

## Spektroskopija

---

---

---

---

---

---

---

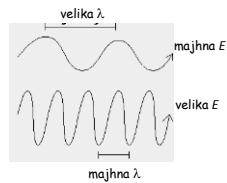
## Elektromagnetno valovanje in svetloba

dvojna narava svetlobe  
delec (fotoefekt)  
valovanje (lom, uklon, ...)

$c = \lambda \nu$   
 $c$  hitrost svetlobe  $3,00 \cdot 10^8$  m/s  
 $\nu$  frekvenca [Hz] ali [s<sup>-1</sup>]  
 $\lambda$  valovna dolžina [m]

energija foton

$E = h \nu = h c / \lambda$   
 $\nu$  - frekvenca,  
 $h$  - Planckova konstanta  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js




---

---

---

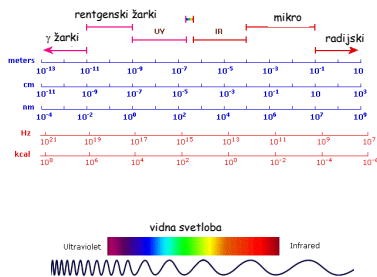
---

---

---

---

## Spekter elektromagnetnega valovanja




---

---

---

---

---

---

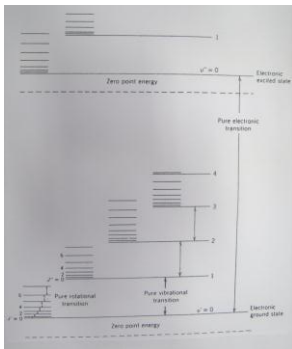
---

## Energija molekul

Molekule imajo veliko možnih energijskih stanj

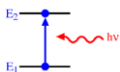
$$E = E(\text{elektronov}) + E(\text{vibracij}) + E(\text{rotacij}) + E(\text{jedra}) + E(\text{translacij})$$

Večinoma so zasedena nižja energijska stanja, višja pa ne.

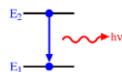


## Interakcija med snovjo in EMV

prehod v  
vzbujeno stanje



relaksacija



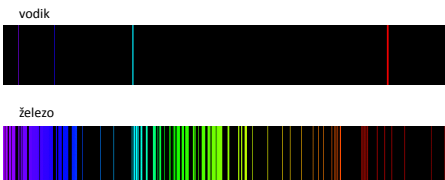
Če molekula, atom ali ion absorbira energijo fotona EMV, preide iz nižjega na višji energijski nivo, se kratek čas nahaja v vzbujenem stanju.

Absorpcijski (transmitančni) spekter  
abscisa -  $E$  (frekvenca, valovna dolžina ali valovno število) EMV za vzbujanja  
ordinata - absorbanca (%)

IR, UV in vidna spektroskopija so absorpcijske spektroskopije

## Emisijski spekter

vzbujanje elektronov v atomu vodika ali železa, ob povratku v osnovno stanje atom odda EMV z določeno energijo




---

---

---

---

---

---

---

---

## Vrste spektroskopij

$\lambda / \text{m}$	$E / \text{kJ/mol}$	spremenba	spektroskopija
$< 10^{-10}$ $\gamma$ žarki	$> 1\,000\,000$	spremenbe v at. jedru	Mössbauerjeva
$10^{-8}$ - $10^{-10}$	$10\,000 - 1\,000\,000$	prehod notranjih elektronov	rentgenska
$4 \times 10^{-7}$ - $10^{-8}$	$1000 - 10\,000$	elektronski prehodi (valenčni, $d$ -elektroni)	elektronska (UV-Vis)
$10^{-4}$ - $2,5 \times 10^{-6}$	$100 - 1000$	spremenbe v nihanjih vezi	infrardeča (IR)
$10^{-2}$ - $10^{-4}$	$1 - 50$	spremenbe v rotaciji molekul	mikrovalovna
$10^{-2}$	$1 - 1000 \text{ J/mol}$	spremenba elekt. spina	ESR
$10$	$0,01 \text{ J/mol}$	spremenba jedrskega spina	NMR

---

---

---

---

---

---

---

---

## Infrardeča spektroskopija - IR

IR svetlobo absorbirajo le molekule pri katerih se s spremembo dolžine vezi spremeni dipolni moment (velikost ali smer vektorja).

Nihanje molekule lahko primerjamo z nihanjem dveh kroglic ( $m_1$  in  $m_2$ ), ki ju povezuje vzmet. Po Hookovem zakonu je frekvenca njunega nihanja:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$k$  - je konstanta (močnejša vez, večja  $k$ )  
 $\mu$  - reducirana masa  
 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

Frekvence nihanj vezi so velikostnega reda  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ , namesto frekvenc uporabljamo valovno število  $\bar{\nu}$

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

Za dvoatomno molekulo velja: 
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

## IR

H-F 4100  $\text{cm}^{-1}$   
 H-Cl 3000  $\text{cm}^{-1}$   
 H-Br 2650  $\text{cm}^{-1}$   
 H-I 2300  $\text{cm}^{-1}$

pari težjih atomov nihajo pri nižjih frekvencah

C-N 1100  $\text{cm}^{-1}$  atomi, povezani s šibkejšimi vezmi, nihajo pri nižjih frekvencah  
 C=N 1650  $\text{cm}^{-1}$  enojne vezi-nižje frekvence nihanja kot dvojne ali trojne vezi  
 C≡N 2150  $\text{cm}^{-1}$

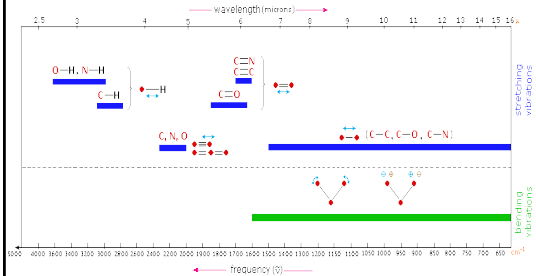
H-C 2860  $\text{cm}^{-1}$   
 H-N 3300  $\text{cm}^{-1}$   
 H-O 3730  $\text{cm}^{-1}$   
 H-F 4183  $\text{cm}^{-1}$

močnejše vezi zaradi večje razlike v elektronegativnosti, višje frekvence

### Valovna števila valenčnih nihanj nekaterih vezi

F-H 4100 $\text{cm}^{-1}$	C≡N 2050 $\text{cm}^{-1}$
O-H 3500 $\text{cm}^{-1}$	C=N 1650 $\text{cm}^{-1}$
N-H 3400 $\text{cm}^{-1}$	C-N 1100 $\text{cm}^{-1}$
C-H 2900 $\text{cm}^{-1}$	C=C 2200 $\text{cm}^{-1}$
S-H 2600 $\text{cm}^{-1}$	C=C 1650 $\text{cm}^{-1}$
P-H 2300 $\text{cm}^{-1}$	C-O 1000 $\text{cm}^{-1}$
Si-H 2150 $\text{cm}^{-1}$	C-O 1700 $\text{cm}^{-1}$
Cl-H 3000 $\text{cm}^{-1}$	C-O 1100 $\text{cm}^{-1}$
Br-H 2650 $\text{cm}^{-1}$	C-Cl 750 $\text{cm}^{-1}$
I-H 2300 $\text{cm}^{-1}$	M-F 400-700 $\text{cm}^{-1}$

### Valovna števila valenčnih nihanj nekaterih vezi



Valovna števila za nihanja atomov v vezi so odvisna od širše okolice atomov v vezi, zato je ustrezneje navajati območje valovnih števil.

## IR valovanje in večatomne molekule

Večatomne molekule ali ioni imajo več osnovnih nihanj.  
Njihovo število se izračuna po enačbah:

$$N(\text{os}) = 3N - 6$$

$$N(\text{os}) = 3N - 5 \quad (\text{linearne molekule})$$

$N(\text{os})$  - število osnovnih nihanj,  
 $N$  - število atomov v molekuli ali ionu

Pri nihanjih se spreminja:

dolžina vezi (valenčna nihanja)  
koti med vezmi (upogibna nihanja)

## IR valovanje in večatomne molekule

V IR so aktivna tista osnovna nihanja, pri katerih nihanje spreminja dipolni moment molekule.

Več osnovnih nihanj se lahko združi v eno (degenerirano) nihanje.  
Poleg osnovnih nihanj so v spektru lahko tudi šibka kombinacijska nihanja.

npr. za  $\text{SO}_2$  so 3 osnovna, dejansko opazimo 7 nihanj  
(519 m, 606 m, 1151 m, 1361 m, 1871 zš, 2305 š in 2499m) $\text{cm}^{-1}$

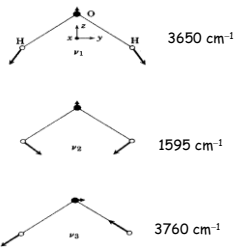
štiri kombinacijska nihanja so:  
vsota dveh osnovnih (1871 in 2499  $\text{cm}^{-1}$ )  
razlika dveh osnovnih (606  $\text{cm}^{-1}$ )  
in večkratnik osnovnega (2305  $\text{cm}^{-1}$  „overtone“)

## Valenčna in upogibna nihanja

Upogibna nihanja imajo nižja valovna števila kakor ustrezna valenčna nihanja.

Valovna števila upogibnih nihanj/ $\text{cm}^{-1}$	Valovna števila valenčnih nihanj/ $\text{cm}^{-1}$
C-H 1375-1450	C-H 2900
N-H 1600-1655	N-H 3400
O-H 1330-1420	O-H 3500
M-F 200-400	M-F 400-700

### Nihanja v molekuli H<sub>2</sub>O



$N(\text{os.}) = 3 \times 3 - 6 = 3$   
 Valenčni nihanji ( $v_1$  in  $v_3$ ) in  
 upogibno nihanje ( $v_2$ ) vode.

---

---

---

---

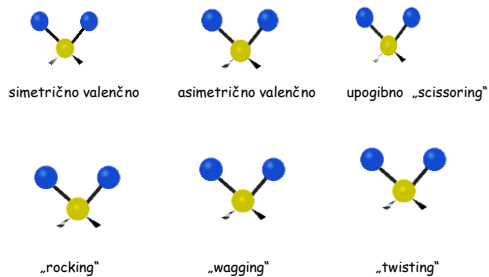
---

---

---

---

### Valenčna in upogibna nihanja



[http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy)

---

---

---

---

---

---

---

---

### Tetraedrično zgrajene molekule

	$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}_3$	$\bar{\nu}_4$
[SiO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	819	340	956	527
[PO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	938	420	1017	567
[AsO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	837	349	878	463
[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	983	460	1105	611
[ClO <sub>4</sub> ]	928	469	1119	625
[BrO <sub>4</sub> ]	801	331	878	410
[IO <sub>4</sub> ]	791	266	853	325
[VO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	826	336	804	336
[VO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	818	319	780	368
[CrO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	846	349	890	376
[CrO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	830	330	765	330
[MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	897	317	837	317
[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	931	325	838	325
[MnO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	834	346	902	386
[MnO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	812	325	820	332
[MnO <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	789	308	778	332
[BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	2270	1208	2250	1093
[AlH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1757	722	1678	760
CH <sub>4</sub>	2917	1534	3019	1306
SiH <sub>4</sub>	2180	970	2183	910
[NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	3040	1680	3145	1400

---

---

---

---

---

---

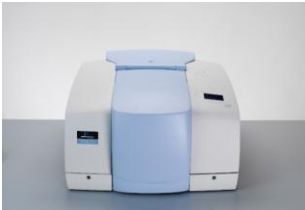
---

---

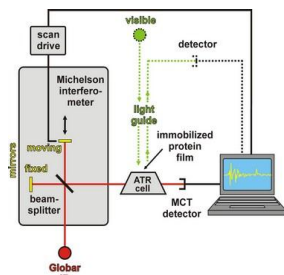
## Območja infrardečih spektrov

območje	$\lambda$ /nm	valovno št./cm <sup>-1</sup>	$\nu$ /Hz $\times 10^{11}$
bližnje	780-2500	12800-4000	3800-1200
srednje	2500-50000	4000-200	1200-60
daljno	50000-10 <sup>6</sup>	200-10	60-3

## Spektrometer



## FTIR spektrometer



Prednosti:

- boljša detekcija
- izračun povprečja več spektrov
- hkrati (v približno 1 s) celotno območje spektra

## ATR (zmanjšán popolni odboj)



ATR (attenuated total reflection - zmanjšán popolni odboj)

IR žarek potuje skozi kristal in se popolnoma odbije na vzorcu, razen za tista valovna števila, pri katerih vzorec IR žarek absorbira.

Lomni količnik kristala (diamant, ZnSe, Si, Ge) je večji od lomnega količnika vzorca.

---

---

---

---

---

---

---

---

## Priprava vzorca

odvisna od agregatnega stanja vzorca in od razpoložljive opreme

ATR FT-IR instrumenti omogočajo neposredno snemanje trdnih in tekočih vzorcev brez nosilca. Zagotoviti moramo le tesen stik med vzorcem in kristalom v aparaturi.

vzorec v nosilcu, ki prepušča IR svetlobo  
alkalijski halogenidi (NaCl, KBr, KI, CsBr, CsI) in srebrni klorid.

alkalijski halogenid	uporabno območje [ $\text{cm}^{-1}$ ]
NaCl	> 600
KBr	> 400
CsI	> 200

Plin ali lahko hlapno tekočino zapremo v celico z okni iz alkalijskega halogenida.

---

---

---

---

---

---

---

---

## Priprava vzorca

Trden vzorec:

-zmešamo z alkalijskim halogenidom (KBr), zmes s prešo stisnemo v tanko tabletko,

-zmešamo z mineralnim oljem (parafin z visoko molsko maso, Nujol), viskozno suspenzijo naneseemo med ploščici iz alkalijskega halogenida.

Tekočino (težko hlapno, vrelišče nad  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) naneseemo med dve ploščici iz alkalijskega halogenida.

---

---

---

---

---

---

---

---



## Čiščenje ploščic iz alkalijskega halogenida

Alkalijski halogenidi so v vodi dobro topni, zato čistimo ploščice z brezvodnim etanolom.

Trdovratne madeže odstranimo s poliranjem na mehki krpi, na katero lahko dodamo polirno sredstvo (dobro uprašen železov oksid, omočen z etanolom).

Vzorcev nikoli ne puščamo na ploščicah dlje kakor je potrebno. Posebno pazljivi moramo biti pri snemanju spektrov spojin, ki lahko oksidirajo halogenidne ione.

---

---

---

---

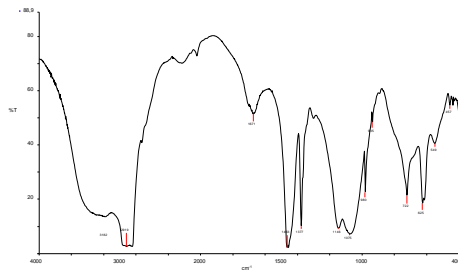
---

---

---

---

## $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v Nujolu.




---

---

---

---

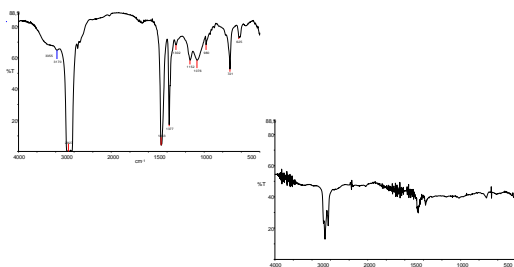
---

---

---

---

## Neustrezna priprava vzorcev




---

---

---

---

---

---

---

---