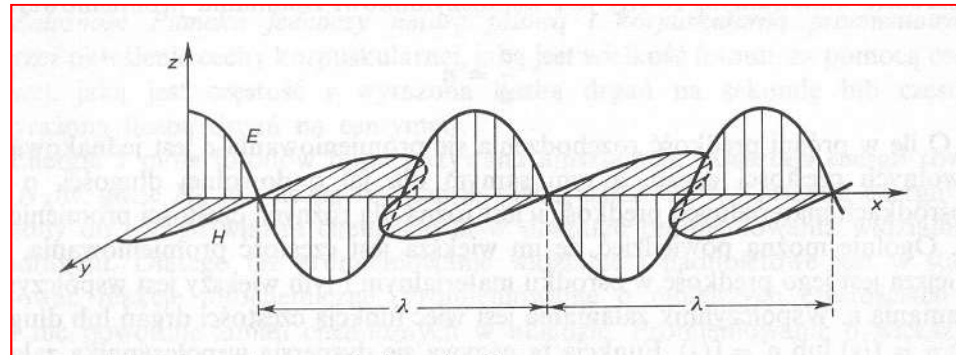
$u \downarrow$ oraz $n \uparrow$

dyspersja współczynnika załamania

$$n = f(\nu) \quad \text{lub} \quad n = f(\lambda)$$

Cechy jakościowe promieniowania:

- długość fali λ
- częstość drgań na sekundę ν
- liczba falowa, czyli częstość drgań na cm $\bar{\nu}$



Promieniowanie można podzielić na:

- **polichromatyczne** – występują fale o różnej długości, czyli o różnych częstościach
- **monochromatyczne** – fale o jednej długości



Charakter korpuskularny promieniowania

Wiązka promieniowania jest zbiorem „porcji” energii czyli kwantów energii, biegnących w kierunku rozchodzenia się promieniowania

Wielkość pojedynczego kwantu energii promieniowania, tzw. **fotonu**, określa zależność Plancka:

$$E = h\nu$$

$$E = \overline{h} \nu c$$

gdzie: h – uniwersalna stała fizyczna, tzw. stała Plancka

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

energia 1 mola fotonów = 1 einstein

| | | | | | | | | | |
|---|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| ν [Hz] | $3 \cdot 10^{10}$ | $3 \cdot 10^{11}$ | $3 \cdot 10^{12}$ | $3 \cdot 10^{13}$ | $3 \cdot 10^{14}$ | $3 \cdot 10^{15}$ | $3 \cdot 10^{16}$ | $3 \cdot 10^{17}$ | $3 \cdot 10^{18}$ |
| $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] | 1 | 10 | 10^2 | 10^3 | 10^4 | 10^5 | 10^6 | 10^7 | 10^8 |
| λ [cm] | 1 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-8} |
| fale radiowe | mikrofale | | podczerwień | | | prom. widz. | nadfiolet | prom. rentgenowskie | prom. gamma |
| ϵ [$\text{J} \cdot \text{foton}^{-1}$] | $2 \cdot 10^{-23}$ | $2 \cdot 10^{-22}$ | $2 \cdot 10^{-21}$ | $2 \cdot 10^{-20}$ | $2 \cdot 10^{-19}$ | $2 \cdot 10^{-18}$ | $2 \cdot 10^{-17}$ | $2 \cdot 10^{-16}$ | $2 \cdot 10^{-15}$ |
| ajnsztajn [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | 1,2 | 12 | 120 | $1,2 \cdot 10^3$ | $1,2 \cdot 10^4$ | $1,2 \cdot 10^5$ | $1,2 \cdot 10^6$ |

Cechy ilościowe promieniowania:

intensywność promieniowania I – energia przechodząca w ciągu 1s przez 1 cm^2 powierzchni prostopadłej do kierunku biegu promieniowania (dla promieniowania monochromatycznego intensywność promieniowania może być rozumiana jako liczba fotonów przechodzących w ciągu 1s przez 1 cm^2 powierzchni)

gęstość promieniowania ρ - energia (proporcjonalna do niej liczba fotonów monochromatycznych) zawarta w 1 cm^3 napromieniowanego układu

$$I = \rho \times c$$

Zadania aparatury spektroskopowej:

- ❖ przeprowadzić analizę jakościową promieniowania (określić ν , $\bar{\nu}$ oraz λ)
- ❖ przeprowadzić analizę ilościową promieniowania po oddziaływaniu z molekułami – stwierdzone zmiany w promieniowaniu są wiernym odbiciem cech molekuł

Energia cząsteczek

translacyjna – energia związana z przemieszczaniem się całych cząsteczek w przestrzeni

faza gazowa i ciekła – ruch bezwładny i nieuporządkowany; cząsteczki zderzają się wzajemnie i przekazują sobie energię kinetyczną

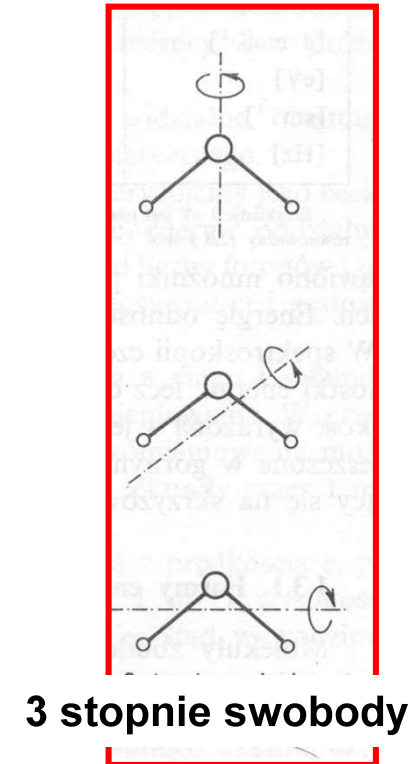
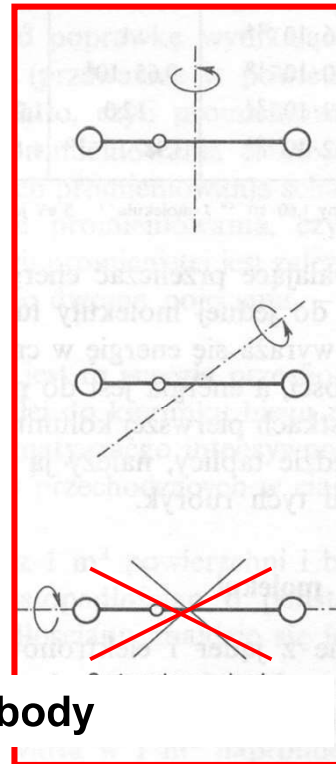
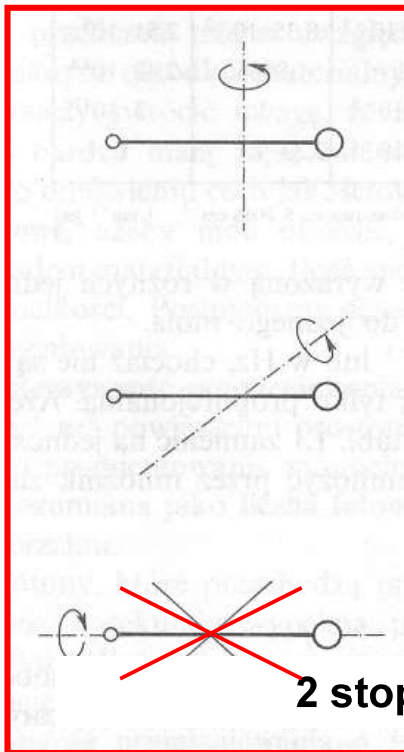
faza stała – drgania cząsteczek wokół ich położeń równowagi w sieci krystalicznej

jeden stopień swobody translacyjnej – $\frac{1}{2} kT$; dla całej cząsteczki – $\frac{3}{2} kT$

np. w temp. 25°C $6.2 \times 10^{-21} J$

$k = 1.38 \times 10^{-23} Jdeg^{-1}$ stała Boltzmannna

rotacyjna – wynika z wirowania cząsteczki wokół własnej osi



oscylacyjna – związana z osylacjami atomów cząsteczki wokół położenia równowagi

Stopnie swobody osylacji

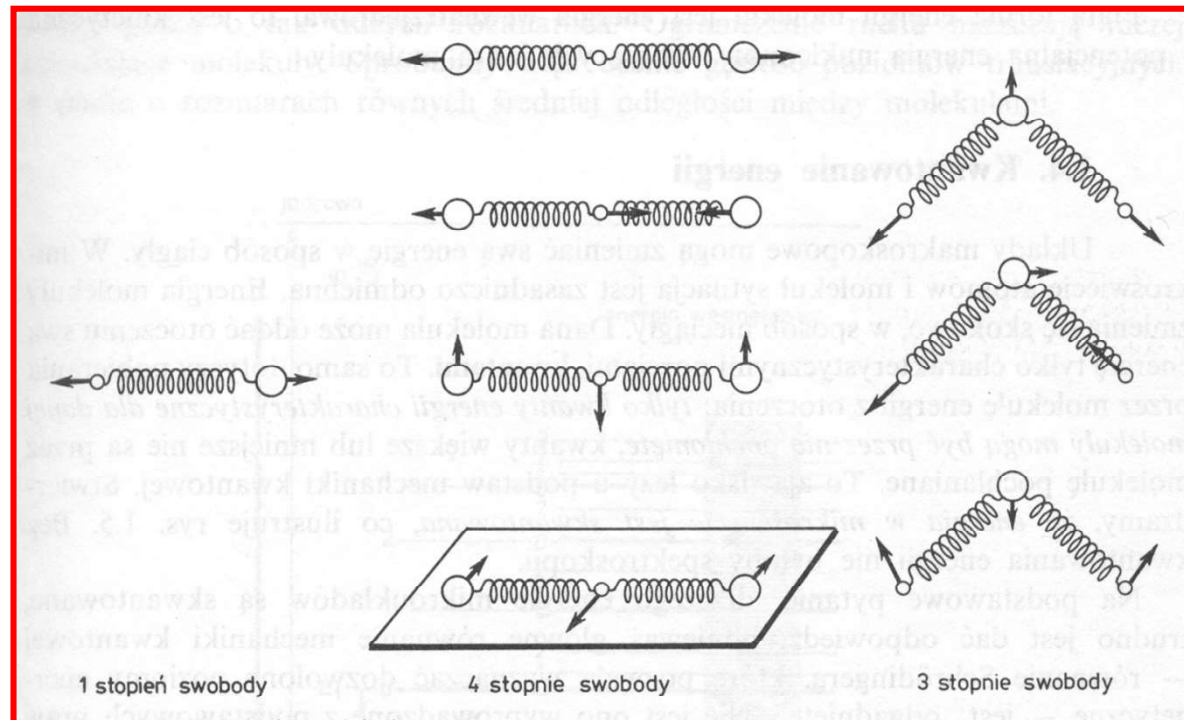
cząsteczki nieliniowe

$$3n - 3 - 3 = 3n - 6$$

cząsteczki liniowe

$$3n - 3 - 2 = 3n - 5$$

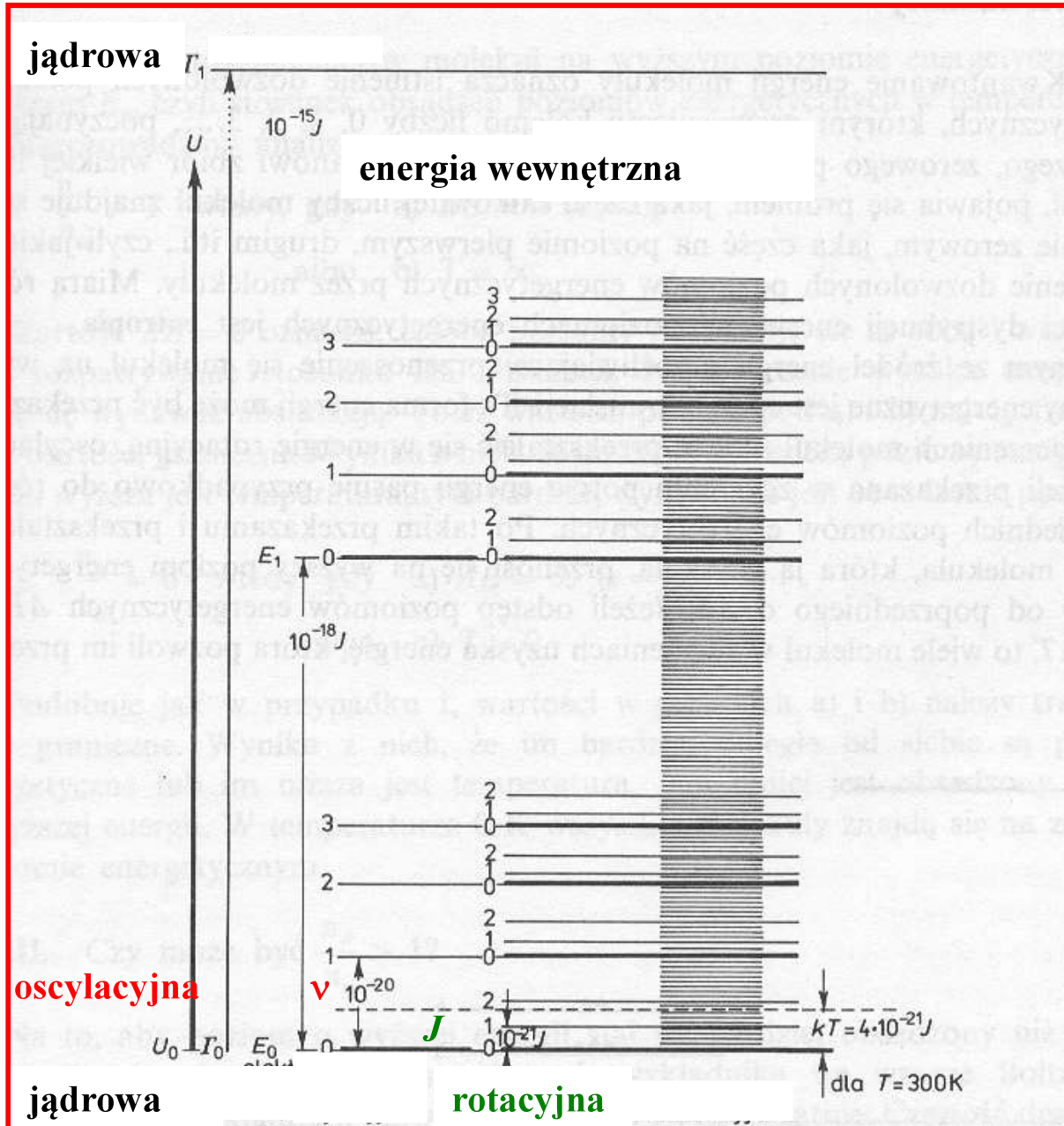
gdzie n – liczba atomów w cząsteczce



energia elektronów – energia kinetyczna elektronów w cząsteczce oraz energia potencjalna przyciągania elektronów przez jądra i odpychania ich przez sąsiadujące elektrony.

energia wewnątrzjądrowa – energia kinetyczna i potencjalna nukleonów jądra cząsteczki

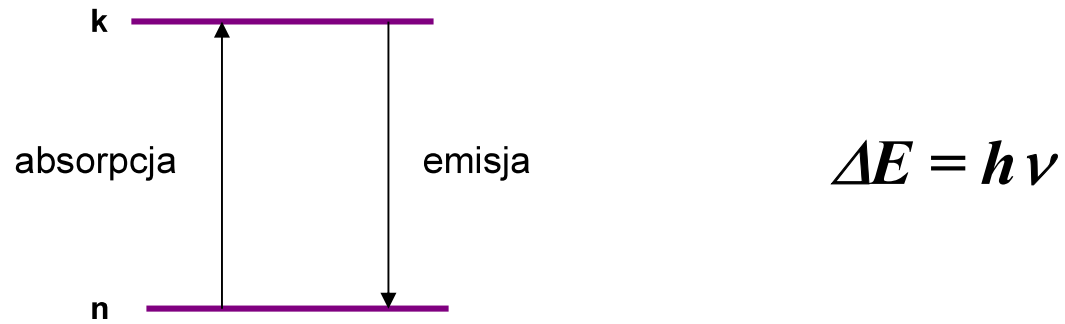
Schemat poziomów skwantowanej energii wewnętrznej



translacyjna

elektronowa

Poziomy energetyczne



Poziomy:

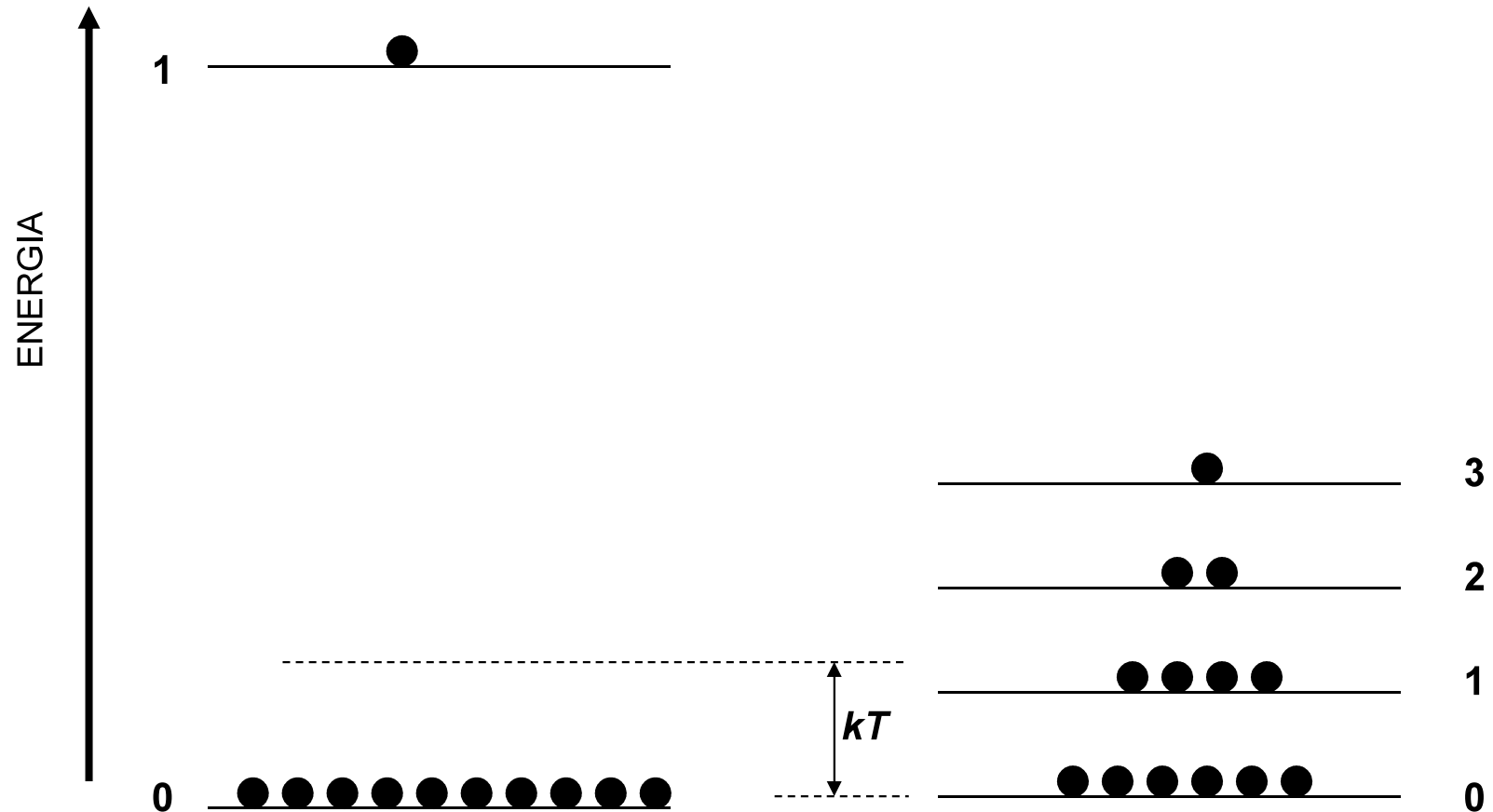
translacyjne

rotacyjne

oscylacyjne

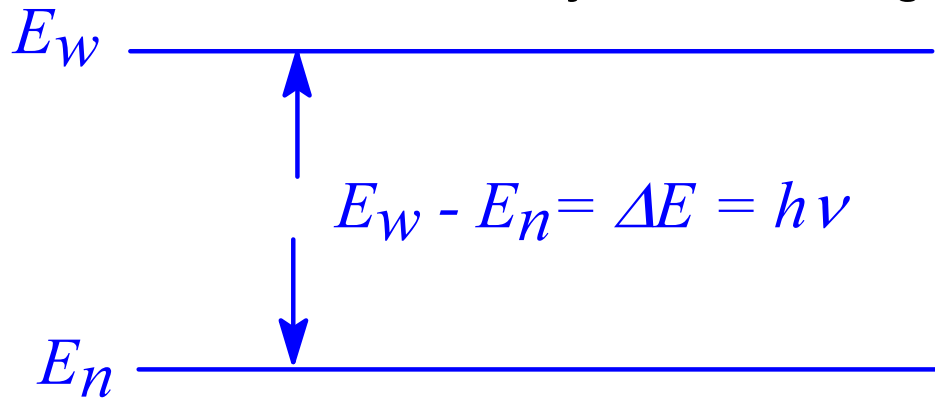
elektronowe

OBSADZANIE POZIOMÓW ENERGETYCZNYCH W ZALEŻNOŚCI OD STOSUNKU kT oraz ΔE



$$\frac{n_w}{n_n} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right]$$

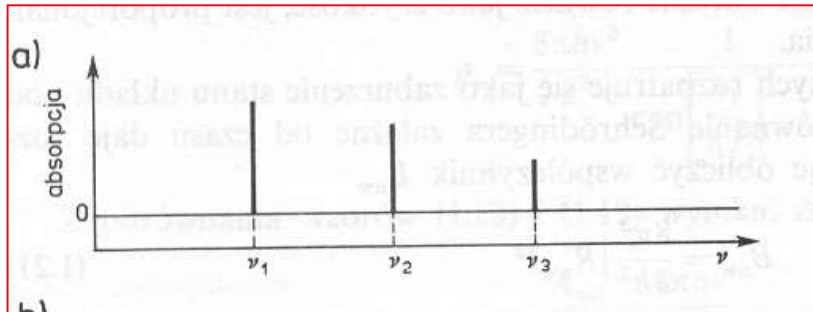
Funkcja rozkładu energii Boltzmann



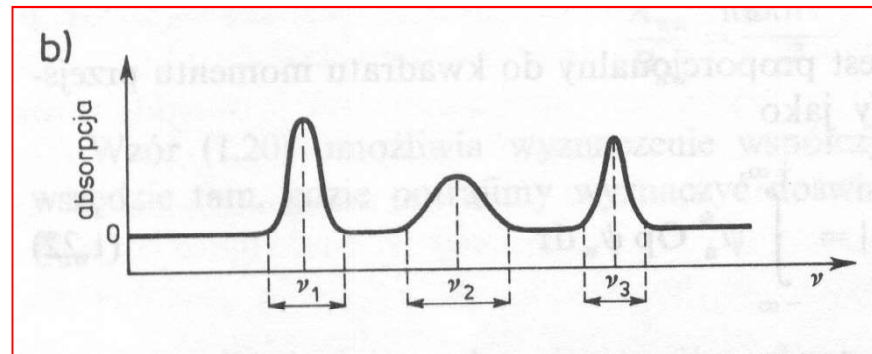
Gdy $\frac{n_w}{n_n} = 1$ to $\Delta E = 0$ ($\nu = 0$) lub $T = \infty$

Gdy $\frac{n_w}{n_n} = 0$ to $\Delta E = \infty$ ($\nu = \infty$) lub $T = 0$

Kształt i szerokość konturu pasma



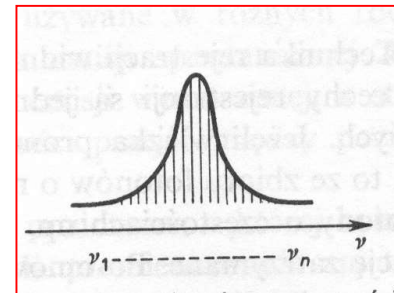
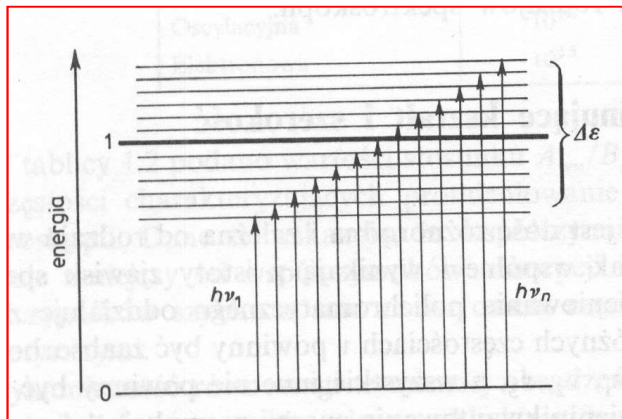
Widmo idealne



Widmo rzeczywiste

Naturalne przyczyny rozmycia pasm:

rozmycie skwantowanych poziomów energetycznych, między którymi następuje emisyjne lub absorpcyjne przejście



zasada nieoznaczoności Heisenberga

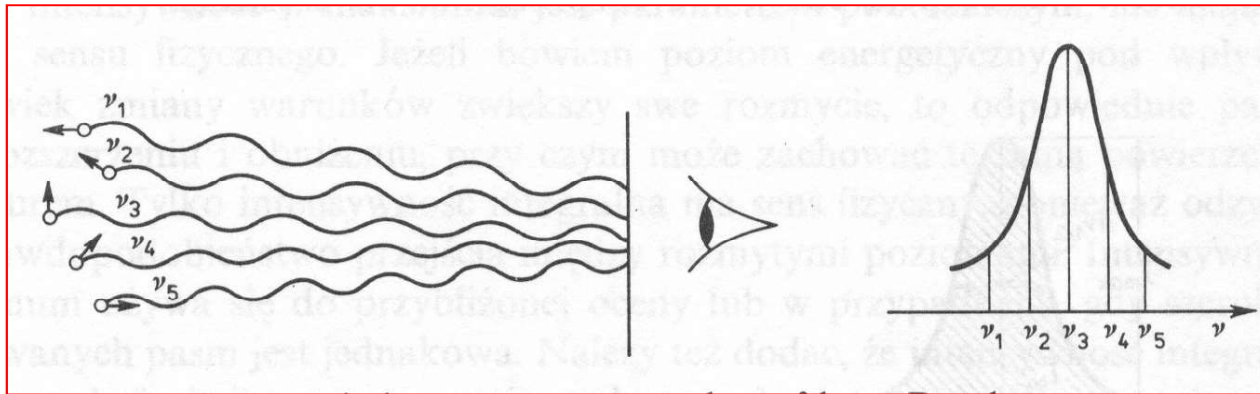
$\Delta\varepsilon$ - szerokość poziomu energetycznego

τ' - czas życia cząstki na danym poziomie energetycznym

$$\Delta\varepsilon\tau' \geq h/2\pi$$

Naturalne przyczyny rozmycia pasm:

efekt Dopplera



Parametry pasma spektralnego

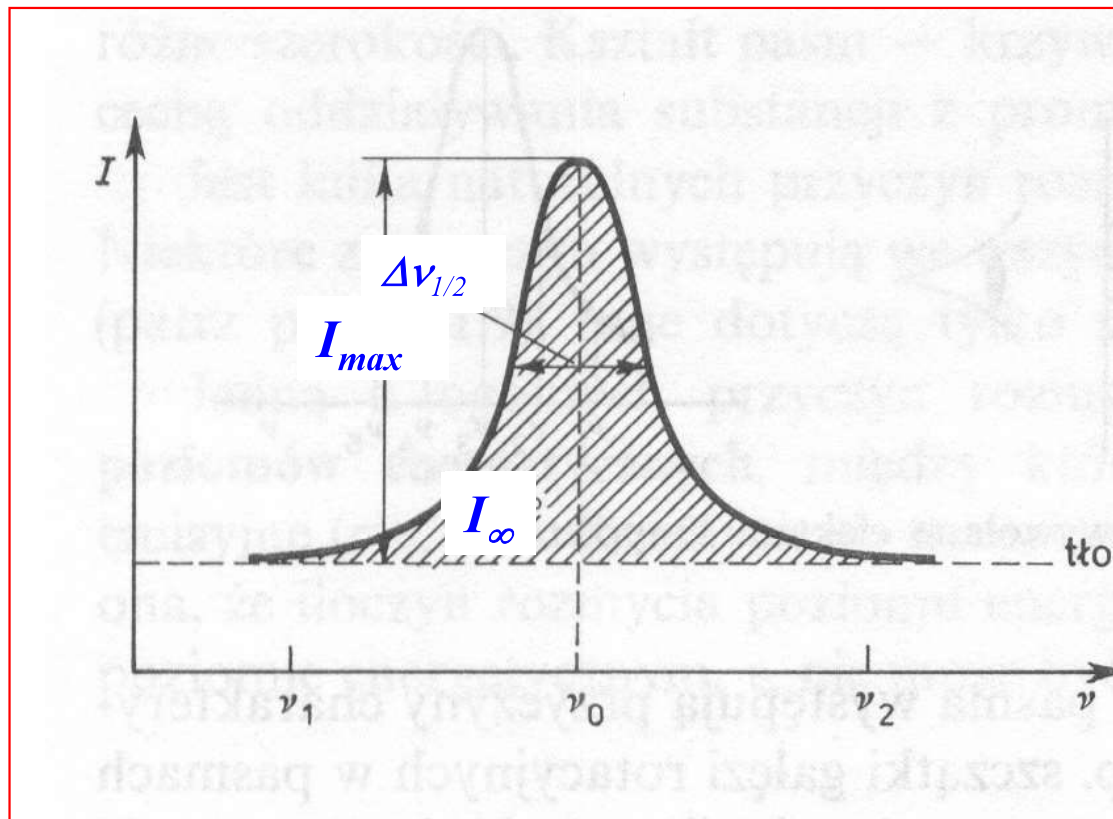
częstość ν_0

intensywność w maximum I_{max}

intensywność integralna I_∞

szerokość połówkowa $\Delta\nu_{1/2}$

$$I_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} I d\nu \quad I_\infty = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I d\nu$$



Rodzaje spektroskopii

Spektroskopie dzieli się w oparciu o kryterium

1. rodzaju energii cząsteczek, która na skutek kwantowania umożliwia przejścia między poziomami energetycznymi
 - spektroskopia elektronowa
 - spektroskopia oscylacyjna
 - spektroskopia rotacyjna
 - spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego
 - spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego

2. pochłaniania lub emisji fotonów przez substancję oddziaływującą z promieniowaniem
 - spektroskopia emisyjna
 - spektroskopia absorpcyjna
 - spektroskopia rozpraszania (Ramana)

Rodzaje spektroskopii

3. wielkość fotonów promieniowania, które są emitowane, absorbowane lub rozpraszane (zakres widma promieniowania elektromagnetycznego)

| SPEKTROSKOPIA | | | |
|--|--|-----------------------------------|---|
| radiospektroskopia | mikrofalowa | w podczerwieni (IR) | w obszarze widzialnym i nadfiolecie (UV-vis) |
| jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) | rotacyjna – elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) | oscylacyjna (Ramana) | elektronowa (Ramana) |
| 5 – 800 MHz | 9.4 – 35 GHz | 200 – 5000 cm⁻¹ | 400 – 800 nm 100 – 400 nm |