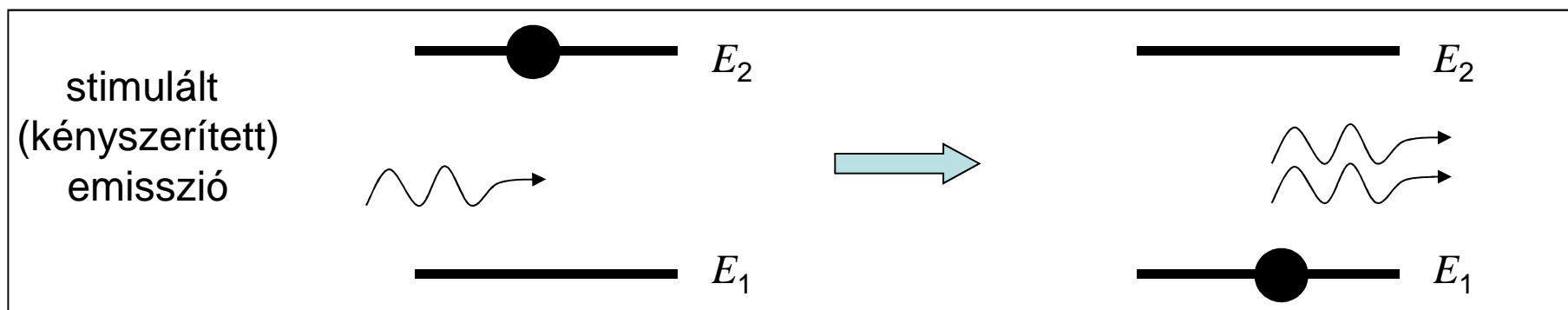
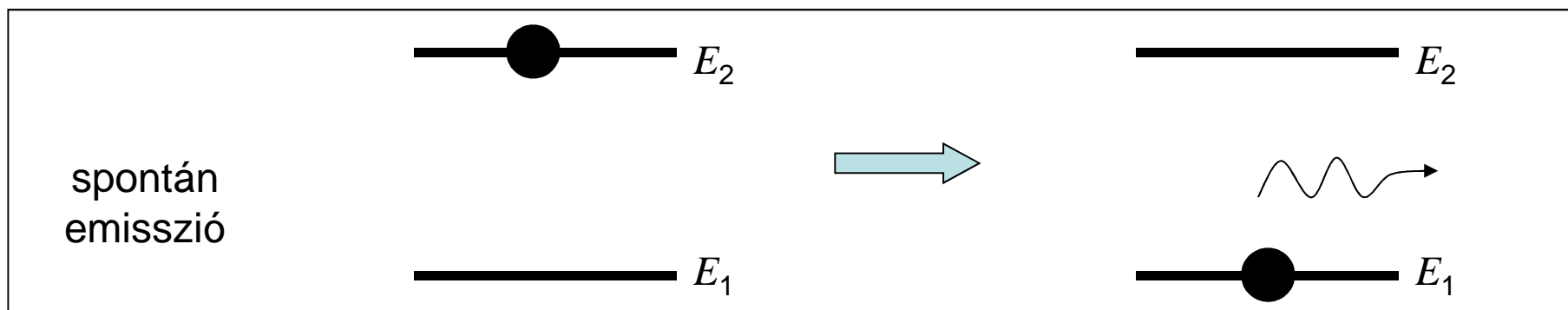
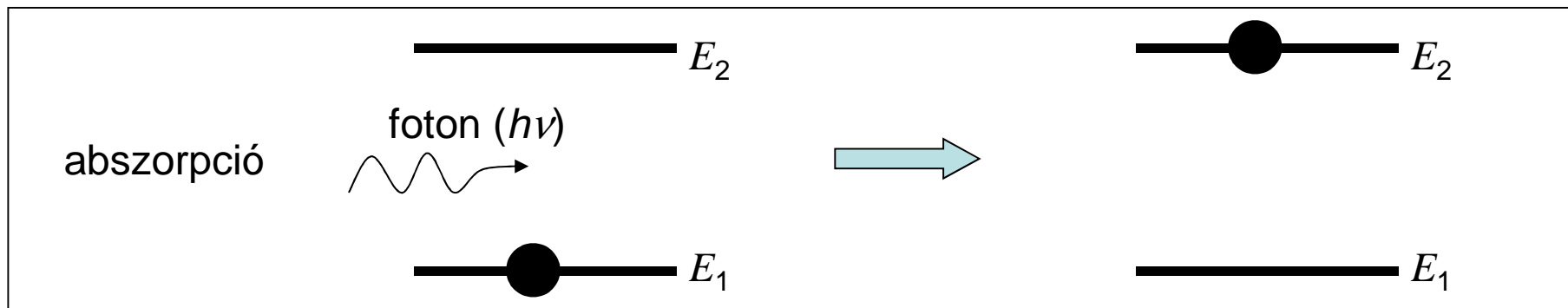
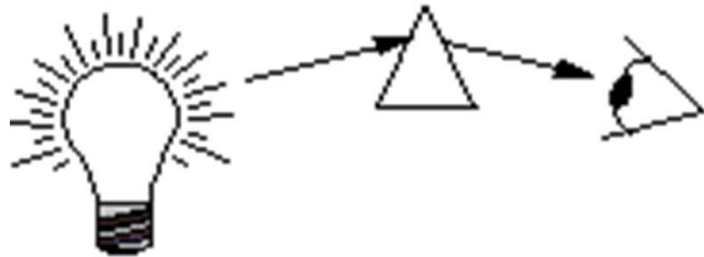


A fény és az anyag kölcsönhatása

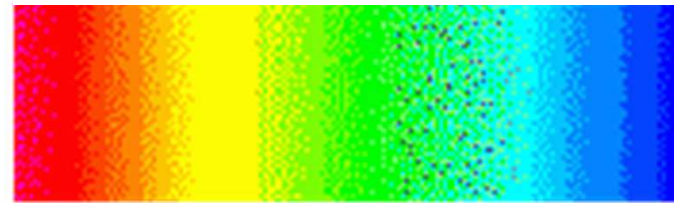
„Bohr-feltétel”: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$



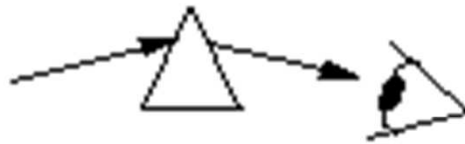
Emissziós és abszorpciós spektroszkópia



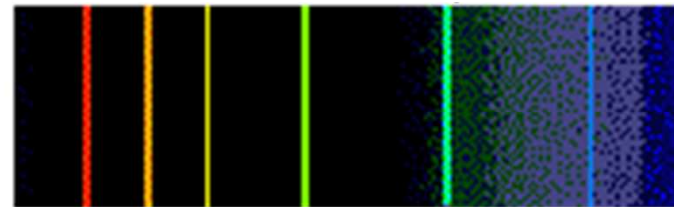
Folytonos spektrum (színkép)



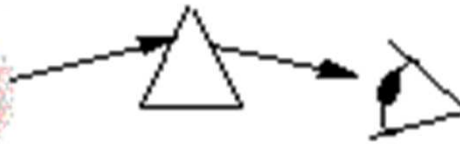
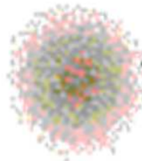
Meleg gáz



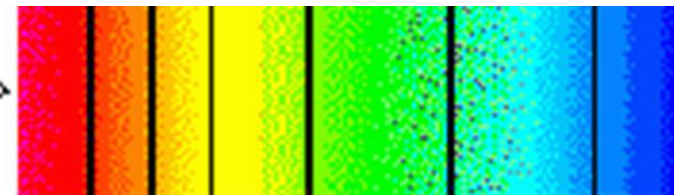
Emissziós spektrum (színkép)



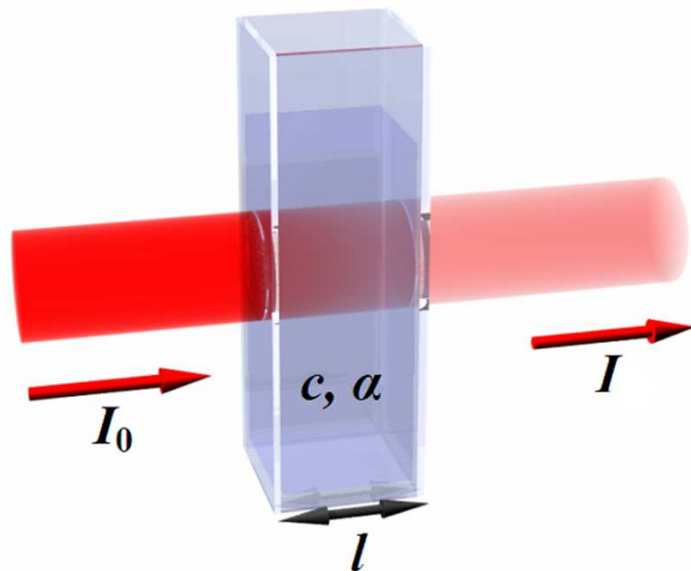
Hideg gáz



Abszorpciós spektrum (színkép)



A fény és az anyag kölcsönhatása

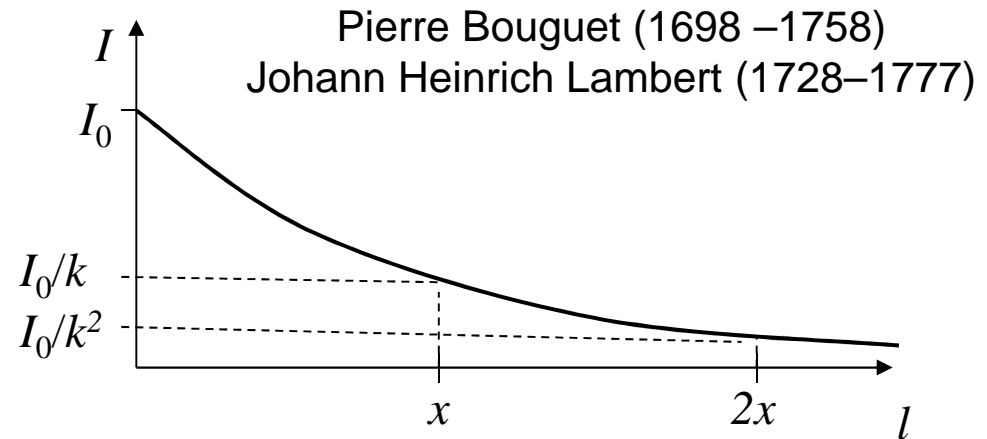


August Beer (1825–1863)
Lambert–Beer-törvény:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l}$$

$$-\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c l = A \quad \left(\ln \frac{I}{I_0} = -\mu l \right)$$

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$



c : koncentráció

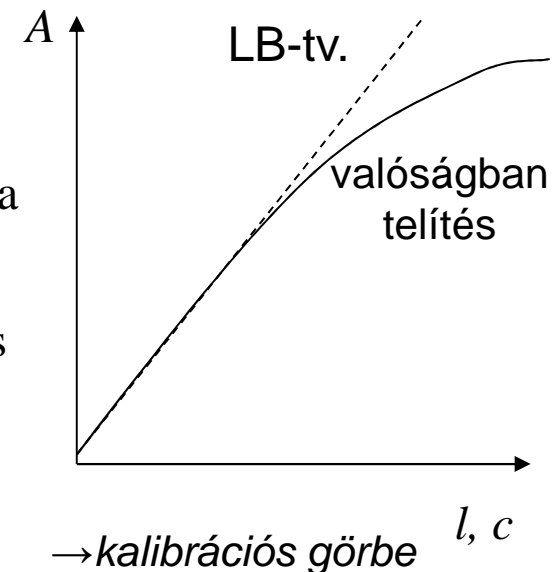
l : rétegvastagság

A : dekadikus abszorbancia

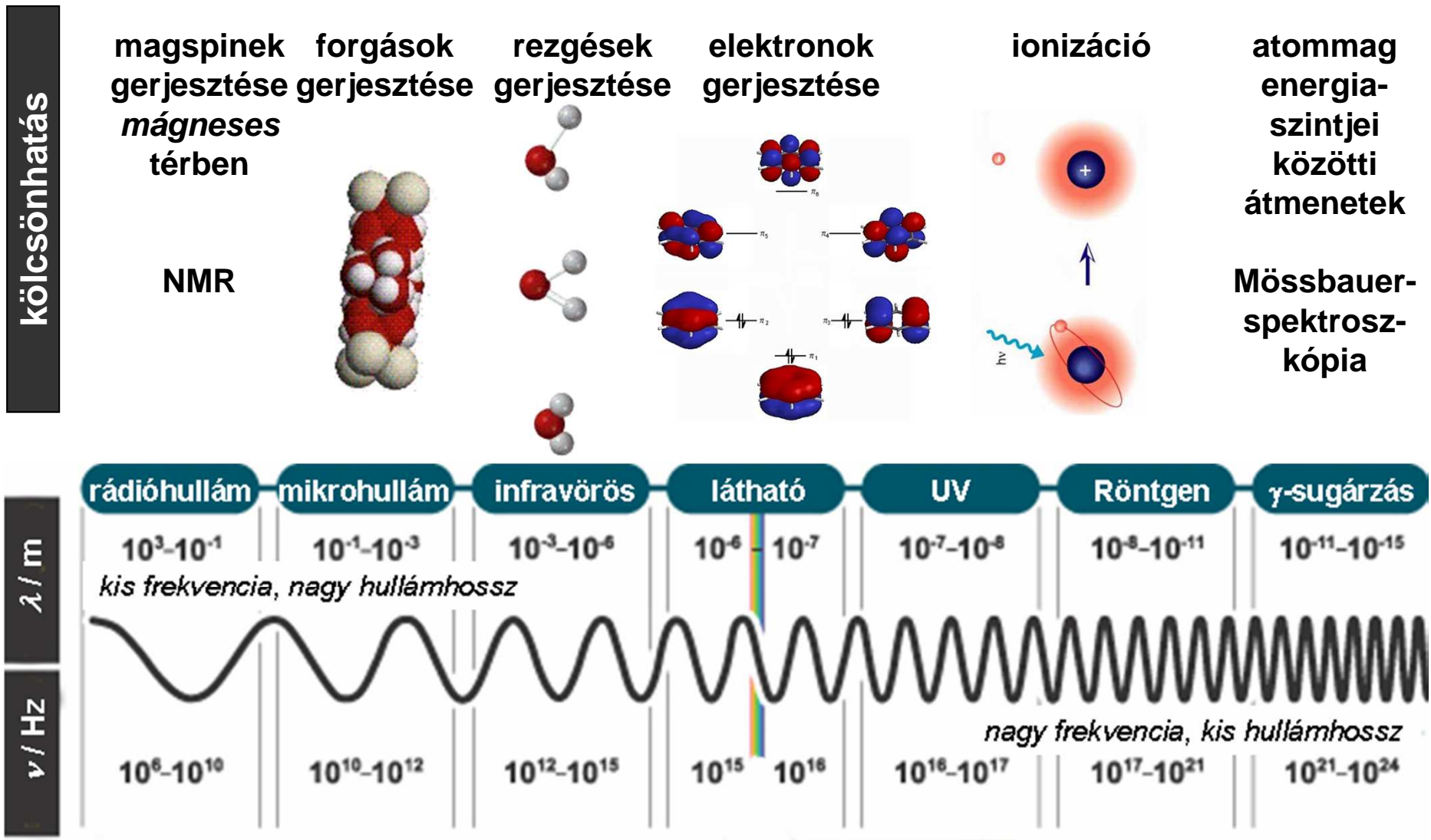
ϵ : dekadikus moláris
abszorpciós koefficiens

μ : természetes absz. k.

T : transzmittancia



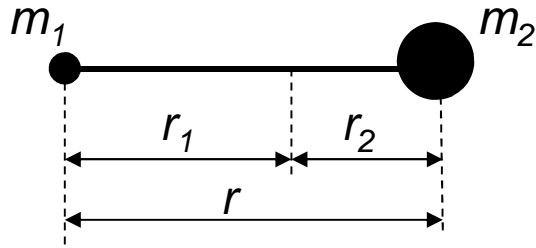
Molekulák kölcsönhatása a fénnnyel



Fontosabb molekulaszpektroszkópai technikák

Spektroszkópai technika	Fizikai jelenség	Energiatartomány	
		eV	cm ⁻¹
Mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR)	Mágnesesen aktív magok spinjének változása mágneses térben	1×10 ⁻⁸ – 1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁴ – 1×10 ⁻²
Elektronspinrezonancia-spektroszkópia (ESR)	Párosítatlan elektronok spinjének változása mágneses térben	1×10 ⁻⁶ – 1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻² – 1
Mikrohullámú (forgási) spektroszkópia	Molekula forgásának gerjesztése	1×10 ⁻⁵ – 1×10 ⁻²	0,1 – 100
Infravörös (IR) és Raman-spektroszkópia	Molekularezgések gerjesztése	5×10 ⁻³ – 0,75	40 – 6000
Elektrongerjesztési vagy ultraibolya-látható spektroszkópia (UV–VIS)	Molekula alap- és gerjesztett elektronállapota közötti átmenet (Vegyértékelektronkonfiguráció-változás)	1 – 7	8×10 ³ – 5,5×10 ⁴
Ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia (UPS)	Molekulák ionizációja a vegyértékelektronok eltávolításával	5 – 50	4×10 ⁴ – 4×10 ⁵
Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)	Molekulák ionizációja a törzselektronok eltávolításával	1×10 ² – 1×10 ⁴	1×10 ⁶ – 1×10 ⁸
Mössbauer-spektroszkópia	Atommag energiaszintjei közötti átmenet (Magkonfiguráció-változás)	1×10 ⁴ – 1×10 ⁶	1×10 ⁸ – 1×10 ¹⁰

Forgási spektroszkópia: Kétatomos merev rotátor



merev rotátor: $r = \text{állandó}$

tehetetlenségi nyomatékok: $I_a = 0, I_b = I_c$

$$I_b = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2, \quad r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

$$I_b = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2$$

μ : redukált tömeg
 ω : szögsebesség

Klasszikus leírás:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_b \omega^2 \quad \text{bármekkora értéket felvehet}$$

Kvantummechanikai:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} J(J+1) = BhcJ(J+1)$$

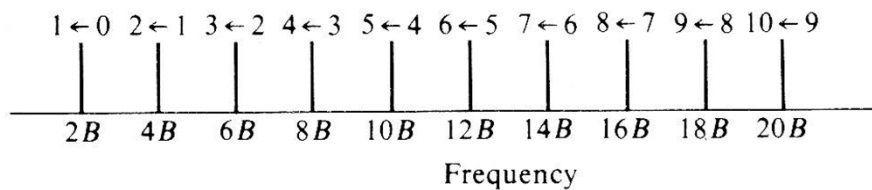
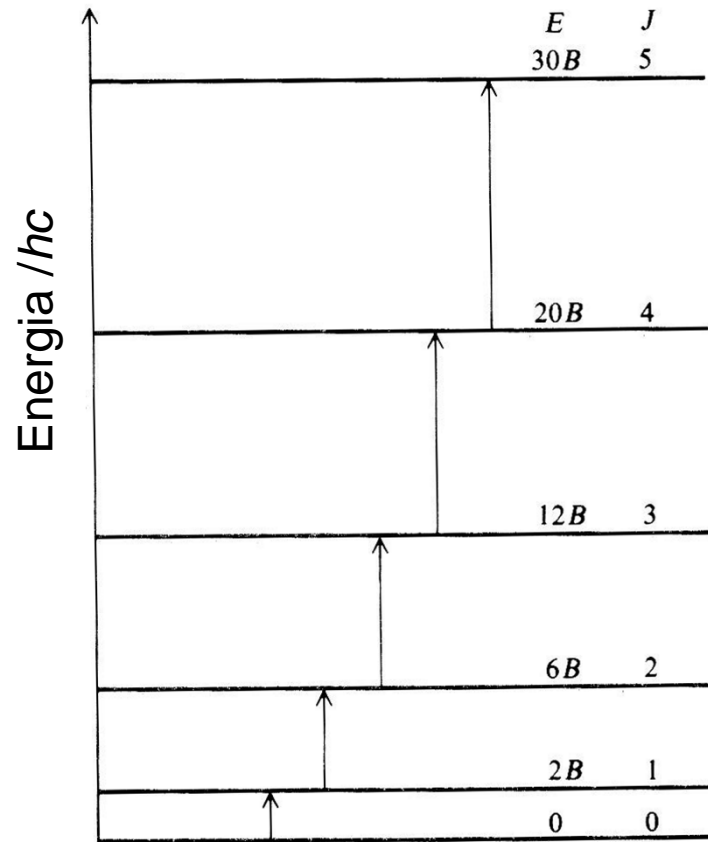
diszkrét értékek

Rotációs állandó:

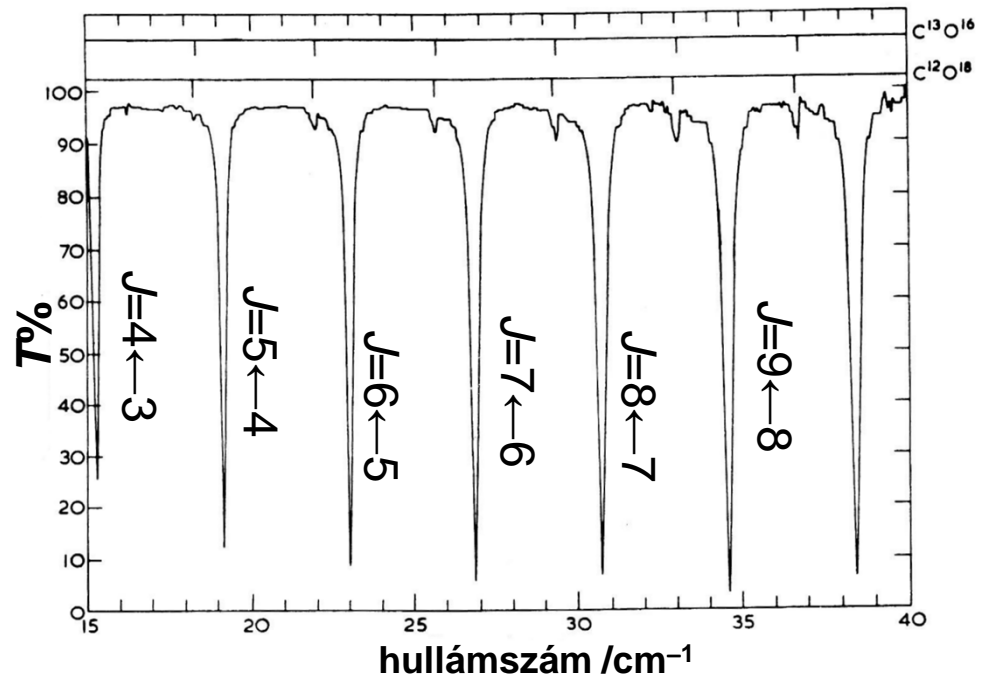
$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \quad J=0,1,2,\dots: \text{Rotációs kvantumszám}$$

Csak dipólusmomentummal rendelkező molekulák esetén és csak szomszédos szintek között jöhet létre fényelnyelés (abszorpció) vagy fénykibocsátás (emisszió).

Forgási spektroszkópia: Kéttatomos merev rotátor



A CO forgási spektrumának részlete



$$B = 1,9225 \text{ cm}^{-1}$$

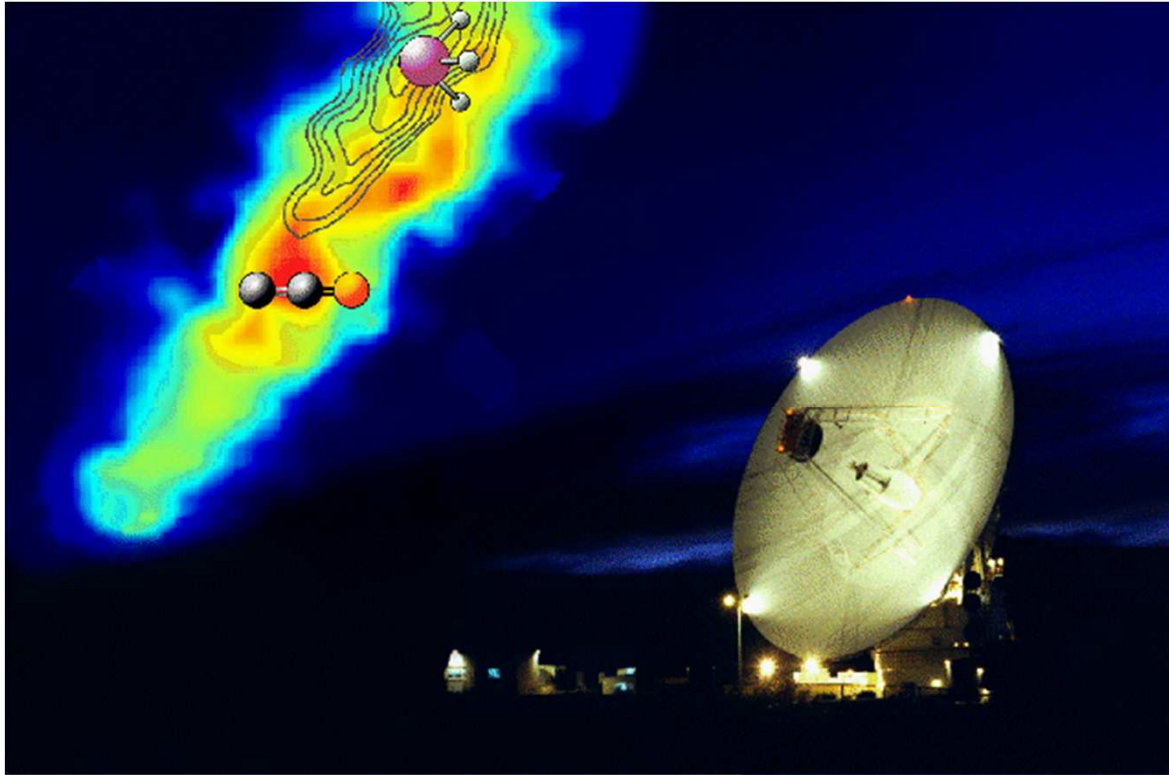
$$r = 1,13 \text{ \AA}$$

Forgási spektroszkópia: Többatomos merev pörgettyűk

Pörgettyű-típus	Tehetetlenségi momentumok	Termértékek	Szerkezet	Példa
lineáris	$I_a=0, I_b=I_c$	$BJ(J+1)$	lineáris	HCl, N ₂ , CO ₂
gömbi	$I_a=I_b=I_c$	$BJ(J+1)$	tetraéder, oktaéder, ...	CH ₄ , SF ₆
szimmetrikus – lapított	$I_a=I_b < I_c$	$BJ(J+1)$ $+K^2(C-B)$	egy C _n (n≥3) tengely	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
szimmetrikus – nyújtott	$I_a < I_b=I_c$	$BJ(J+1)$ $+K^2(A-B)$	egy C _n (n≥3) tengely	CH ₃ Cl, C ₂ H ₆
aszimmetrikus	$I_a < I_b < I_c$	J, K, L kvantumszámok	nincs C _n (n≥3) tengely	H ₂ O, H ₂ O ₂ , CH ₃ OH

$$J=K, K+1, K+2, \dots$$

MW (forgási) spektroszkópia



2012 tavaszáig kb. 170
csillagközi molekulát
azonosítottak
mikrohullámú és
infravörös átmeneteik
alapján



Rezgési spektroszkópia

Harmonikus oszcillátor modell

Klasszikus:

$$F = \mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

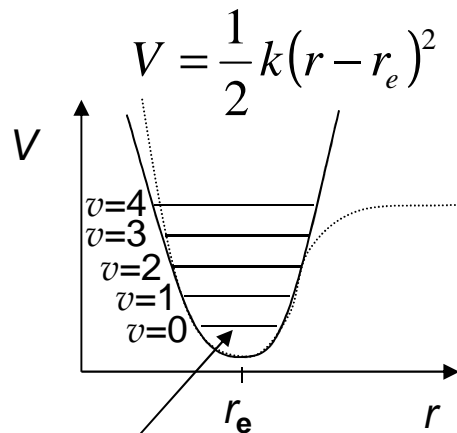
Kéttomos (AB) molekula:

$$F = -k(r - r_e)$$

$$r(t) = A \sin(2\pi\nu t + \varphi_0)$$

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

Kvantummechanikai:



$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

v : rezgési kvantumszám
0, 1, 2, 3,

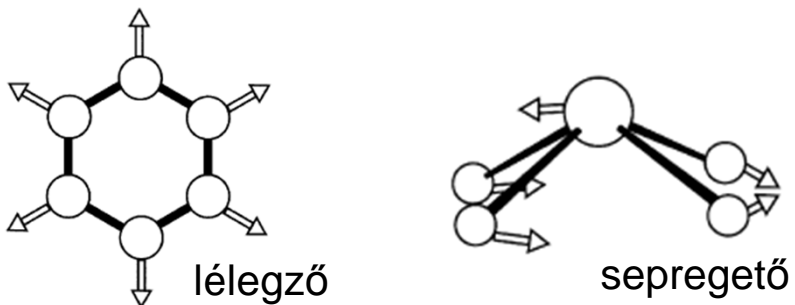
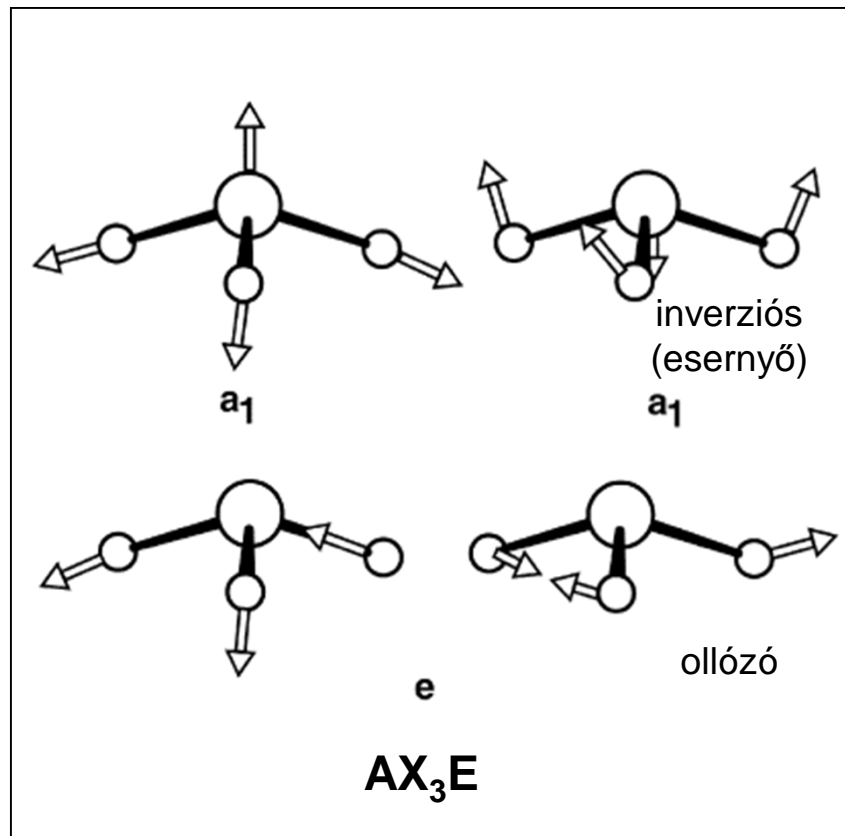
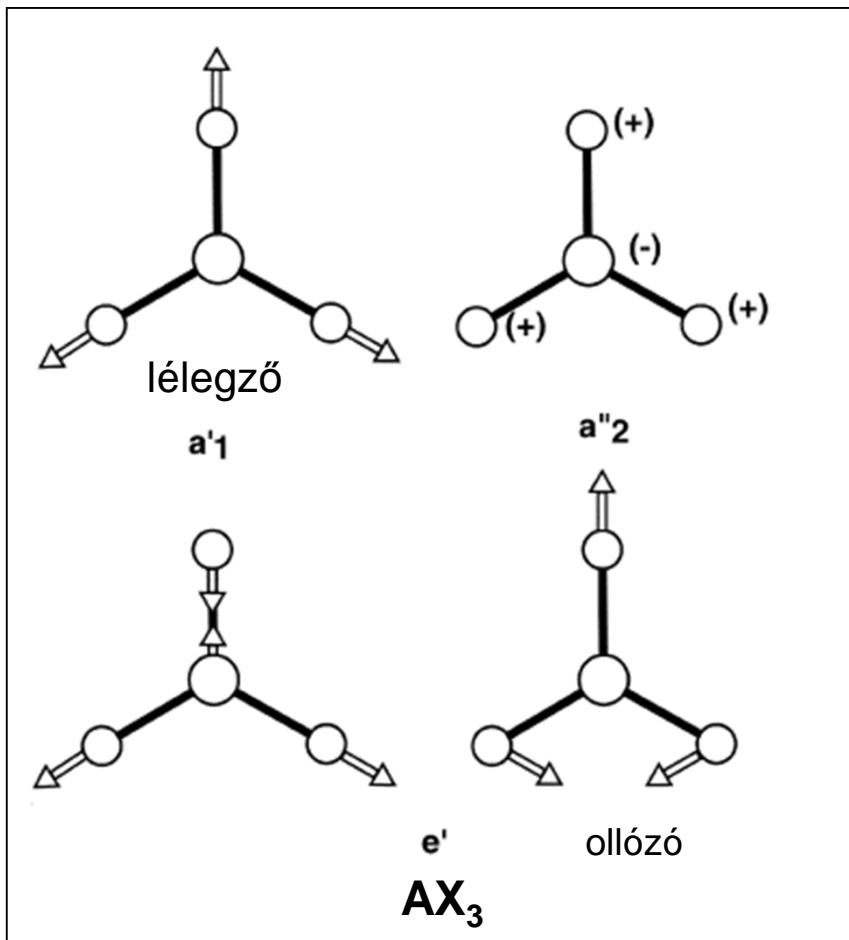
zéruspont
(rezgési) energia

(Harmonikus közelítésben) csak szomszédos szintek között jöhet létre fényelnyelés (abszorpció) vagy fénykibocsátás (emisszió), csak akkor ha a rezgés során változik a dipólus momentum.

Többatomos molekulák:

Csatolt rezgések de környező kötések erőállandójától jelentősen eltérő erősségű kötések → **karakterisztikus kötési és csoportfrekvenciák**

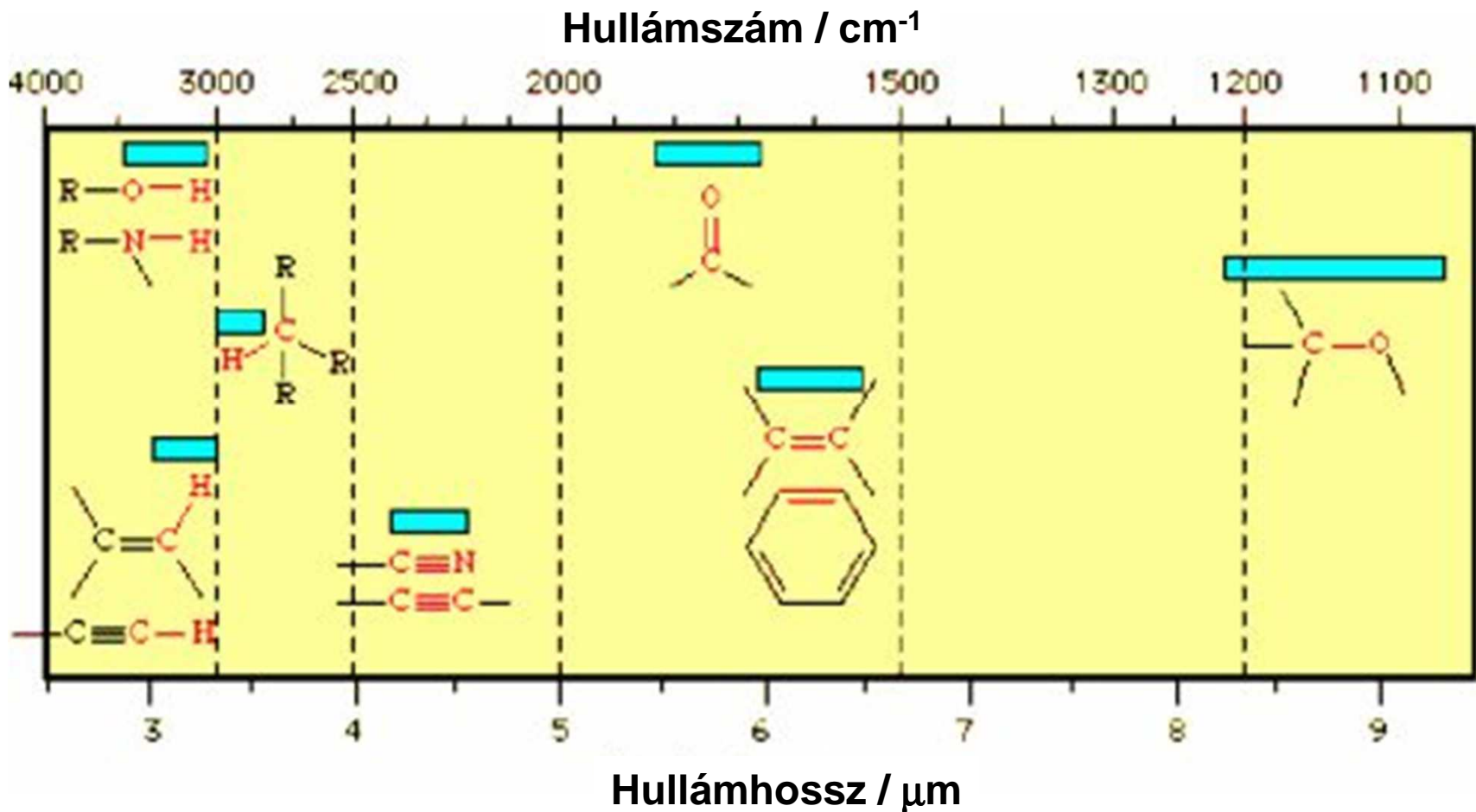
Rezgési spektroszkópia: példák csatolt rezgésekre



Rezgési spektroszkópia: karakterisztikus kötési és csoportfrekvenciák

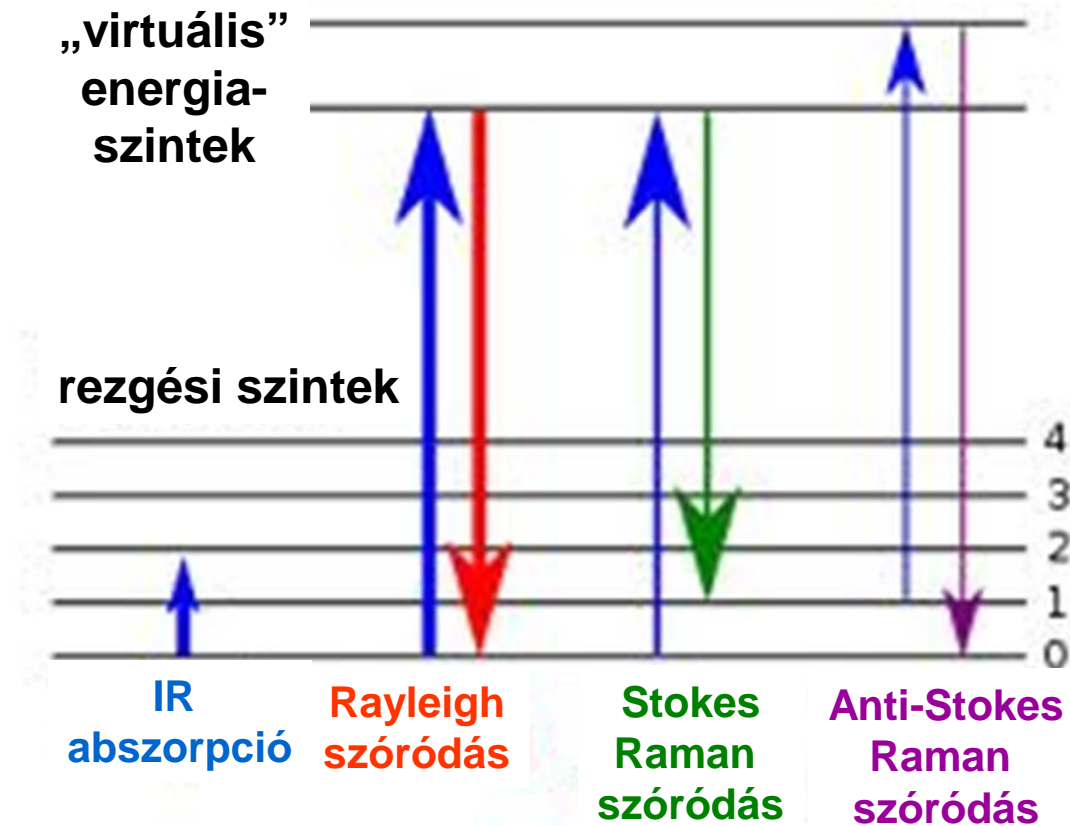
sáv	csoport	leírás*	hullámszám cm ⁻¹
C–H	CH ₃ , alkán	vegyérték	2960, 2870
C–H	CH ₂ , alkán	vegyérték	2920, 2850
C–H	–CH=CH–	vegyérték	3040–3010
C–H	≡C–H	vegyérték	3300
C–H	–C–H, aromás	vegyérték	3030
C–H	–CH ₂ –	hajlítás	1465
C–H	–C–CH ₃	hajlítás	1380
C–H	–CH=CH–, <i>transz</i>	hajlítás	970, 1300
C–H	–CH=CH–, <i>cisz</i>	hajlítás	690
C–C	(CH ₃) ₃ C–R	vázrezgés	1250
C–C	–(CH ₂) _n – (n > 3)	vázrezgés	725
C–C	–C=C–	vegyérték	1620–1680
C–C	–C≡C–	vegyérték	2230
C–H	C ₆ H ₅ (monoszubsztituált aromás)	CH bólógató	1620–1680
O–C	>C=O	vegyérték	1850–1600
O–C	≧C–O–	vegyérték	1250–1000
O–H	O–H (szabad)	vegyérték	3620
O–H	O–H (hidrogénkötés, alkoholok)	vegyérték	3300
N–H	N–H _x (x = 1, 2, 3)	vegyérték	3500–3300
S–H	S–H	vegyérték	2600
Cl–C	Cl–C	vegyérték	800–700

Rezgési spektroszkópia: karakterisztikus kötési és csoportfrekvenciák



Raman spektroszkópia: a fény rugalmatlan szóródása

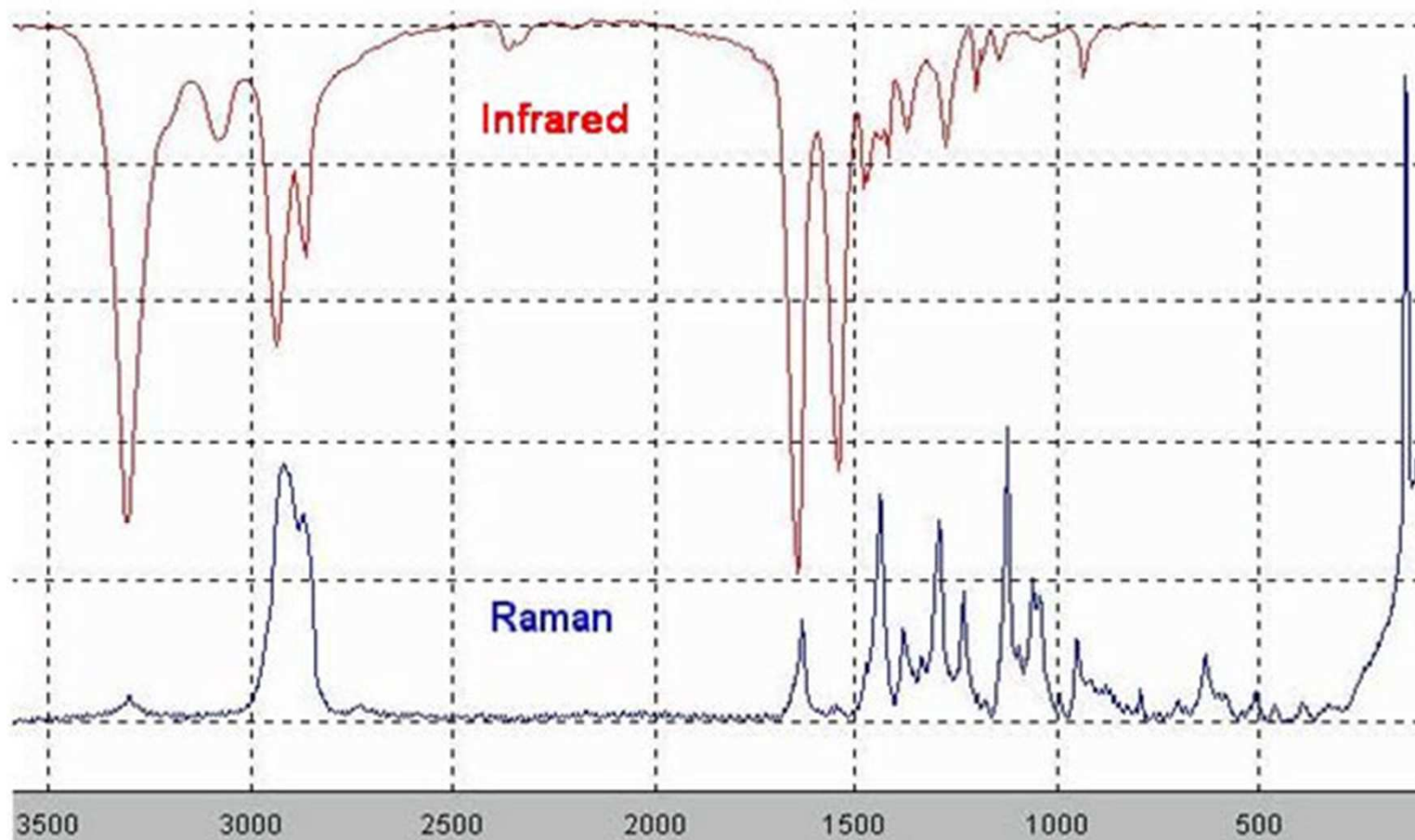
Monokromatikus fénnel (napjainkban praktikusan lézerrel) sugározzuk be a molekulákat, azt nézzük, hogy a rugalmatlan ütközés miatt milyen új hullámhossznál jelennek meg fotonok a szóródás után. Ezekből meghatározhatók a rezgési szintek:



Raman szóródás esetében a rezgés közben a molekula polarizálhatóságának kell változnia, ezért lehetnek olyan rezgési átmenetek amelyek IR-ben látszanak, de Ramanban nem, vagy fordítva; kiegészítő információt adnak.

Rezgési spektroszkópia

Infrared and Raman Spectra of Polyamide (Nylon 66)



Hullámszám / $1/\text{cm}$

Az IR és Raman módszerek kiegészítik egymást, ugyanis nem minden rezgési átmenet aktív IR, mint ahogy Raman spektroszkópiában sem, de nem ugyanazok a sávok nem aktívak.

Rezgési-forgási spektrumok

**Példa: a
CO molekula
gázfázisú
IR spektruma**

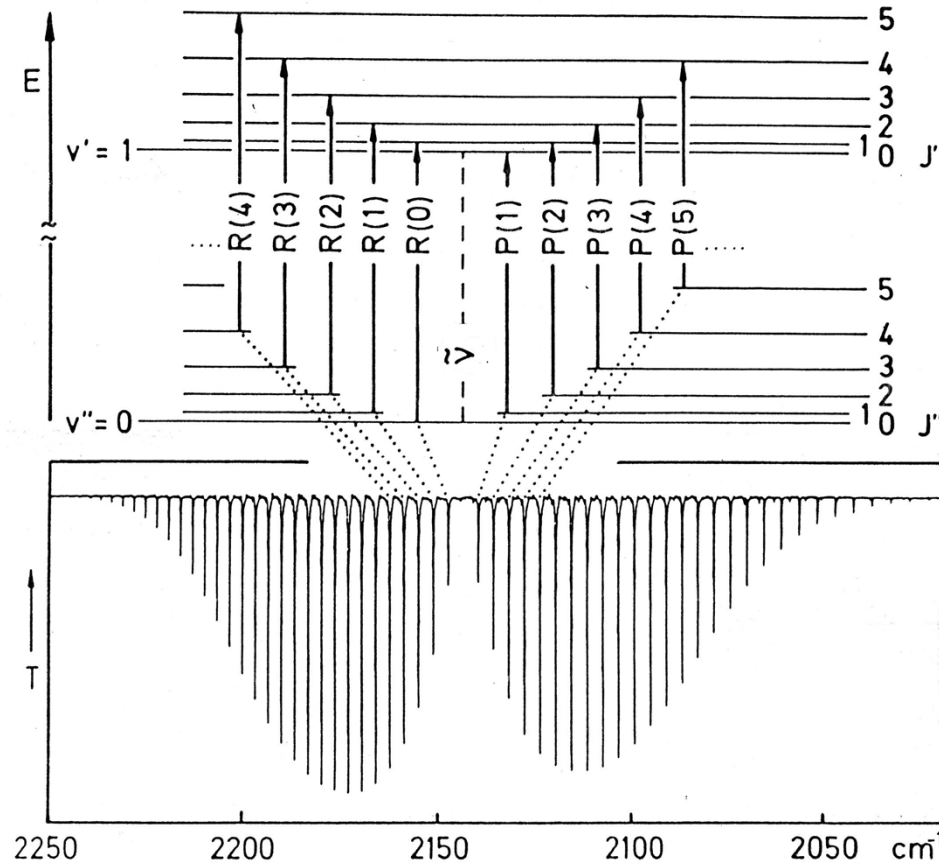
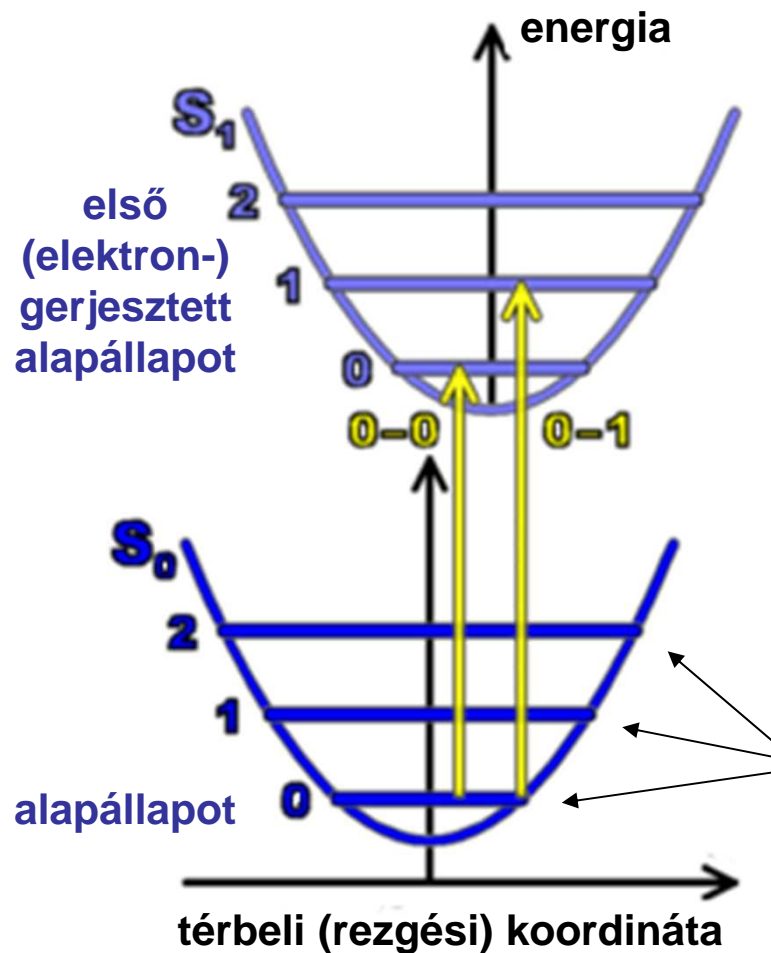


Figure 4.3-2 Assignment for the rotation-vibration lines of the CO fundamental vibration band.

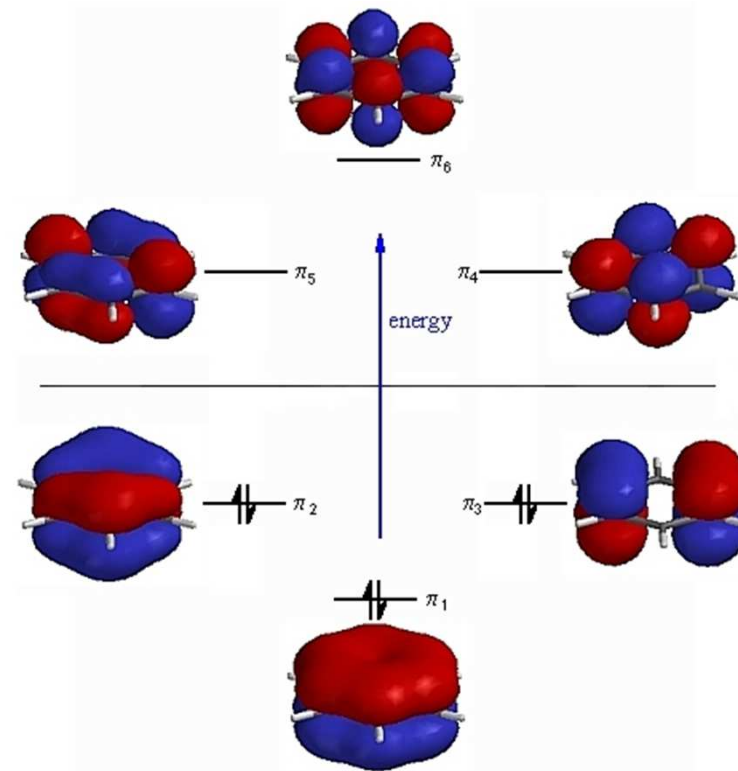
Gázfázisban egyszerre gerjesztődik a molekula rezgése és forgása. Kéttomos molekula esetében gerjesztés közben a rezgési és forgási kvantumszám is egyet változhat. Mivel szobahőmérsékleten többféle rezgési állapotban vannak a molekulák, ezért sok átmenet látunk.

Elektrongerjesztési (UV-látható) spektroszkópia

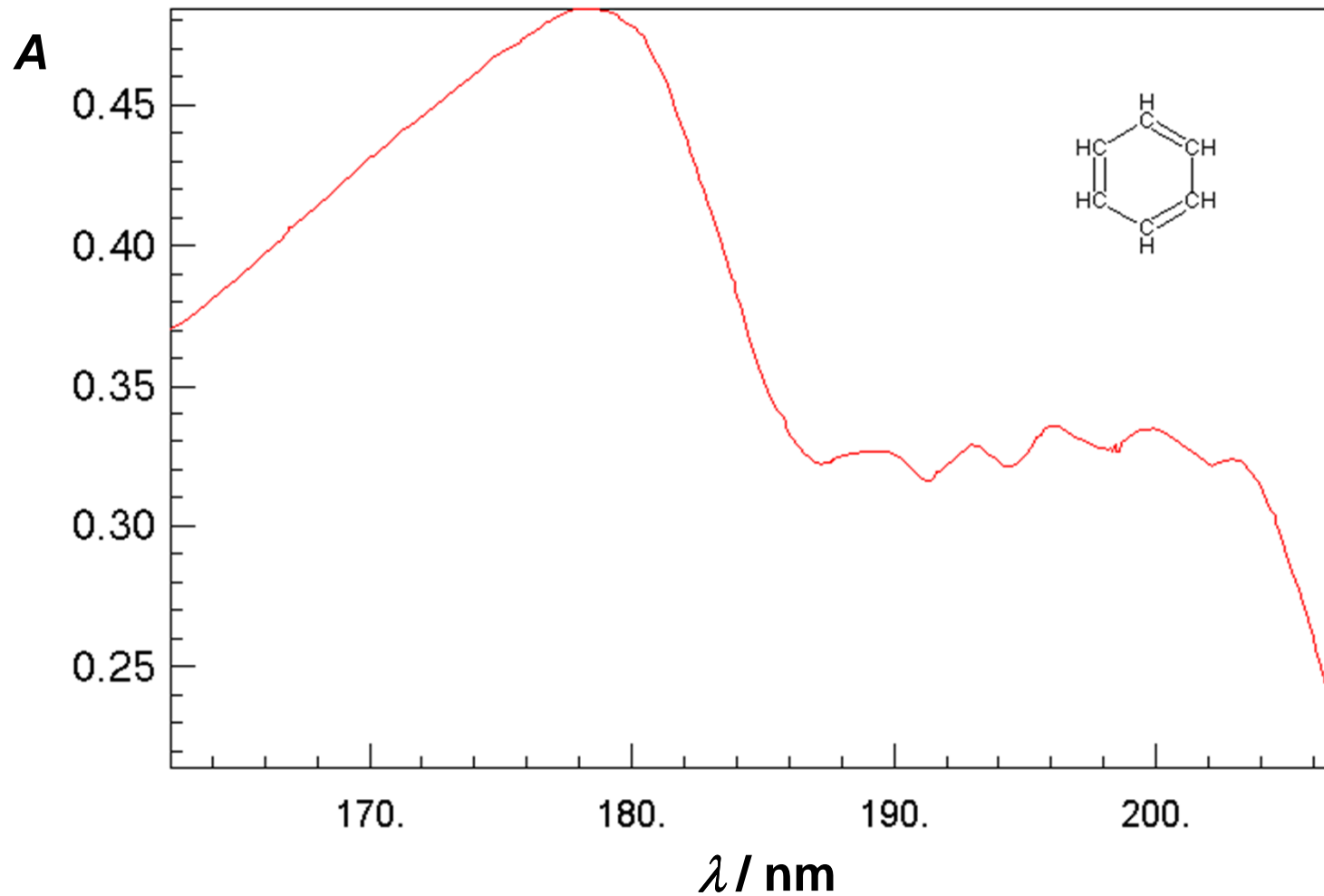


rezgési szintek

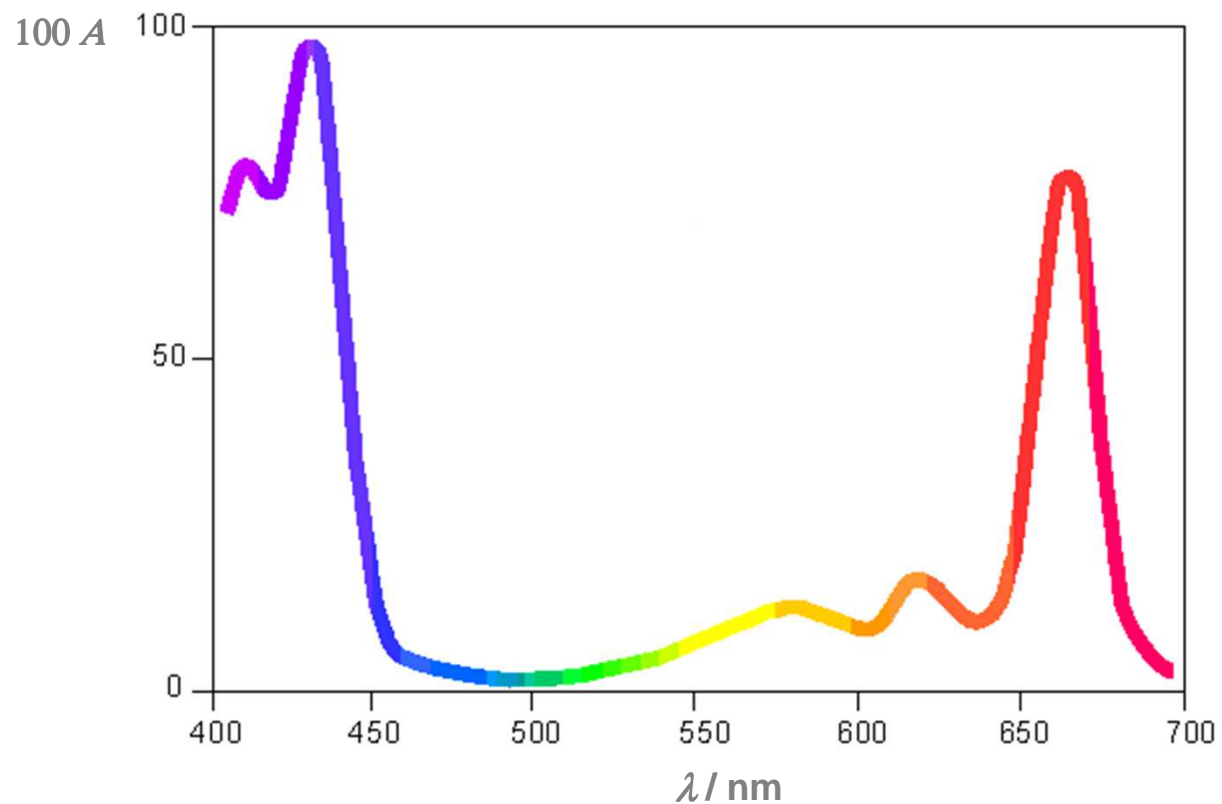
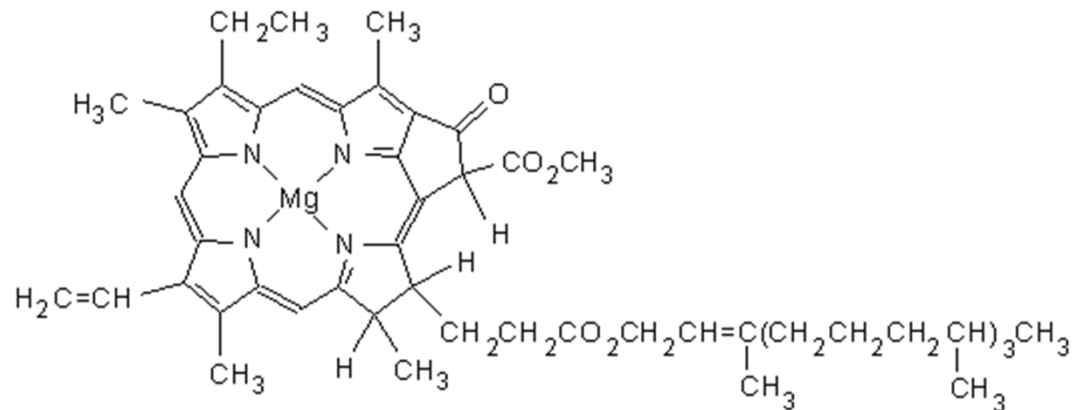
A benzol molekulapályái



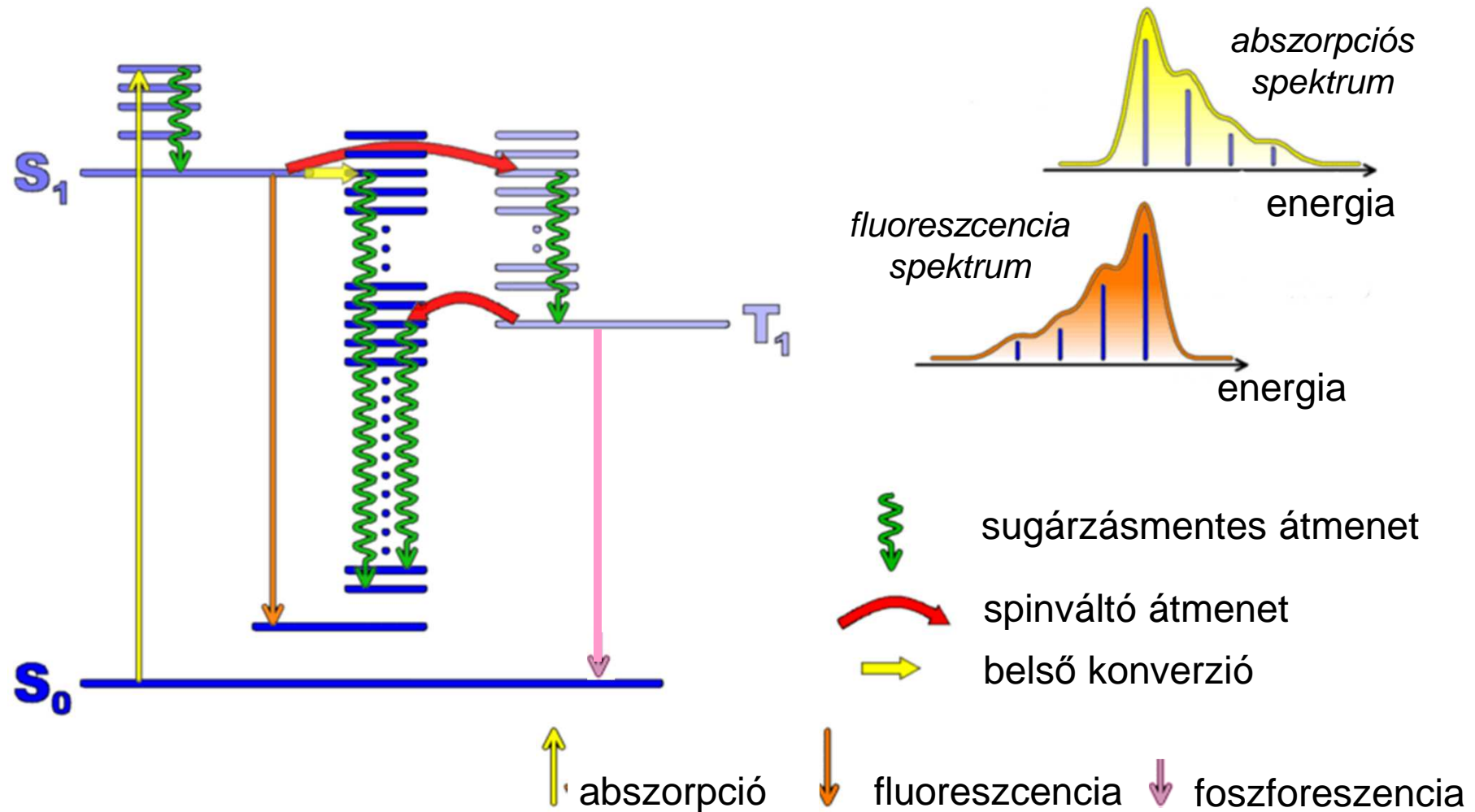
A benzol UV-látható spektruma



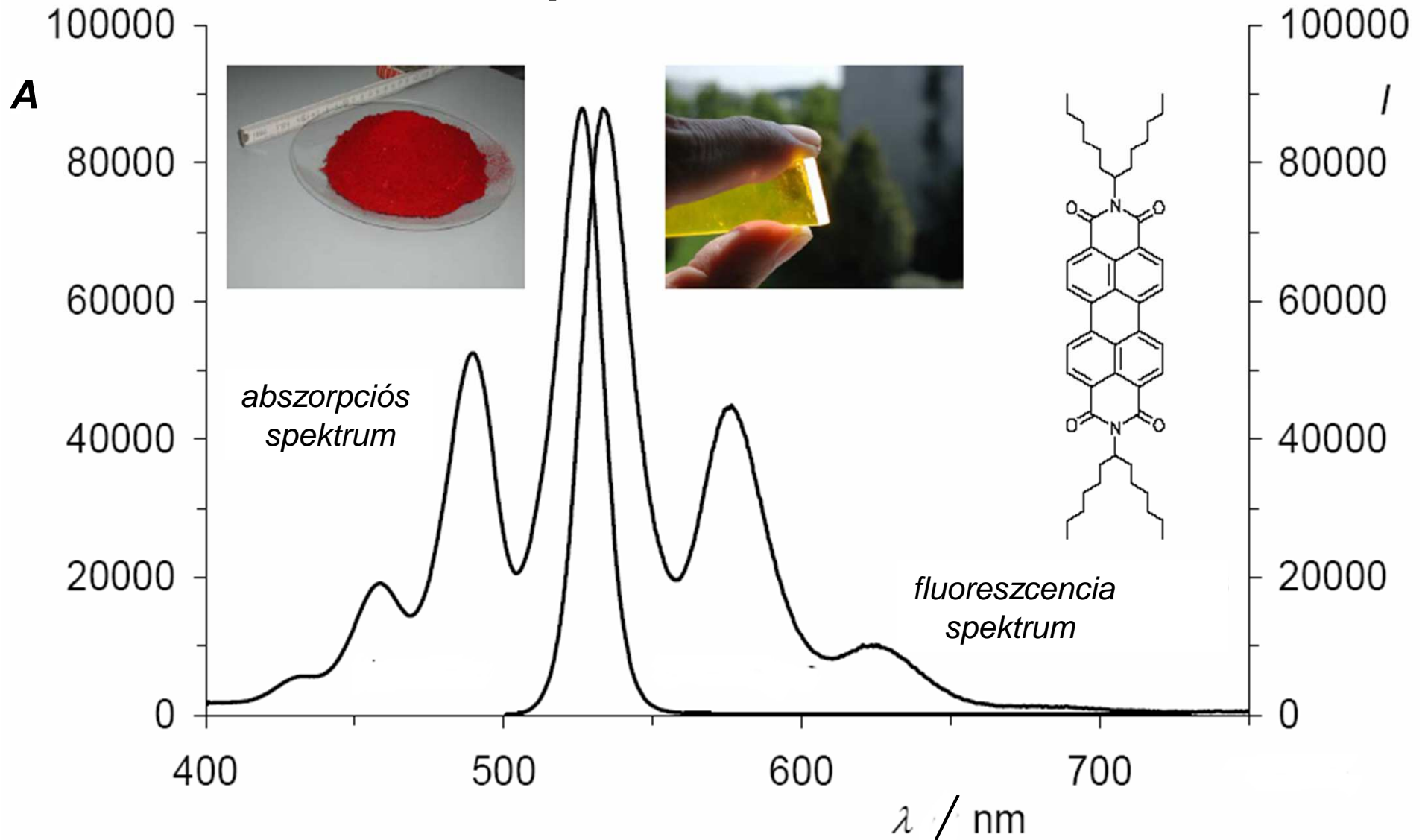
A klorofil UV-látható spektruma



Többatomos molekulák elektrongerjesztése: Jablonski-diagram

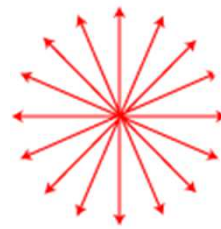


Abszorpció és fluoreszcencia spektrumok

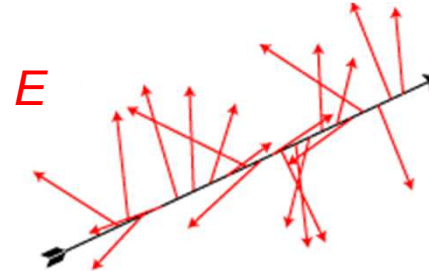


Polarizált fény

nem polarizált fény

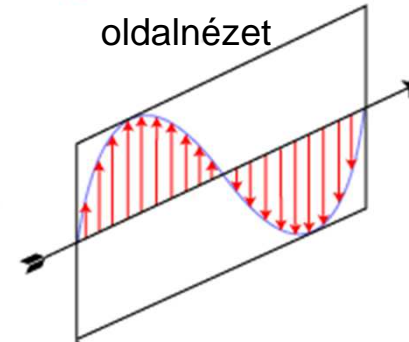


előnézet

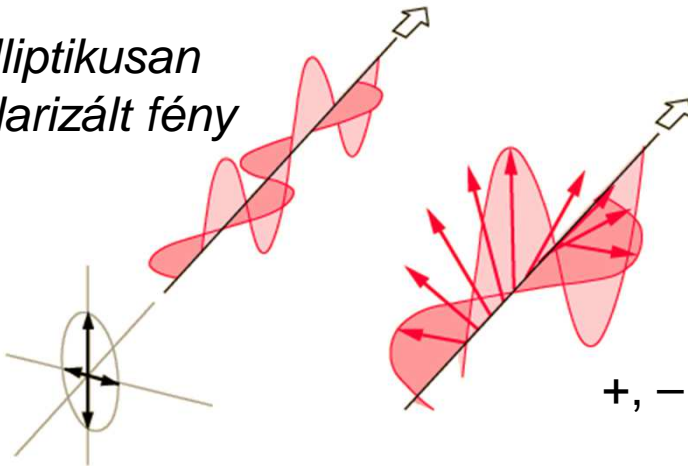


oldalnézet

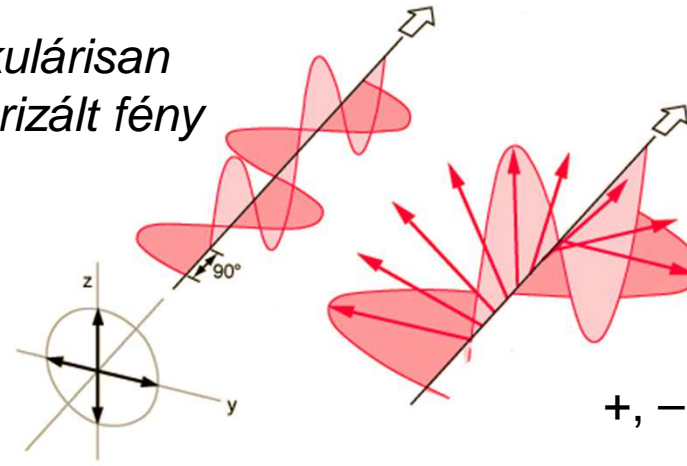
síkban polarizált fény

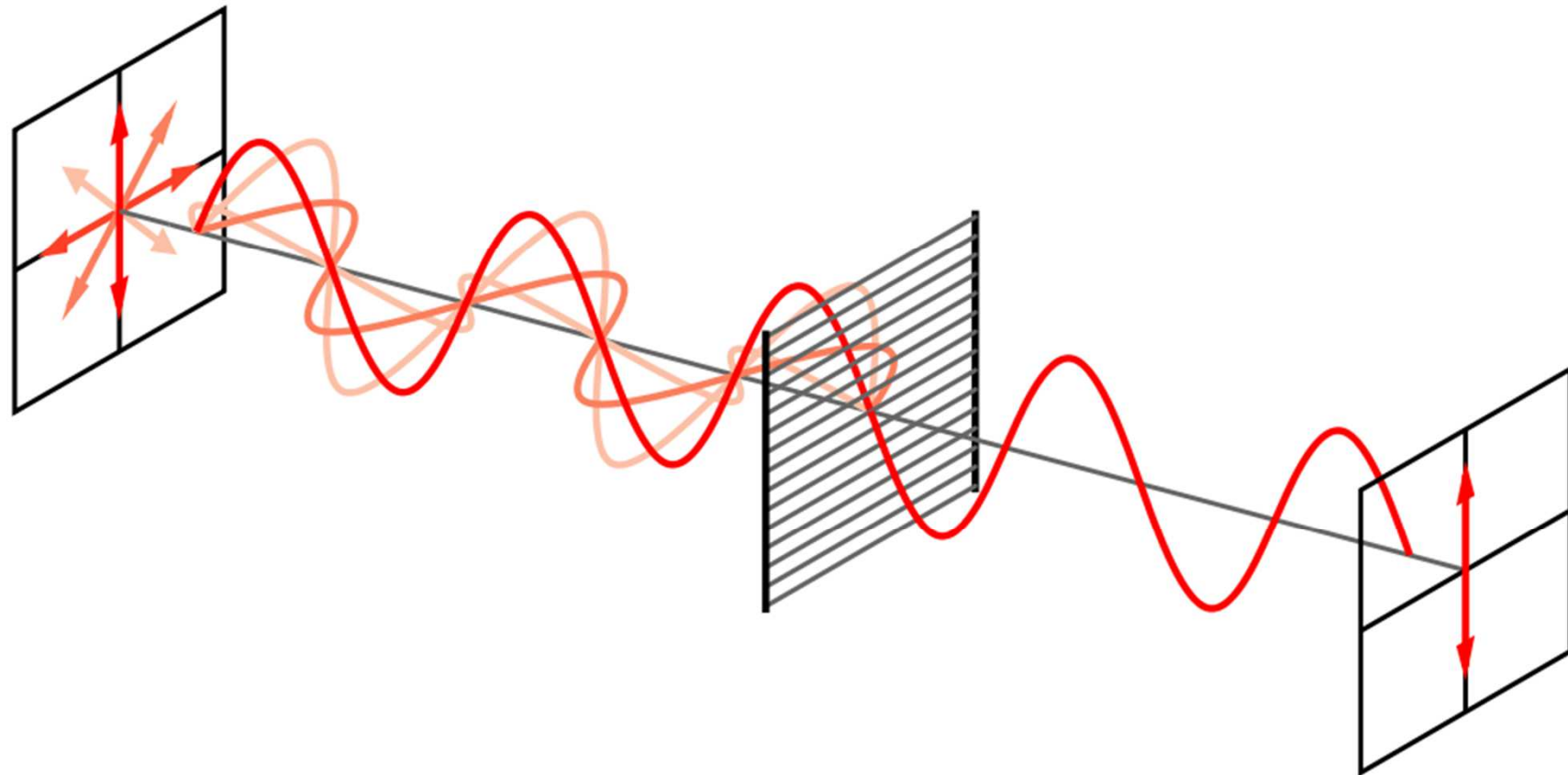


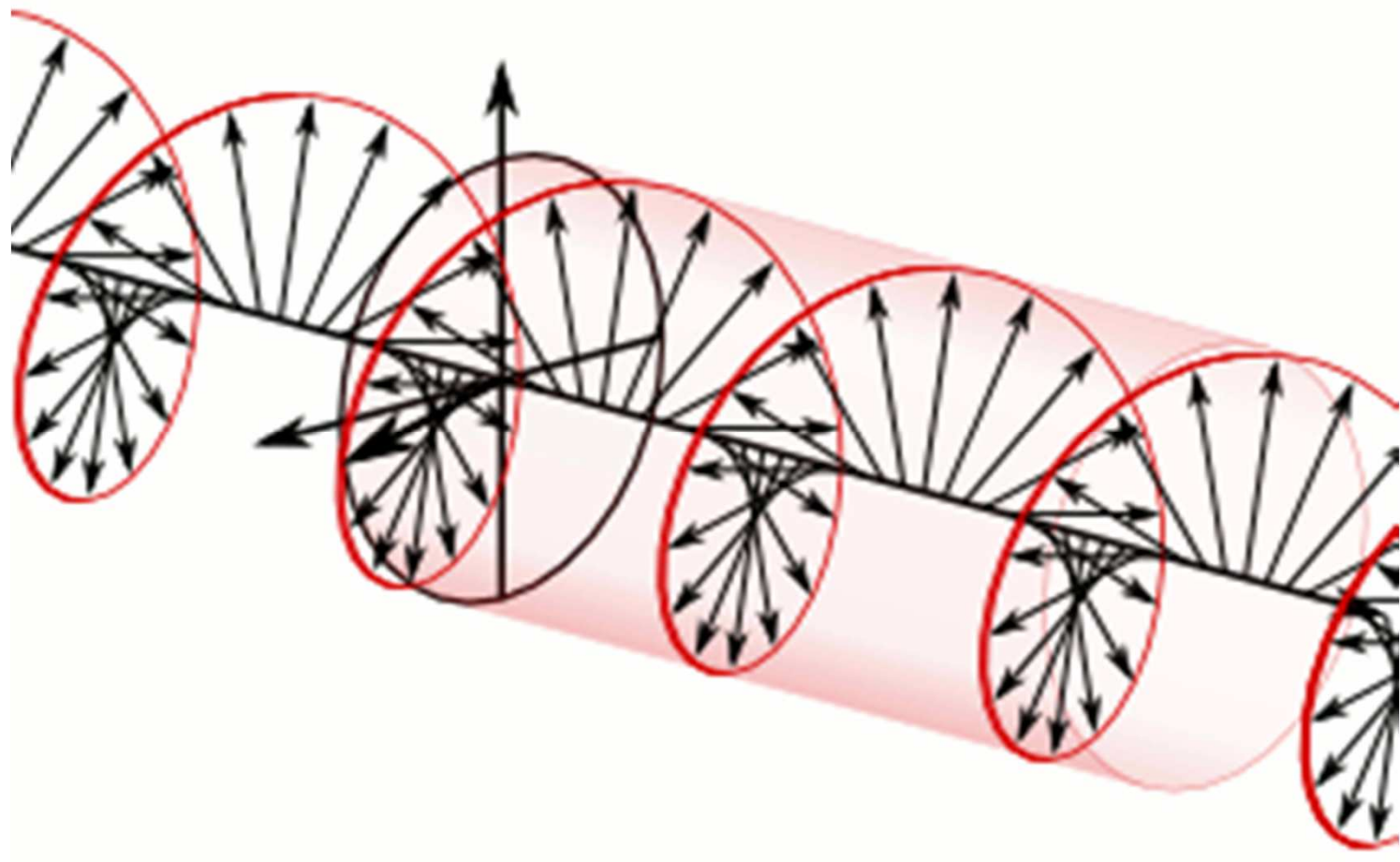
elliptikusan polarizált fény



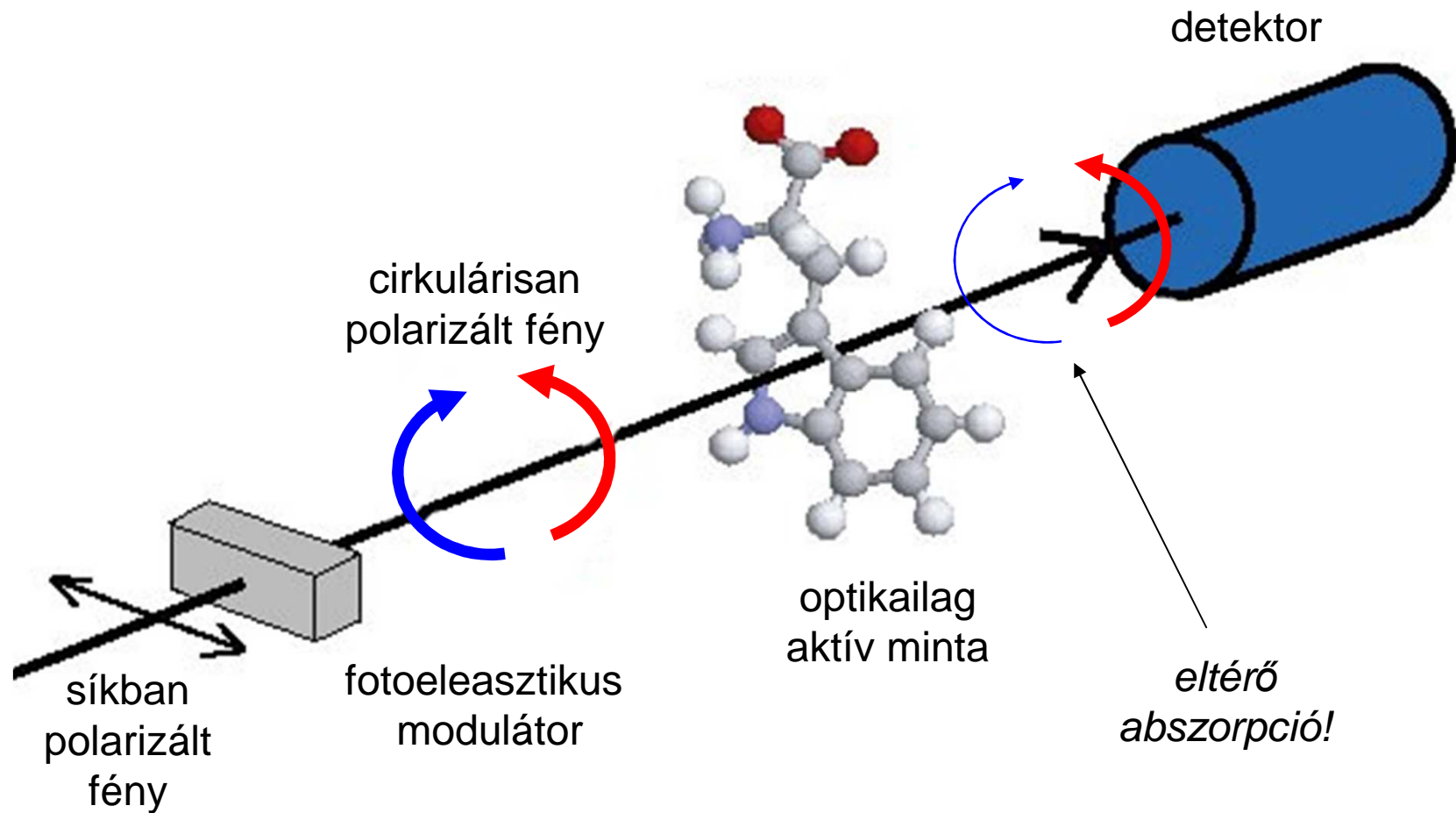
cirkulárisan polarizált fény



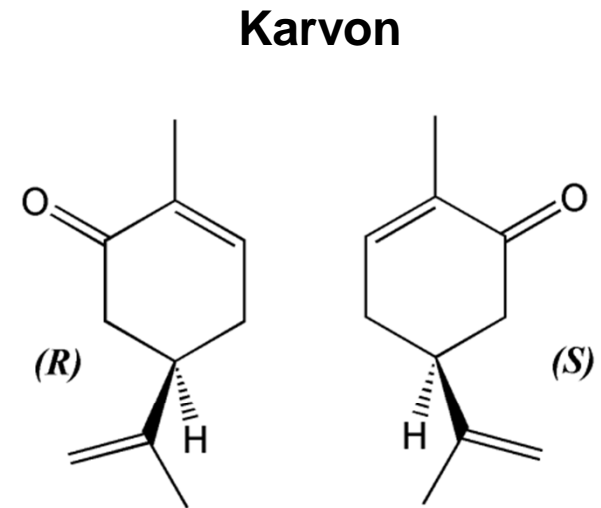
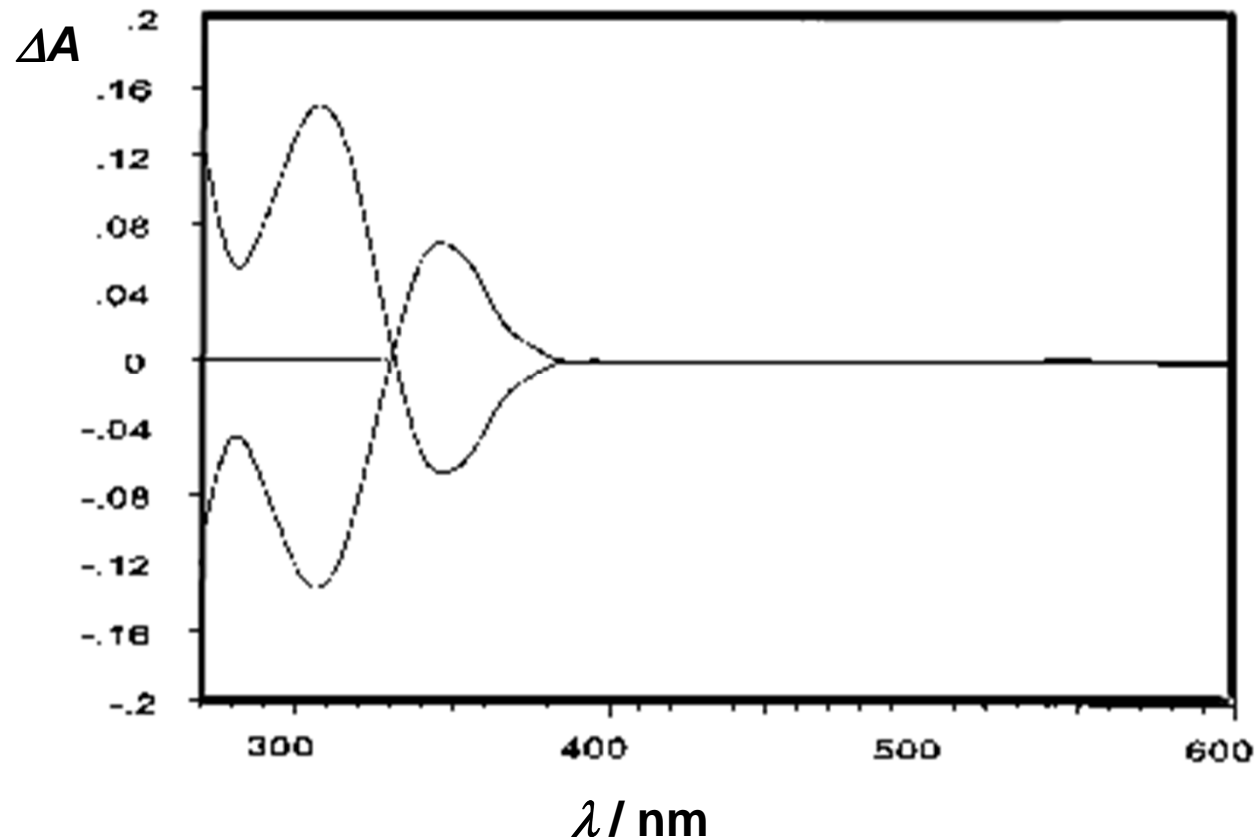




Cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópia



A karvon CD spektruma

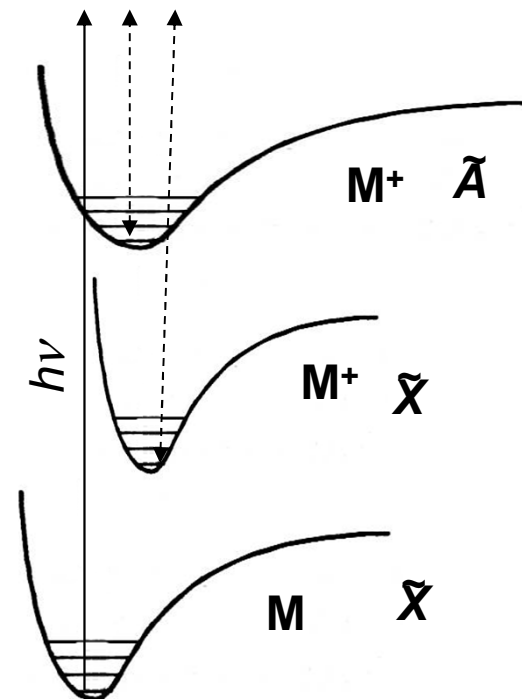
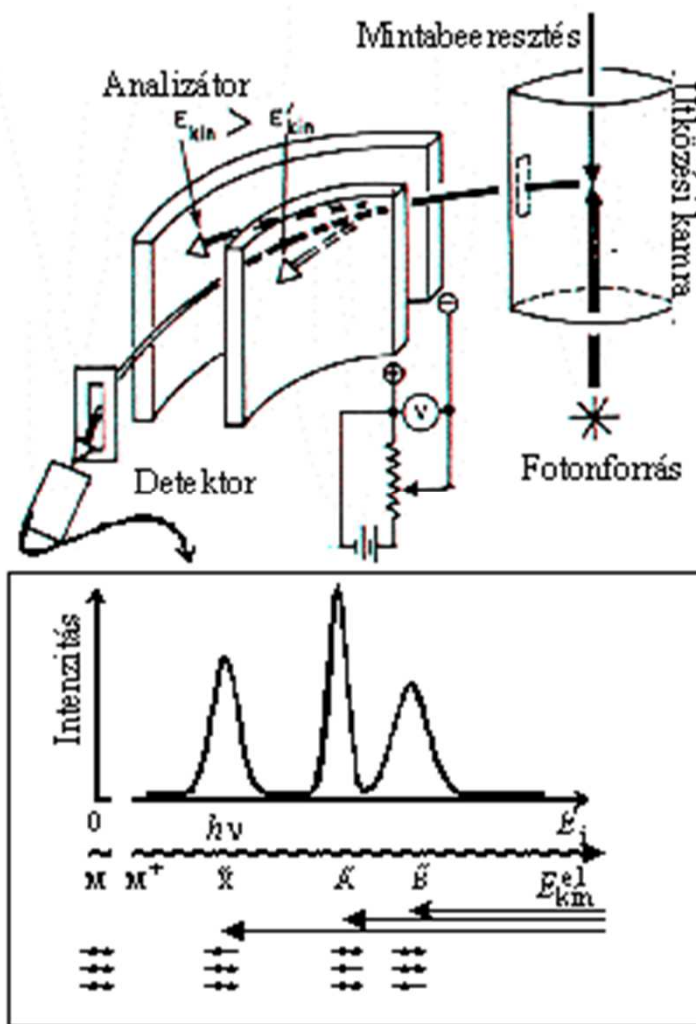


A menta ill.
kömény
illatanyaga

Elméleti számítások és/vagy ismert kiralitású hasonló vegyületekkel való összehasonlításból abszolút kiralitás meghatározása.

Fotoelektron-spektroszkópia

Ionizációs energiák meghatározása:



$$IE_i = h\nu - E_{i,kin}$$

**Koopmans-elv
(közelítés):**

$$IE_i = -\varepsilon_i$$

ε_i : i -ik molekulapálya energiája

A fotoelektron-spektroszkópia típusai

XPS: (X-ray) Röntgen
fotoelektron-spektroszkópia

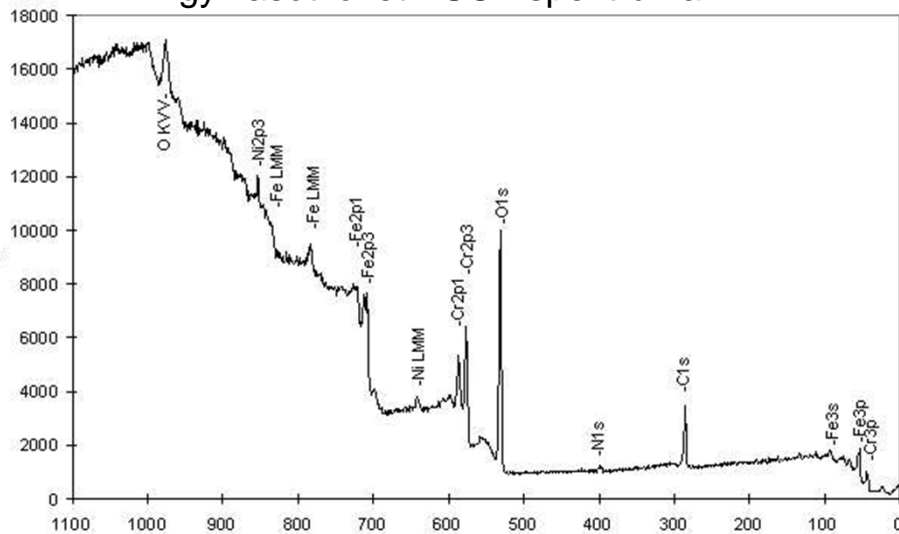
(**ESCA:** Electron Spectroscopy
for Chemical Analysis)

törzselektronok ionizációja



elsősorban minőségi elemzés

Egy vasötvözet ESCA spektruma



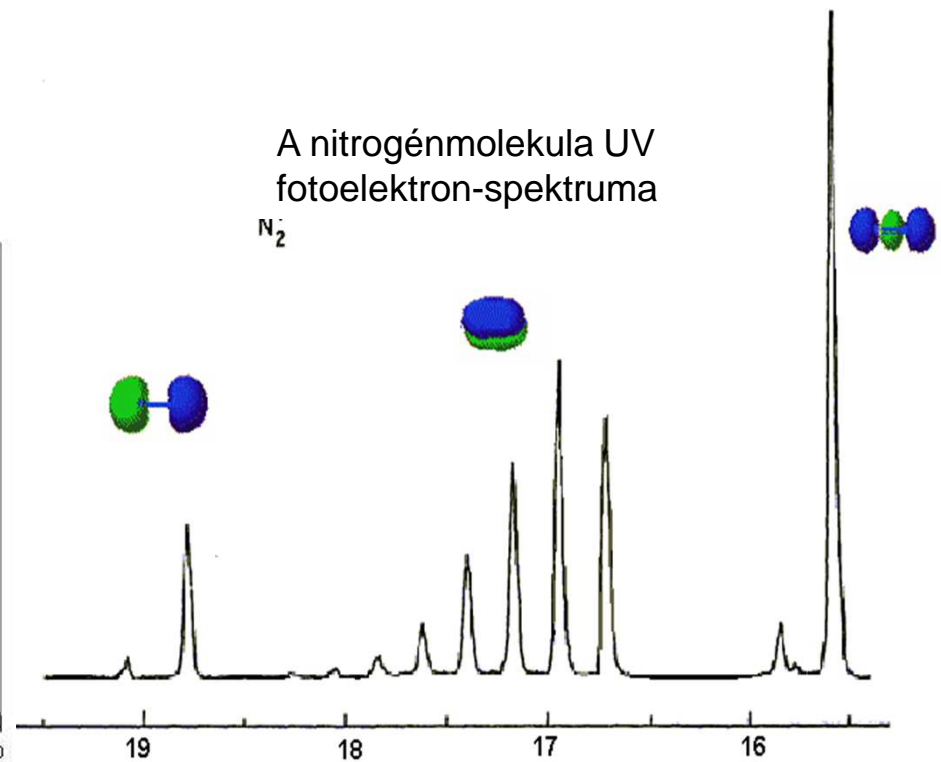
Ionizációs energia/eV

UPS: (Vákuum)UV
fotoelektron-spektroszkópia

*vegyértékelektronok ionizációja →
elsősorban molekulaszervezeti
információ*

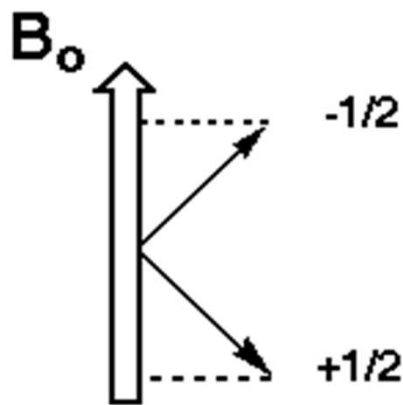
A nitrogénmolekula UV
fotoelektron-spektruma

N_2



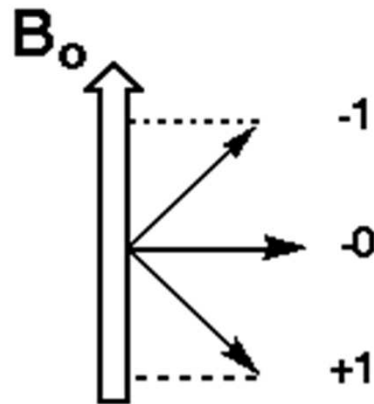
Ionizációs energia/eV

Eredő magspinű magok külső mágneses térben



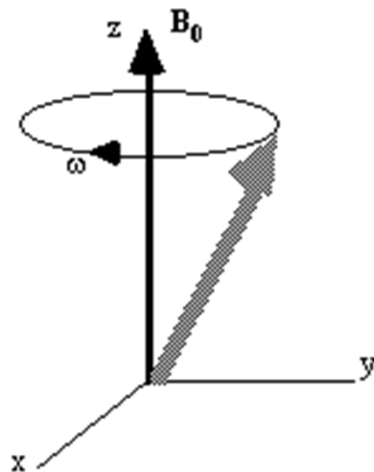
S=1/2

$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{31}\text{P}$



S=1

^{14}N



$$I = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

$$\mu = \gamma I$$

$$I_z = mh / 2\pi = m\hbar$$

$$\mu_z = \gamma I_z$$

S: magspin

I: impulzusnyomaték

μ : mágneses nyomaték

γ : giromágneses állandó

magfüggő állandó

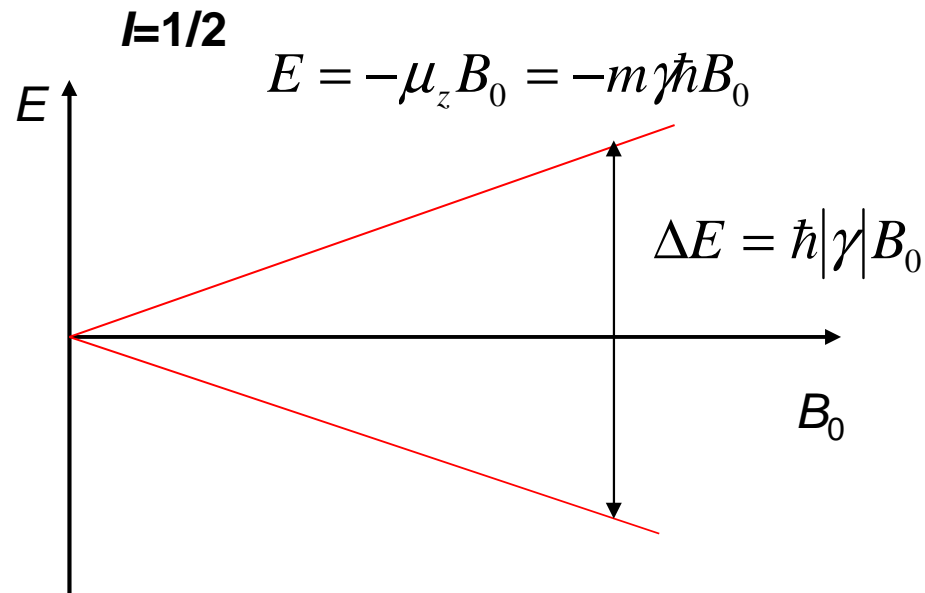
I_z : impulzusnyomaték

z-irányú komponense

m: mágneses kvantumszám

m: $-S, S+1, \dots, S-1, S$

Eredő magspinű magok külső mágneses térben



Mag	S	$\Delta E (B_0=2,3487 \text{ T})$	$g (\sim\gamma)$
^1H	$\frac{1}{2}$	100.00	5.585
^{10}B	3	10.75	0.6002
^{11}B	$\frac{3}{2}$	32.08	1.792
^{13}C	$\frac{1}{2}$	25.14	1.404
^{14}N	1	7.22	0.4036
^{15}N	$\frac{1}{2}$	10.13	-0.5660
^{17}O	$\frac{5}{2}$	13.56	-0.7572
^{19}F	$\frac{1}{2}$	94.07	5.255
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	19.87	-1.110
^{31}P	$\frac{1}{2}$	40.48	2.261
^{35}Cl	$\frac{3}{2}$	9.80	0.5472
^{37}Cl	$\frac{3}{2}$	8.16	0.4555
^{107}Ag	$\frac{1}{2}$	4.05	-0.2260
^{119}Sn	$\frac{1}{2}$	37.27	-2.082
^{127}I	$\frac{5}{2}$	20.00	1.118
^{199}Hg	$\frac{1}{2}$	17.83	0.996

DE!!! Elektronok árnyékolják a magokat.

Az árnyékolás mértéke függ a kémiai kötésektől, a *kémiai környezettől!*

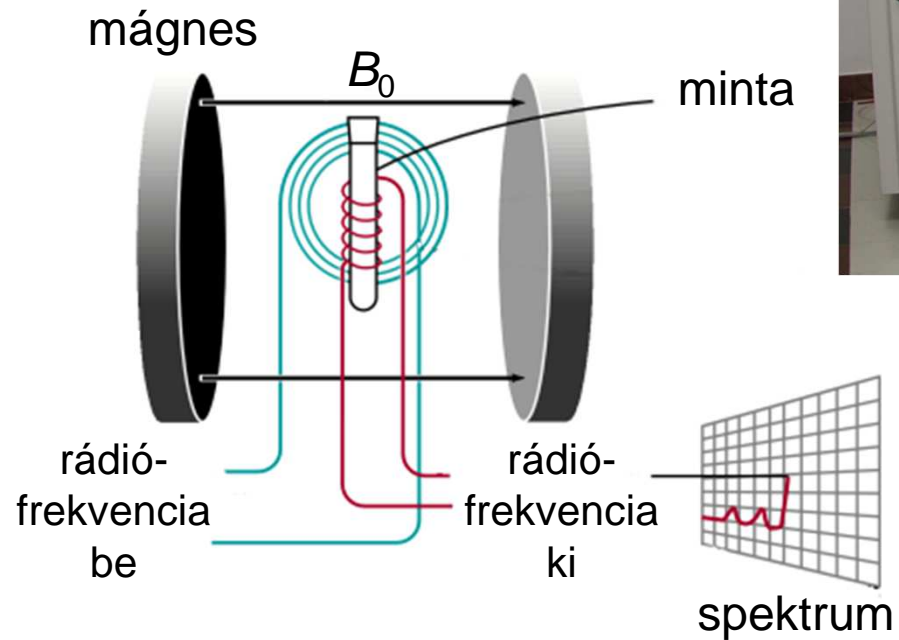
$$h\nu = \Delta E = \hbar|\gamma|(1 - \sigma)B_0$$

σ : árnyékolás

kémiai eltolódás: $\delta = \frac{V - V_{\text{referencia}}}{V_{\text{referencia}}}$ független B_0 nagyságától (ppm: „parts per million”)

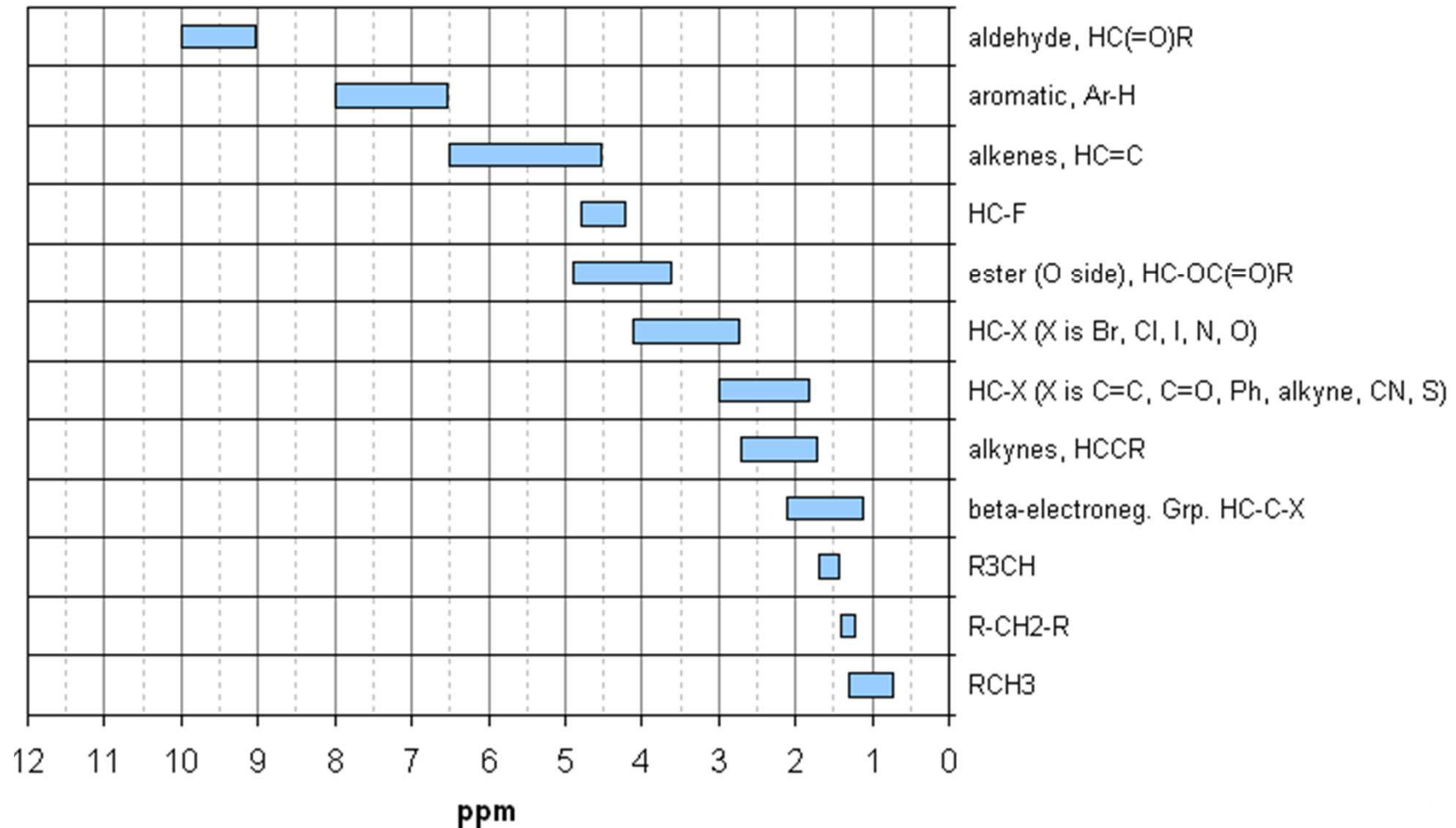
Mágneses magrezonancia (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance) spektroszkópia

Az NMR spektrométer



Jellemző ^1H NMR kémiai eltolódások

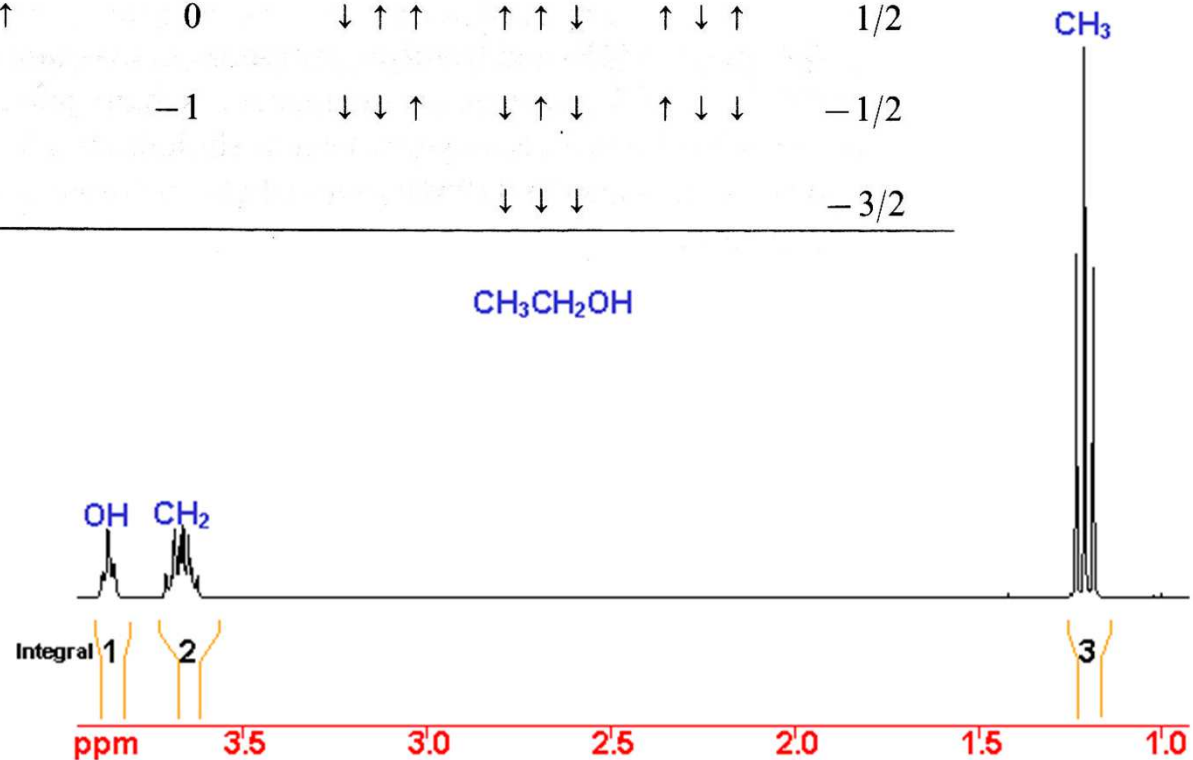
Referencia: Tetrametilszilán (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$)



Csatolások szomszédcsoport(ok) protonjaival

A $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ protonjainak spinelrendeződései

CH_2 -protonok	eredő spin	CH_3 -protonok	eredő spin
$\uparrow \uparrow$	1	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$3/2$
$\uparrow \downarrow$ $\downarrow \uparrow$	0	$\downarrow \uparrow \uparrow$ $\uparrow \uparrow \downarrow$ $\uparrow \downarrow \uparrow$	$1/2$
$\downarrow \downarrow$	-1	$\downarrow \downarrow \uparrow$ $\downarrow \uparrow \downarrow$ $\uparrow \downarrow \downarrow$	$-1/2$
		$\downarrow \downarrow \downarrow$	$-3/2$

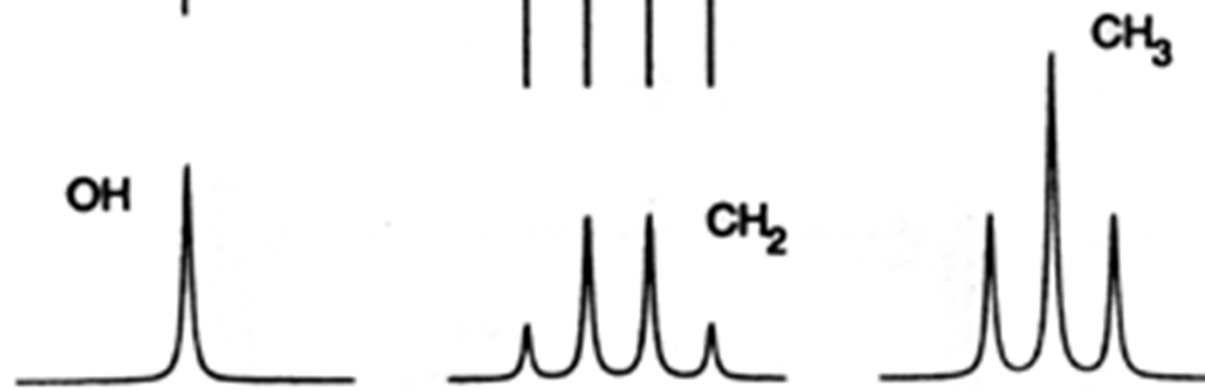


Csatolások szomszédcsoport(ok) protonjaival

Tiszta etanol

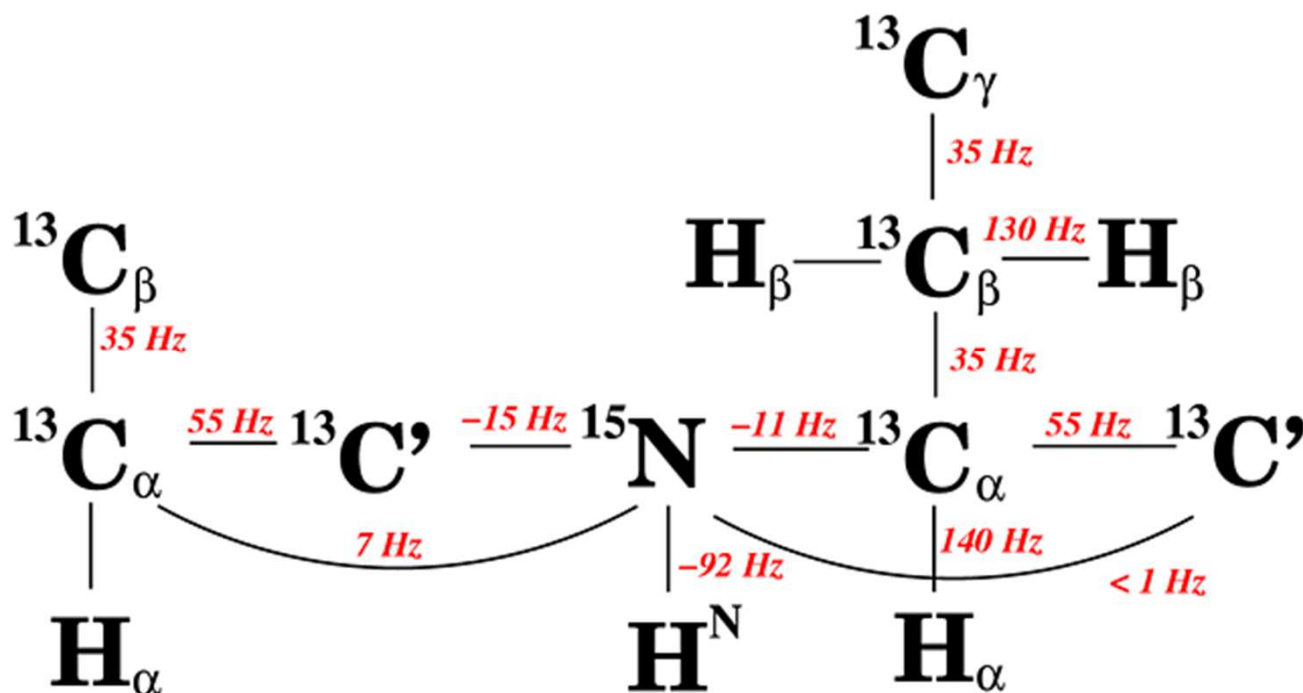


Etanol
+ sav
(OH-hidrogének gyors cseréje)



Csatolások szomszédcsoport(ok) protonjaival

Csatolás mértéke független a külső tértől, kötés típusra jellemző



Csatolás	J/Hz
C _{alpha} -H _{alpha}	140
C _{beta} -H _{beta}	130
C _{alpha} -C'	55
C _{alpha} -C _{beta}	35
C _{beta} -C _{gamma}	35
C _{alpha} -N	11
C _{alpha} -N (² J)	7
N-H ^N	90
N-C'	15
N-C' (² J)	<1

Nobel-díjak NMR spektroszkópiáért



Felix Bloch (1905 – 1983)

Fizikai Nobel-díj 1952-ben a mágneses magrezonancia jelenségéért



Edward M. Purcell (1905 – 1983)



Richard R. Ernst (1933 –)

Kémiai Nobel-díj 1991-ben NMR technikák kidolgozásáért



Paul C. Lauterbur (1929 –)

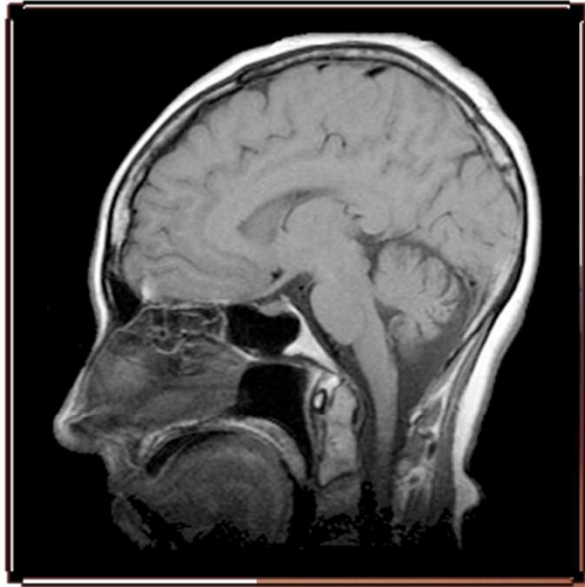
Orvosi Nobel-díj 2003-ban az orvos-diagnosztikai alkalmazásáért: MRI (Magnetic Resonance Imaging)



Sir Peter Mansfield (1933 –)

Számos egyéb NMR-hez szorosan kapcsolódó Nobel-díj, például 2002: Kurt Wüthrich fehérjék szerkezetének meghatározása NMR-rel

MRI



Elektronspin rezonancia (ESR, EPR) spektroszkópia

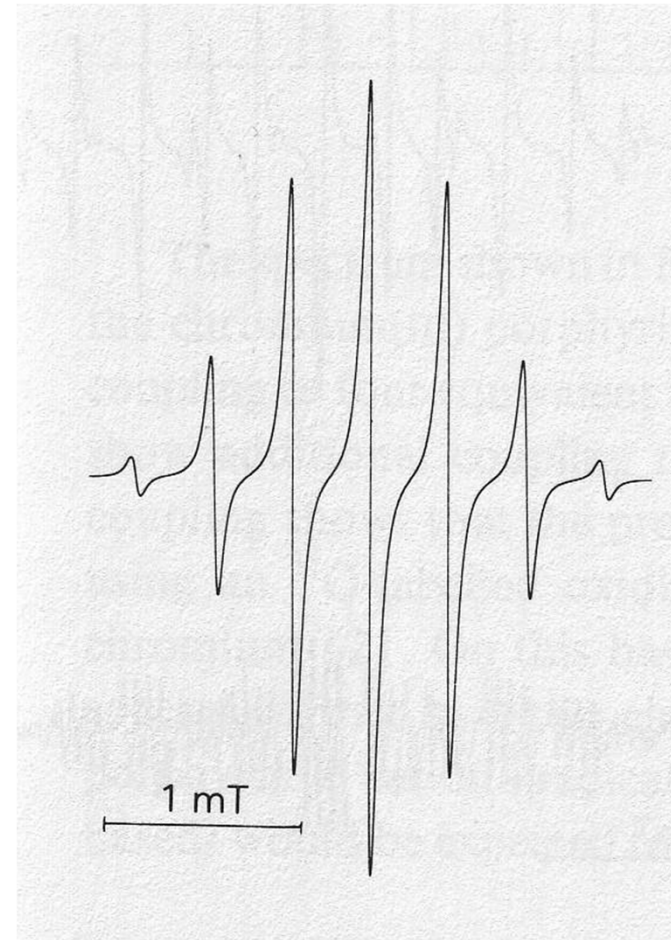
Eredő elektronspinnel rendelkező
molekulák (szabad gyökök,
fémkomplexek) vizsgálata.

Elv uaz, mint az NMR-nél.

Nagyobb mágneses momentum
miatt nagyobb felhasadás az
energiaszintek között.

Technikai okokból „derivált
spektrumot” vesznek fel.

A $C_6H_6^-$ gyök ESR spektruma



Csatolás a magspinekkel