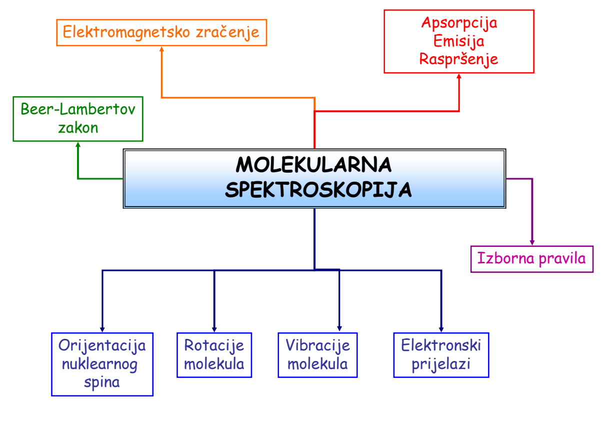
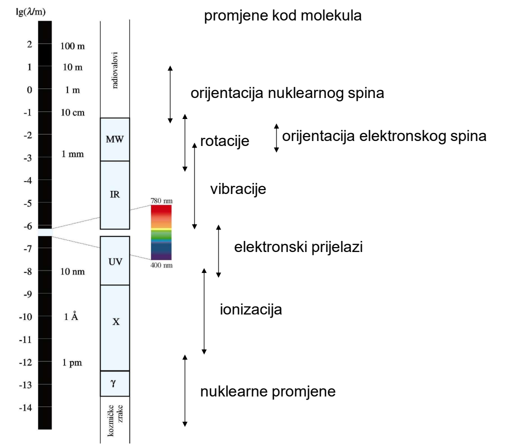


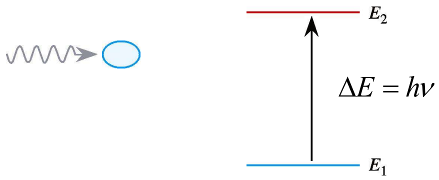




$$\lambda = \frac{c}{\nu} \qquad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \qquad \nu = c\tilde{\nu}$$

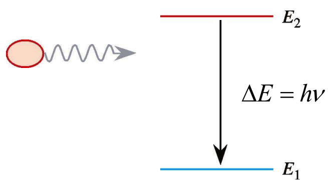
-Interakcija EMZ s materijom

-refleksija, transmisija, apsorpcija

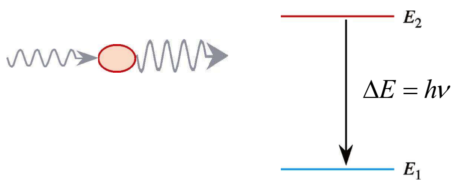
# Apsorpcija



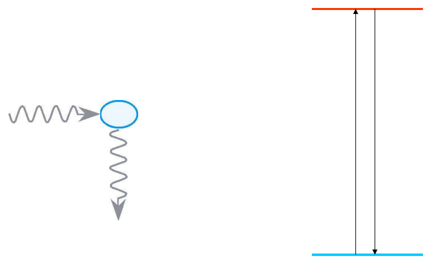

# Spontana emisija




# Inducirana (stimulirana) emisija



# Raspršenje



## Interakcija EMZ s materijom

$$I_0 = I_{\text{refl}} + I_{\text{aps}} + I_{\text{trans}}$$

$\rho = I_{\text{refl}} / I_0$ reflektancija

$\alpha = I_{\text{abs}} / I_0$ apsorptancija

$\tau = I_{\text{trans}} / I_0$ transmitancija

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \qquad \alpha + \tau = 1$$

## Lambert- Beerov zakon

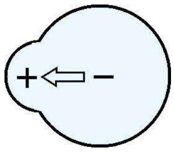
Johann Heinrich Lambert (1728-1777)

Jean-Henri Lambert

August Beer (1825 -1863)

$$A = \varepsilon\, b\, c$$

# Električni dipolni moment

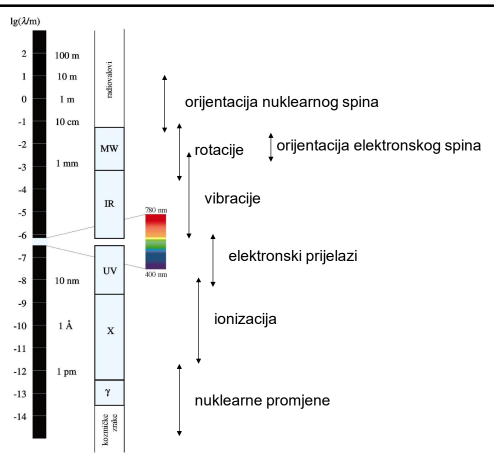



HCl

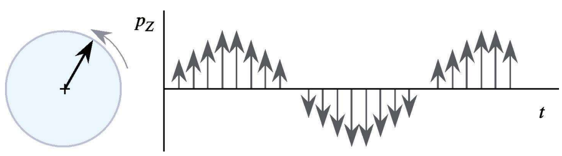
polarna molekula

$$\vec{p} = \sum_i Q_i \vec{r}_i$$

dipolni moment

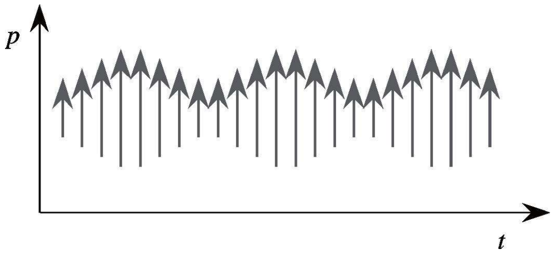



## Rotacija molekula

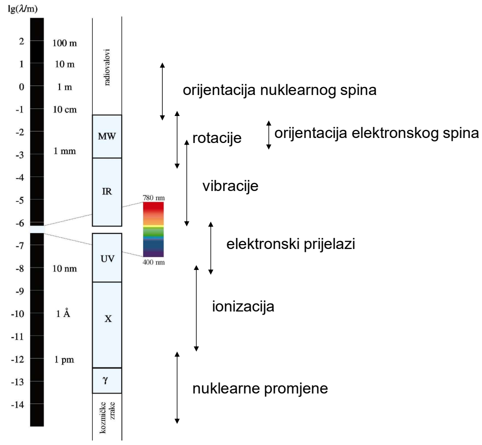



- kod molekule koja ima stalni dipolni moment vrtnjom dipola mijenjaju se prostorne komponente dipolnog momenta s vremenom

## Vibracija molekula




- vibracija uzrokuje periodičnu promjenu dipolnog momenta




## Molekularna spektroskopija
## Rotacija molekula

-mikrovalno područje, daleki IR
(λ ≈ 1 mm – 100 μm)

- plinoviti uzorci

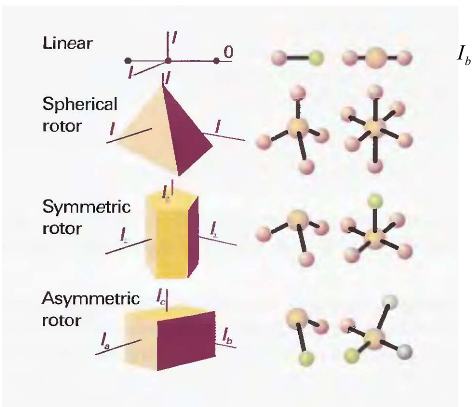
- model krutog rotora

## Molekularna spektroskopija
## Rotacija molekula

-mikrovalno područje, daleki IR (λ ≈ 1 mm – 100 μm)

- plinoviti uzorci

- model krutog rotora




$I_b = I_c; \quad I_a = 0$

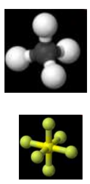
$I_a = I_b = I_c$

$I_a = I_b < I_c$

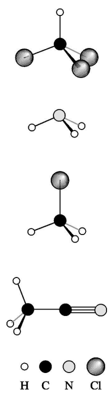
$I_a < I_b = I_c$

$I_a < I_b < I_c$

Sferni rotori

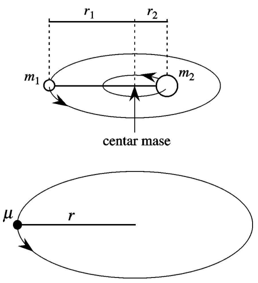


Simerični rotori




Asimerični rotori

## Rotacija dvoatomne molekule




Stvarna vrtnja oko centra mase

Ekvivalentna vrtnja

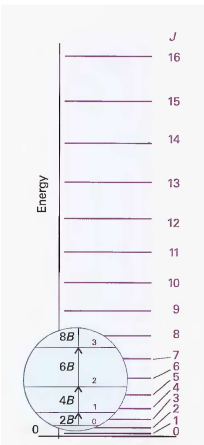
## Linearne molekule

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

I. Klasični hamiltonijan $$H = \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} = \frac{P^2}{2I_b}$$

II. Kvantnomehanički hamiltonijan $$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2I_b}$$

III. Schrödingerova jednadžba $$\frac{1}{2I_b}\hat{P}^2\Psi_r = E_r\Psi_r$$




Rješenje Schrödingerove jednadžbe:

**Energije krutih linearnih molekula**

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1)$$

$$\tilde{F}(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I_b c} J(J+1) = \tilde{B}J(J+1)$$

rotacijski term

$$F(J) = \frac{E_r}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I_b} J(J+1) = BJ(J+1)$$

Rješenje Schrödingerove jednadžbe:

**valne funkcije**

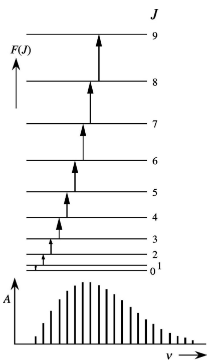
kugline funkcije koje ovise o dva kuta $\vartheta$ i $\varphi$ a označuju se kvantnim brojevima $J$ i $m$

Izborna pravila:
$\Delta J = +1$
$\Delta m = 0$

kvadrat valne funkcije opisuje orijentaciju molekule u prostoru

$$\tilde{\nu} = F(J') - F(J'') = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$

## Rotacijski spektri



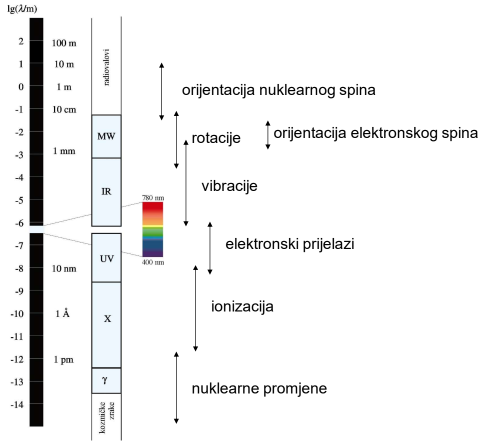

Razlika između energetskih nivoa
→
valni brojevi linija u spektru

$$\tilde{\upsilon} = 2B(J+1)$$

## Intenziteti linija

- ovisi o dipolnom momentu molekule
- ovisi o napućenosti energetskih nivoa

$$N_J \propto (2J+1)\exp\left[\frac{-hc}{kT}\tilde{B}J(J+1)\right]$$




## Molekularna spektroskopija
## Vibracije molekula

- uslijed vibriranja dolazi do periodičke promjene dipolnog momenta

- IR – područje elektromagnetskog zračenja ( ≈ 300 cm$^{-1}$ – 3000 cm$^{-1}$)

- Nelinearne molekule: 3N-6 načina vibriranja

- Linearne molekule: 3N-5 načina vibriranja

### Vibracije dvoatomnih molekula

#### Harmonijski oscilator

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Gibanje dviju čestica mase $m_1$ i $m_2$ može se svesti na gibanje jedne čestice reducirane mase $\mu$

$$V(x) = \tfrac{1}{2}kx^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\Psi_v}{dx^2} + \frac{kx^2}{2}\Psi_v = E_v\Psi_v$$

Schrödingerova jednadžba

IV. Rješenje Schrödingerove jednadžbe – Harmonijski oscilator

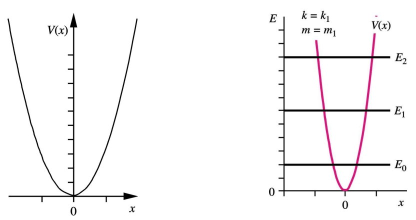
Energija $E_v = h\nu_e\left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad v = 0, 1, 2, \ldots$

Klasična frekvencija titrala $\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Klasični valni broj HO $\omega_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Vibracijski term $G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad v = 0, 1, 2, \ldots$

### Vibracije dvoatomnih molekula




Harmonijski oscilator – izborno pravilo:

$\Delta v = 1$

Harmonijski oscilator – valni broj apsorbiranog zračenja:

$$\tilde{\nu} = G(v+1) - G(v) = \omega_e$$

## Anharmonijski oscilator

Morseov potencijal

$$V(x) = hcD_e\left\{1 - e^{-\beta(r-r_e)}\right\}^2$$

Vibracijski term

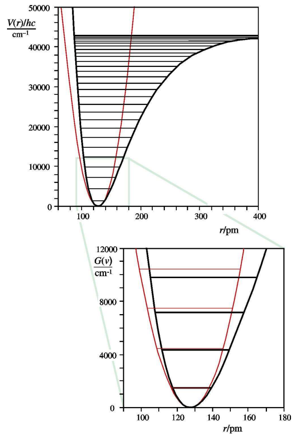
$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 \qquad v = 0,1,2,\ldots$$

Razlika susjednih termova

$$\Delta G(v) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1)$$

Druga razlika susjednih termova

$$\Delta G(v+1) - \Delta G(v) = -2\omega_e x_e$$




Energija disocijacije

$$\Delta G(v) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) = 0$$

$$v_{max} = \frac{1}{2x_e} - 1$$

$$G(v_{max}) = D_e$$

Anharmonički oscilator – izborno pravilo:

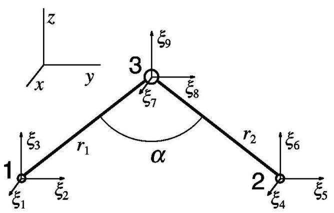
$\Delta v$ = 1, 2, ...

osnovni prijelazi

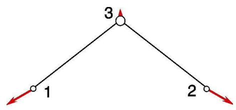
gornji ili viši tonovi

vruće vrpce

Vibracije višeatomnih molekula

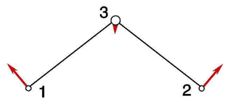



simetrija



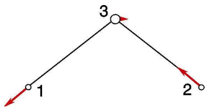

$a_1$ $\nu_1$ 3000 cm⁻¹

simetrično istezanje



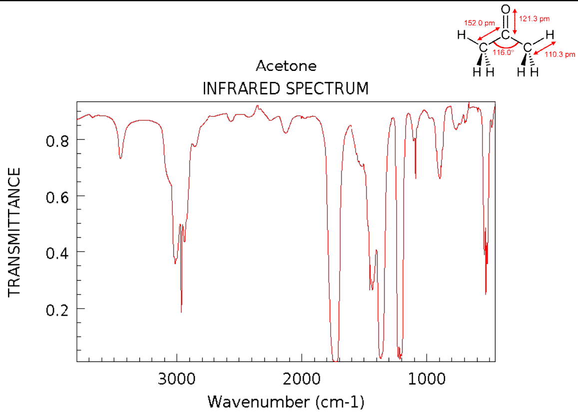

$a_1$ $\nu_2$

deformacija kuta




$b_2$ $\nu_3$

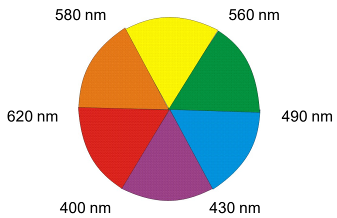
antisimetrično istezanje




NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

# Elektronski prijelazi
# Elektronski spektri

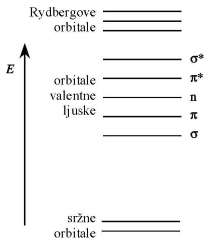
- interakcija sa zračenjem u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra




# Elektronski prijelazi

- osnovno elektronsko stanje neke molekule okarakterizirano je nekom elektronskom konfiguracijom
- apsorpcijom zračena u vidljivom ili ultraljubičastom dijelu spektra molekule mogu prijeći u pobuđena elektronska stanja – drugačija elektronska konfiguracija

# Vrste orbitala u molekuli




tipovi orbitala kod molekula i kvalitativni odnosi pripadnih energija

$$\tilde{\upsilon} = \frac{E_i}{hc} - \frac{R}{(n-\delta)^2}$$

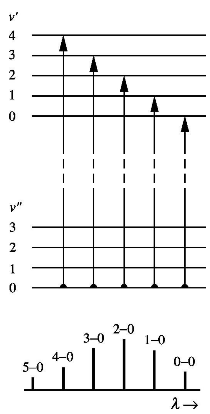
Prijelazi:
- prema tipu orbitala čija se napučenost mijenja
- prema multiplicitetu elektronskih stanja

vibronski prijelazi – promjena i elektronske i vibracijske energije

rovibronske linije

# PROGRESIJE

- vibronske vrpce koje nastaju prijelazima iz zajedničke početne razine redom na sve više razine drugog elektronskog stanja




$$\Delta\tilde{\upsilon} = \omega_e'$$

# Informacije dobivene analizom elektronskih spektara

1. Elektronska struktura molekula
2. Rovibronska struktura vrpci daje informacije koje se mogu dobiti i iz vibracijskih i rotacijskih spektara
3. Tip veze
4. Kvalitativna analiza
5. Kvantitativna analiza

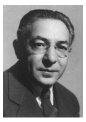
**NMR**

**NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA**

# Kako radi spektroskopija NMR?

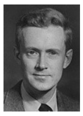
- metoda koja se najčešće koristi za strukturnu i konformacijsku analizu različitih molekula
- temelji se na mjerenju apsorpcije elektromagnetskog zračenja i to u području do 900 MHz
- u tom području apsorbiraju jezgre atoma, a najčešće proučavane jezgre su proton $^{1}H$, ugljik $^{13}C$, fluor $^{19}F$ i fosfor $^{31}P$

# Povijest NMR



- 1930. Isidor Rabi
- Rezonancija atomskih spektara i magnetske zrake
- 1944. Nobelova nagrada za fiziku
- *for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei.*

- 1946. Felix Bloch (Stanford)
- 1946. Edward Purcell (Harvard)
- 1952. Nobelova nagrada za fiziku
- *for their development of new methods for nuclear magnetic precision measurements and discoveries in connection therewith*



# Kako radi spektroskopija NMR?

- jezgra se vrti oko neke osi te zbog toga ima vlastiti impulsni moment (kutnu količinu gibanja), tzv. nuklearni spin.
- jezgra sa spinskim kvantnim brojem *I* ima sljedeća svojstva:

1. nuklearni impulsni moment (spin) u iznosu $\sqrt{I(I+1)}\hbar$
2. komponentu impulsnog momenta $m_I\hbar$ oko neke osi gdje je $m_I = I, I-1, ...., -I$
3. magnetski moment koji je proporcionalan impulsnom momentu s konstantom proporcionalnosti $\gamma$ = magnetnožirski omjer i čiju orijentaciju odnosu na neku os određuje vrijednost $m_I$.

# Kako radi spektroskopija NMR?

- spin i magnetni moment mogu zauzeti ukupno 2*I* + 1 različitih orijentacija u odnosu na os vrtnje
- u slučaju protona $^{1}H$ i svih ostalih jezgri s $I = \frac{1}{2}$ (npr. $^{13}C$, $^{19}F$, $^{31}P$), ukupan broj orijentacija je 2, a stanja koje jezgra može zauzeti označavaju se sa:
- 1. $\alpha$ $\quad m_I = +\frac{1}{2}(\uparrow)$
- 2. $\beta$ $\quad m_I = -\frac{1}{2}(\downarrow)$

# Kako radi spektroskopija NMR?

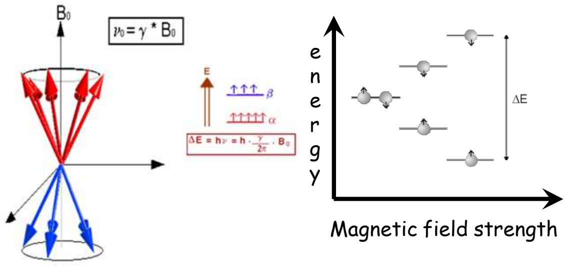
- bez utjecaja vanjskog magnetnog polja stanja $\alpha$ i $\beta$ imaju jednaku energiju – degenerirana su
- ukoliko primijenimo vanjsko statično homogeno polje *B*, doći će do interakcije između magnetnog momenta i vanjskog polja koja će izazvati odvajanje energijskih razina u ovisnosti o intenzitetu primijenjenog vanjskog polja
- razlika između te dvije razine iznosi:

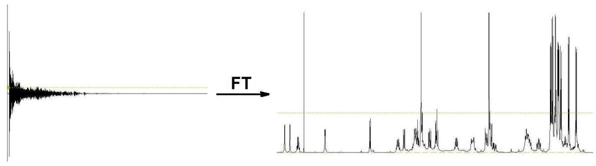
$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B$$

- prijelaz između ta dva energetska stanja događa se pomoću apsorpcije ili emisije elektromagnetnog zračenja frekvencije:

$$\nu_o = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

# Kako radi spektroskopija NMR?




# Kako radi spektroskopija NMR?

Utjecaji kemijske okoline

- jezgre se nikad ne nalaze same u magnetskom polju, pa je polje koje one «osjećaju» rezultat raznih utjecaja iz okoline
- dva su glavna efekta kemijske okoline – kemijski pomak i spin-spin cijepanje

# Kako radi spektroskopija NMR?

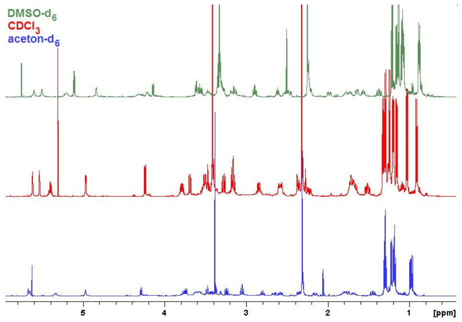
- Kemijski pomak
- kemijski pomak uzrokuju mala magnetska polja koja stvaraju elektroni koji se nalaze u blizini jezgre. Ta polja su obično suprotnog predznaka vanjskom magnetskom polju, pa su jezgre izložene manjem rezultirajućem polju od vanjskog, odnosno one su zasjenjene. Jačina rezultirajućeg polja je direktno proporcionalna vanjskom polju:
- $$B_{rezultirajuće} = B_{vanjsko}(1-\sigma)$$
- pa su razmaci između pikova uzrokovani kemijskim pomakom direktno proporcionalni jačini vanjskog polja. Parametar kemijskog pomaka je bezdimenzijska veličina i pokazuje relativni pomak u ppm (dijelovima na milijun) u odnosu na neki standard.

# Kako radi spektroskopija NMR?

**Spin-spin cijepanje**

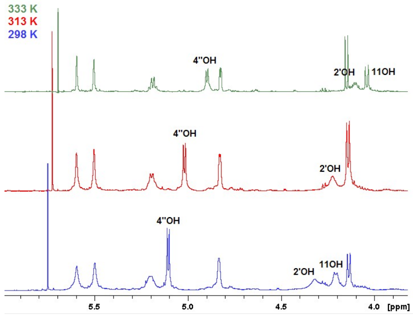
- **Spin-spin cijepanje** može se objasniti interakcijom (spregom) magnetskog momenta jezgre s magnetskim momentom susjedne jezgre preko veznih elektrona, što dovodi do cijepanja energetskih nivoa. Sprezanje dvije jezgre A i B opisuje se konstantom sprege J (jedinica Hz) koja se ne mijenja u ovisnosti o jačini primijenjenog vanjskog magnetskog polja.

# Utjecaj otapala na kemijske pomake



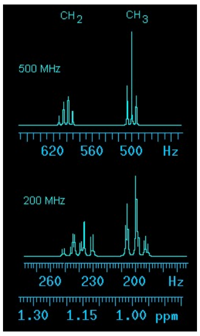

- različita dinamika vodikovih veza u pojedinom otapalu

## Utjecaj temperature na kemijske pomake




- DMSO-$d_6$ jak akceptor protona, kidanje H-veza, zasjenjenje

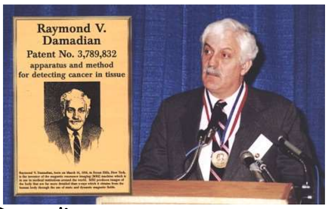
## Result of NMR experiment


## MRI

MAGNETIC RESONANCE IMAGING

## Povijest MRI




- Raymond Damadian
- 1971. "Tumor Detection by Magnetic Resonance"
- NMR parametar T1 (relaksacijsko vrijeme) je znatno povećan kod tumorskih tkiva u odnosu na normalna tkiva
- 1977. prvi MR scan ljudskog tijela

## Povijest MRI

- Paul Lauterbur
- "Image formation by induced local interaction; examples employing magnetic resonance" Nature 16. 03. 1973. - snimanje slike dvije cjevčice vode
- NN 2003. medicina (s Sir Peterom Mansfieldom)
- *for their discoveries concerning magnetic resonance imaging*

## Povijest MRI

| Element | Živa bića |
|---|---|
| Hydrogen (H) | 0.63 |
| Sodium (Na) | 0.00041 |
| Phosphorus (P) | 0.0024 |
| Carbon (C) | 0.094 |
| Oxygen (O) | 0.26 |
| Calcium (Ca) | 0.0022 |
| Nitrogen (N) | 0.015 |


NMR ⟶ NMRI ⟶  MRI

# ZAKLJUČAK
## Princip je isti... Rezultat drugačiji...