
I. GRUNDBEGREPP

Källor:

- M. W. Hanna, Quantum Mechanics in Chemistry, Benjamin, Menlo Park, CA, 1969.
- M. Karplus och R. N. Porter, Atoms & Molecules. An Introduction for Students in Physical Chemistry, Benjamin, Menlo Park, CA, 1970.
- P. W. Atkins and R. S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- R. S. Mulliken och W. C. Ermler, Diatomic molecules. Results from *ab initio* calculations, Academic Press, New York, 1977.
- J. M. Hollas, Modern Spectroscopy, 2nd Ed., John Wiley, Chichester, 1992.

I.1. Vad är spektrometri?

En spektroskopist identifierar kemiska föreningar i provet och analyserar deras egenskaper med hjälp av elektromagnetisk strålning, dvs. ljus av olika typer. Hans prov, eller **materia** består av atomer och molekyler som följer kvantmekanikens lagar. Således karaktäriseras den av kvantiserade **energinivåer** och **vågfunktioner**. Eftersom det infallande ljuset växelverkar med enskilda molekyler i det makroskopiska provet måste man använda **kvantkemiska** begrepp för att beskriva spektrometriska fenomen. En resumé av kvantkemins grundprinciper ges nedan.

Elektromagnetisk strålning har enligt kvantmekaniken en dual karaktär. Den kan karaktäriseras som **vågrörelse** med en karaktäristisk **frekvens** ν eller alternativt som ett flöde av energipaket (**fotoner**) med en väldefinierad **energi** E . Eftersom båda teorierna beskriver samma naturfenomen måste det finnas ett samband mellan dem. Sambandet mellan frekvensen och energin ges av **Plancks formel**¹

$$E = h\nu. \quad (I.1)$$

Den elektromagnetiska strålningen kan endast växelverka med materia genom att donera (eller acceptera) energi. Då byter en molekyl eller en atom tillstånd, m.a.o. övergår till ett annat energitillstånd; därav begreppet **övergång**. För att energi skulle kunna utbytas, måste

- 1) den *enskilda molekylen* ha ett tillstånd på exakt det energetiskt *rätta avståndet* från grundtillståndet (det rätta avståndet är den infallande fotonens energi: endast hela fotoner kan absorberas); och
- 2) övergången till det andra tillståndet måste vara tillåten. **Urvalsreglerna**, som härleds från molekylen symmetri, bestämmer huruvida övergångarna är tillåtna.

Spektrometri² innebär att man studerar molekylernas energitillstånd genom att inducera övergångar mellan dem. Sedan härleder man *kemiskt meningsfull information* från de observerade övergångarna. Den primära informationen, som man mäter i spektrometrin är

¹ Max Planck (1858 - 1947). Professor vid Berlin universitet. Han fick Nobel-priset år 1918 för sin härledning av lagen för strålning från en svart kropp samt andra upptäckter inom termodynamiken.

² Ordet spektrometri (*spectrometry*, *spektrometria*) betyder att man mäter (lat. *metrum*, grek. *metron*, mått) våglängder, ljusintensiteter *etc.* i spektret med hjälp av en spektrometer. Ordet spektroskopi används ofta som synonym till spektrometri även om spektroskopi egentligen är vetenskapen om och det praktiska användandet av spektrometrar (från grek. *skopein*, att titta på). Ett spektrum (lat. *spectare*, att observera) (spektret, *pl.* spektra) visar ljusets beståndsdelar, de olika färgerna.

- 1) **övergångsenergin** (dvs. spektrallinjens läge). På basen av övergångsenergin kan man bestämma *vad* som finns i provet; och
- 2) **intensiteten** (dvs. spektrallinjens höjd). På basen av intensiteten kan man svara på frågan *hur mycket*.

Den vågräta axeln i figur I.1. visar de infallande fotonernas energi och den lodräta axeln visar hur mycket fotoner med en viss energi absorberas i provet.

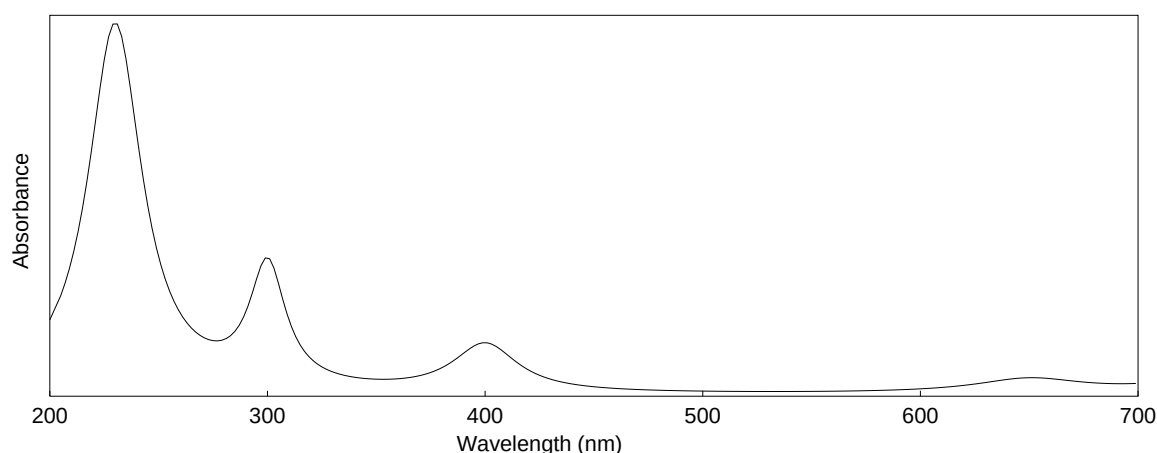


Fig. I.1. Spektrum av $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$

Observera, att man följer processer mellan den elektromagnetiska strålningen och *enskilda molekyler* trots att provet är makroskopiskt. Dessa molekylära processer adderas ihop till makroskopiska observerbara storheter enligt statistikens lagar. Om molekylen absorberar en foton, som motsvarar frekvensen ν_1 , så absorberar två molekyler inte den dubbla energin, alltså vid frekvensen $2\nu_1$ utan fortfarande vid ν_1 . De två absorptionsprocesserna berör skilda molekyler och är helt oberoende av varandra. Däremot försvinner två fotoner ur strålningen och intensitetsändringen blir den dubbla. Intensitetsändringen är således proportionell mot

- 1) antalet molekyler (av den typ, som studeras), dvs. *halten*; och
- 2) den enskilda molekylen förmåga att absorbera ifall en foton med rätt energi erbjuds (**övergångssannolikheten** eller **urvalsregeln**).

Spektrometri innebär naturligtvis, att man har det tekniska kunnandet att mäta ett spektrum (använda spektrometern, förbereda provet etc.), men det verkligen centrala är, att man kan härleda kemiskt meningsfull information ur det uppmätta spektret. Detta förutsätter, att man är väl bevandrad såväl i de teoretiska aspekterna av molekylernas uppbyggnad som i de processer, som ger upphov till de observerade spektrallinjerna. Därför upprepas de viktigaste punkterna av kvantkemins grunder i följande avsnitt.

I.2. Kvantkemins grunder

En mera omfattande sammanfattning av kvantkemins grunder återges i kursen “Molekylmodellering” och därtill hörande kompendium. Där diskuteras hur elektronerna bestämmer atomernas och molekylernas egenskaper. Elektronernas beteende kan endast beskrivas statistiskt, i form av sannolikheter. Detta leder till begreppet orbital för varje elektron (eller elektronpar). Däremot är kraften som binder elektronen till atomen mycket exakt definierad och anges i form av en orbitalenergi. När man räknar ihop alla energibidrag från alla elektroner och växelverknings i en molekyl får man molekylens totala energi. Den totala energin beror givetvis på hur elektronerna är fördelade i molekylens så att en molekyl har flera olika möjliga energitillstånd som återspeglar olika sätt att placera elektronerna i orbitalerna. I detta avsnitt behandlas bara de aspekter av kvantkemin som är viktiga för spektrometrin. Diskussionen börjar med allmänna anmärkningar om kvantmekaniken.

Systemets **totala energi** är summan av dess **kinetiska energi** och **potentiella energi**,

$$E = T + V. \quad (I.2)$$

Betrakta som exempel pendeln i figur I.2. Då pendeln står stilla, är fjäderns längd, eller massan m :s läge, R_e . Om man pressar ihop eller tänjer fjädern, matar man energi i systemet och den potentiella energin ökar. Släpper man fjädern börjar systemet gå mot potentialenergiminimet med ökande hastighet och vinner kinetisk energi. Summan av T och V förblir konstant.

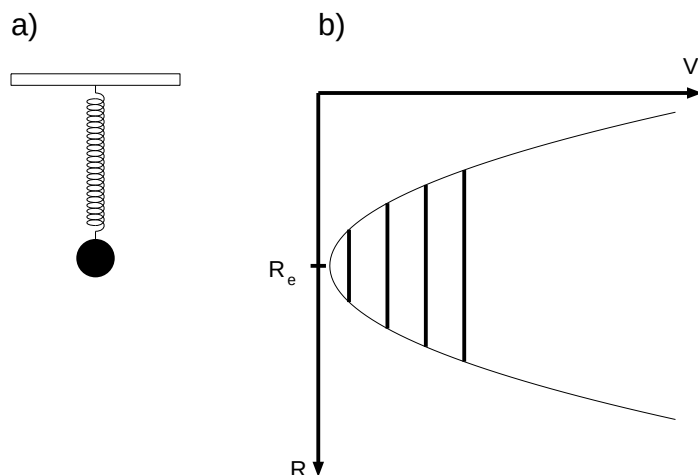


Fig. I.2. (a) Pendel; (b) Potentiell energi och totalenergi.

I **klassisk fysik** kan systemet ha en godtycklig totalenergi E . I **kvantmekanik** är däremot endast *vissa värden* av E möjliga. Varje tillåtet värde av energin motsvarar ett **rörelsetillstånd**. De tillåtna energinivåerna för ett kvantiserat system kan numreras. De

betecknas $E_0, E_1, \dots, E_n, \dots$. Serienummern kallas ett **kvanttal**. Ofta behövs flera kvanttal för att karaktärisera ett tillstånd. T. ex. i atomer behövs fyra kvanttal för att specificera tillståndet entydigt.

De tillåtna totalenergierna E_n bestäms i ett kvantiserat system av den potentiella energin V . De kan lösas från **Schrödingers ekvation**³

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (I.3)$$

där $\hat{H}$ är **Hamiltons operator** och Ψ_n är **vågfunktionen**, som motsvarar systemets totalenergi E_n . Denna ekvation har en rad lösningar som ger E_0, E_1 osv.

Hamiltons operator⁴ består av en del, som beskriver den kinetiska energin $\hat{T}$, och en del, som beskriver den potentiella energin $\hat{V}$,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (I.4)$$

För pendeln i vårt exempel är

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} \right)$$

och

$$\hat{V} = \frac{1}{2}fr^2$$

där h = Plancks konstant = $6.636 \cdot 10^{-34}$ Js;

r = förskjutningen = $R - R_e$;

f = kraftkonstanten, som beskriver fjäderns styvhet.

Således lyder Schrödingers ekvation

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} \right) + \frac{1}{2}fr^2 \right] \Psi(r) = E\Psi(r).$$

Vågfunktionen beskriver var någonstans partikeln eller partiklarna i systemet trivs. **Vågfunktionens sannolikhetsstolkning:** Vågfunktionen $\Psi(r)$ ger **sannolikhetsfördelningen** $p(r)$ genom formeln

$$p(r) = |\Psi(r)|^2. \quad (I.5)$$

³ Erwin Schrödinger (1887 - 1961). Österrikisk fysiker. Han delade Nobel-priset med P. Dirac år 1933 för härledning av kvantmekanikens matematiska grundvalar.

⁴ Sir William Hamilton (1805 - 1865). Irländsk matematiker. Han utvecklade den moderna generella teorin för system som är i rörelse utgående från den Newtonska mekaniken.

Atomernas vågfunktioner är byggda av orbitaler. Lösningarna till Schrödingers ekvation visar, att elektronhöljet i atomen har en inre struktur. Den totala vågfunktionen består av en uppsättning möjliga platser (eller tillstånd) för elektronerna. I den gamla – felaktiga men åskådliga – **Bohr modellen**⁵ har man fasta cirkulära banor (eng. *orbits*), där man placerar elektroner. I modern kvantmekanik har man sannolikhetsfördelningar, alltså vågfunktioner, i stället. Dessa vågfunktioner ϕ kallas **orbitaler** eller mera noggrannt **atomorbitaler** och de motsvarande energierna ϵ kallas **orbitalenergi**. I en atom har man **ockuperade** orbitaler, som innehåller elektroner, och **virtuella** orbitaler, som är vakanta.

Atomernas mest intressanta storhet från spektroskopisk synvinkel är orbitalenergin. Den säger hur starkt elektronen i den givna orbitalen är bunden till atomen. Från den kan man avläsa hur mycket energi den infallande fotonen måste ha för att den skulle kunna avlägsna en elektron och därigenom jonisera atomen eller för att den skulle kunna flytta en elektron till en annan orbital. Orbitalenergin definierar också en ordningsföljd för orbitalerna.

De ockuperade atomorbitalerna och de motsvarande orbitalenergierna i en fri kväveatom är

$$\begin{array}{llll} 1s & \epsilon = -6.81 \cdot 10^{-17} & J & \\ 2s & \epsilon = -4.12 \cdot 10^{-18} & J & \\ 2p_x, 2p_y, 2p_z & \epsilon = -2.47 \cdot 10^{-18} & J & \text{(lika för alla tre)} \end{array}$$

Dessa atomorbitaler visas skematiskt i figur I.3.

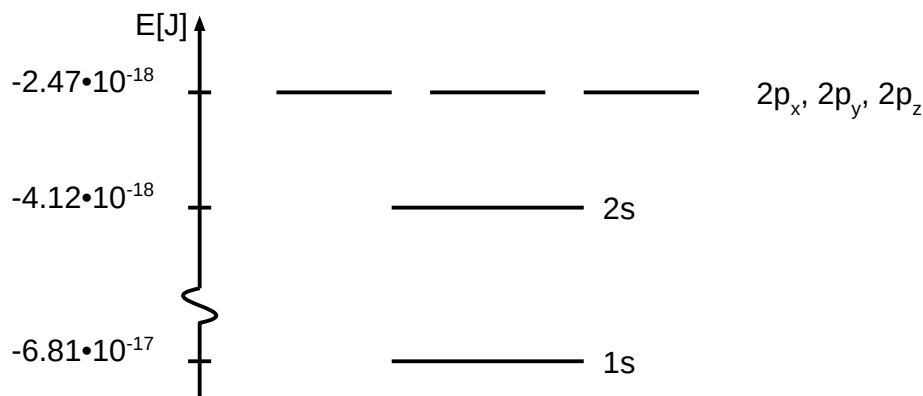


Fig. I.3. Atomorbitalerna och orbitalenergierna i kväveatomen.

För **molekyler** gäller i stort sett det som har sagts om atomorbitaler. Molekylorbitalerna ψ beskriver alltså elektronernas beteende i molekyler. De fås som **lineära kombinationer av atomorbitaler** (MO-LCAO). Precis som för atomer har varje molekylorbital sin orbitalenergi. Molekylorbitalernas orbitalenergier och sammansättning kan

⁵ Niels Bohr (1885 - 1962). Professor vid Köpenhamns universitet 1916 - 1955. Han fick Nobel-priset år 1922 för sin atommodell och tolkning av spektra av enkla atomer.

räknas genom kvantkemiska datorberäkningar. De metoder som kan användas för detta ändamål diskuteras grundligare i kursen "Molekylmodellering".

Betrakta syremolekylen O_2 . Molekylorbitalerna och orbitalenergierna är⁶

$1\sigma_g^+$	$-9.04 \cdot 10^{-17}$	J
$1\sigma_u^+$	$-9.04 \cdot 10^{-17}$	J
$2\sigma_g^+$	$-7.19 \cdot 10^{-18}$	J
$2\sigma_u^+$	$-4.79 \cdot 10^{-18}$	J
$3\sigma_g^+$	$-3.21 \cdot 10^{-18}$	J
$1\pi_u$	$-3.07 \cdot 10^{-18}$	J
$1\pi_g$	$-2.32 \cdot 10^{-18}$	J

Syremolekylens molekylorbitalenergier visas skematiskt i figur I.4.

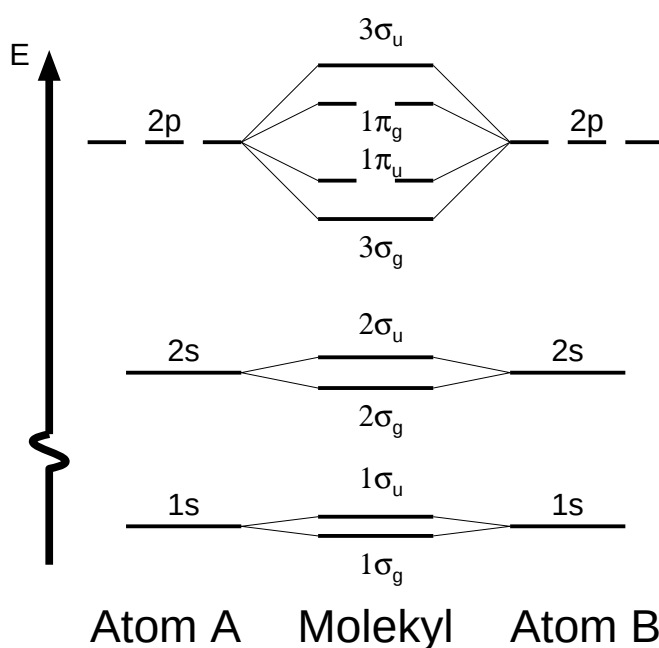


Fig. I.4. Syremolekylens molekylorbitalenergier skematiskt.

⁶ R. S. Mulliken och W. C. Ermler, Diatomic molecules. Results from *ab initio* calculations, Academic Press, New York, 1977.

I.3. Elektronisk excitation. Jonisering

Molekylens **elektronkonfiguration** säger hur elektronerna är fördelade bland molekylorbitalerna. Man brukar ofta ange elektronkonfigurationen genom att räkna upp molekylorbitalerna och ge antalet elektroner i varje orbital som ett övre index. För syremolekylens grundtillstånd skulle detta innebära följande uttryck:

$$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2.$$

Man kan också rita in α och β elektronerna i ett orbitalenergidigram.

Aufbau-principen innebär att man fyller orbitalerna med elektroner i den ordning som orbitalenergierna anger. Detta leder till elektronkonfigurationen med den lägsta möjliga energin (den lägsta totala elektroniska energin).

Elektronkonfigurationen med den lägsta energin kallas **grundtillståndet**. De övriga elektronkonfigurationerna med högre energier är **exciterade tillstånd**. Då en elektron avlägsnas från molekylen blir resultatet ett **joniserat tillstånd**.

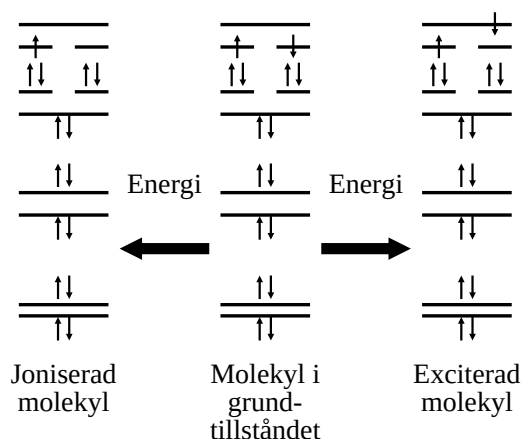


Fig. I.5. Excitation och jonisering skematiskt.

Betrakta t. ex. syremolekylen. Excitation av en elektron från $1\pi_g$ orbitalen till $3\sigma_u^+$ orbitalen, som är den lägsta vakanta orbitalen, kräver $6.81 \cdot 10^{-19}$ J och jonisering från $1\pi_g$ orbitalen kräver $2.32 \cdot 10^{-18}$ J energi. Om en foton skall ha dylika energier så är det fråga om ultraviolett respektive röntgenstrålning.

Ibland har man delvis fyllda molekylorbitaler. Då kan elektronerna fördelas på olika sätt i orbitalerna. Varje sätt att fördela dem utgör ett elektroniskt tillstånd med en specifik elektronisk energi även om elektronkonfigurationen är densamma. Därför räcker det inte att ge elektronkonfigurationen utan man måste specificera det elektroniska tillståndet

noggrannare. Detta görs med tillhjälp av **spektraltermer**. T. ex. ger syremolekylens elektronkonfiguration

$$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$

upphov till grundtillståndet ($^3\Sigma_g^-$) och två exciterade tillstånd ($^1\Delta_g$ och $^1\Sigma_g^+$). Spektraltermerna härleds från molekylorbitalernas symmetriegenskaper.

I.4. Impulsmoment

Impulsmomentet beskriver rörelsemängden i cirkulär rörelse.

Impulsmoment är en central storhet vid alla fenomen som beskriver cirkulär rörelse eller rotation såväl i den klassiska fysiken som i kvantmekaniken. I spektrometrin behöver man impulsmomenta för att beskriva bl.a. **spinn**. Elektronerna har ett spinn som är viktigt både vid elektroniska excitationer och i elektronspinnresonans (esr) spektrometri. Kärnornas spinn utgör grunden för kärnmagnetisk resonans (nmr) spektrometri. Molekylernas **rotationsrörelse** beskrivs också med hjälp av impulsmomenta. I denna kurs kommer impulsmomenta att vara ytterst centrala i diskussionen om kärnmagnetiska resonansspektrometrin.

Nedan nämns några viktiga klassiska fysikens begrepp för cirkulär rörelse.

- **Vinkelhastighet** $\vec{\omega}$: Betrakta en platsvektor $\vec{r}$ som pekar från origo till en punkt. Vektorns riktning och därmed också partikelns läge beskrivs av en vinkel ϕ . Om punkten rör sig ändras vinkeln med tiden. Vinkelhastighet säger hur snabbt vinkeln ändras,

$$\omega = \frac{\phi}{t}. \quad (I.6)$$

Detta motsvarar en vanlig hastighet i linjär rörelse.

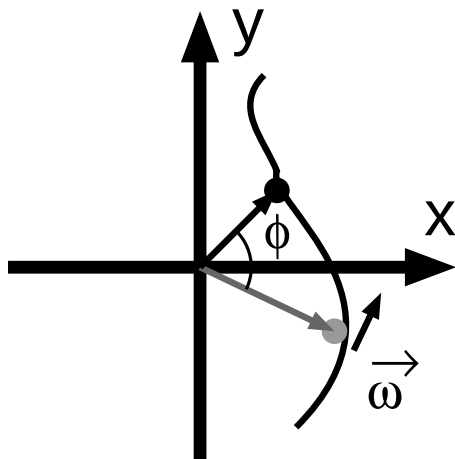


Fig. I.6. Vinkelhastighet.

- **Vinkelacceleration** $\vec{\alpha}$ beskriver ändringar i vinkelhastigheten,

$$\vec{\alpha} = \frac{\vec{\omega}}{t}. \quad (I.7)$$

- **Tröghetsmoment** I är motsvarigheten till massan i lineär rörelse. Det definieras som

$$I = m \cdot r^2 \quad (I.8)$$

där m är partikelns massa och r avståndet från rotationsaxeln.

- **Impulsmomentet** $\vec{L}$ är

$$\vec{L} = I\vec{\omega} \quad (Jfr. p = mv). \quad (I.9)$$

- **Vridmomentet** $\vec{M}$ motsvarar kraften,

$$\vec{M} = I\vec{\alpha} \quad (Jfr. F = ma). \quad (I.10)$$

Det framgår ovan att impulsmomentet är en vektorstorhet. Således har det en viss längd och en viss riktning. I kvantmekaniken är båda storheterna **kvantiserade**. Kvanttalen är L för längden och m_L för riktningen. Kvanttalet L är halvtaligt. De möjliga värdena är

$$L = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (I.11)$$

Kvanttalet m_L kan variera mellan $+L$ och $-L$ så att de möjliga värdena är

$$m_L = -L, -L + 1, \dots, +L. \quad (I.12)$$

Elektronens spinnimpulsmoment är ett specialfall av impulsmomentet. Det betecknas med symbolen $\vec{S}$. Dess längd bestäms av kvanttalet S som är lika med $\frac{1}{2}$. Således kan kvanttalet m_S vara

$$\begin{array}{lll} m_S = +\frac{1}{2} & \uparrow & \alpha\text{-spinn} \\ m_S = -\frac{1}{2} & \downarrow & \beta\text{-spinn} \end{array}$$

Varje kvantmekaniskt impulsmoment **precesserar** runt z -koordinataxeln. Således hålls vektorns längd och z -komponent konstanta medan x och y -komponenterna varierar hela tiden. Precessionsrörelsen illustreras i figur I.7.

Impulsmomentvektorns totala längd i kvantmekaniken är

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}. \quad (I.13)$$

Vektorns z komponent är

$$L_z = \hbar m_L. \quad (I.14)$$

En elektron har alltså spinnet $\frac{1}{2}$. Om två elektroner ligger nära varandra kopplas deras spinnimpulsmomenta till ett sammanlagt **totalt spinnimpulsmoment**. Additionen sker

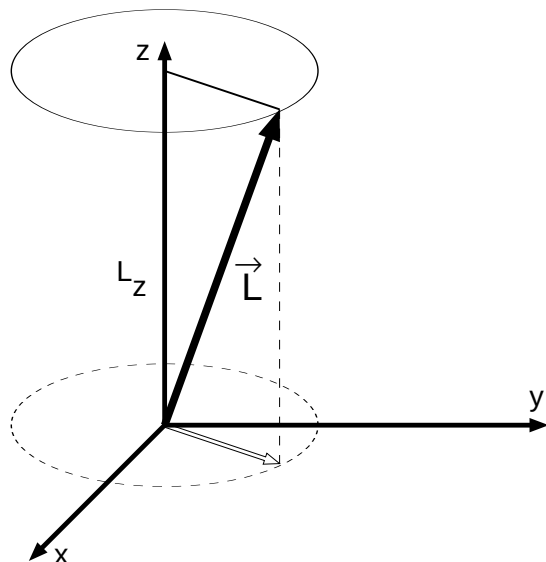


Fig. I.7. En precesserande impulsmomentvektor.

enligt vektoralgebra där vektorernas riktningar måste beaktas. Summavektorns längd beskrivs således av kvanttalet $S = 0$ eller $S = 1$.

Ett elektronpar i en orbital (som inrymmer två elektroner) har alltid spinnet $S = 0$. Två opariga elektroner i skilda orbitaler kan kopplas så att det totala spinnet är $S = 0$ eller $S = 1$. En vektor med längden 0 har ingen riktning. Komponenten beskrivs av kvanttalet $m_S = 0$. En vektor med "längden" $S = 1$ kan ligga i tre olika riktningar som anges av $m_S = +1$, $m_S = 0$ eller $m_S = -1$.

Det totala elektronspinnnet anges ofta i spektroskopiska sammanhang i form av en **multiplicitet** M ,

$$M = 2S + 1. \quad (I.15)$$

Multipliciteten anger i hur många olika riktningar spinnvektorn kan ligga. Då pratar spektroskopisterna om **singlett** tillstånd om bara en riktning är möjlig, **dubletter**, **tripletter** etc. på följande sätt

$S = 0$	$M = 1$	<i>singlett</i>
$S = \frac{1}{2}$	$M = 2$	<i>dublett</i>
$S = 1$	$M = 3$	<i>triplett osv.</i>

Varje riktning av spinnvektorn motsvarar ett visst sätt att fördela elektronerna och således ett skilt elektroniskt tillstånd. Dessa kan observeras separat under vissa omständigheter fast i fallet elektroniska tillstånd är det nog mycket sällsynt. Däremot är samma benämningar vanliga för grupper av näraliggande spektrallinjer i samband med kärnspinnen i nmr spektrometrin.

Observera att de allra flesta molekylerna har endast hela elektronpar och är således singletter.

I.5. Potentialenergikurva

En **kemisk bindning** bildas då en molekylorbital ger hög elektrontäthet mellan två atomer. Elektronhöljet bestämmer det optimala avståndet mellan atomerna som är bundna till varandra genom att balansera de repulsiva krafterna mellan atomkärnorna.

Born-Oppenheimers approximation⁷⁸ säger, att om man tänjer eller pressar ihop en bindning, så rör kärnorna på sig så mycket långsammare än elektronerna att molekylens elektronhölje alltid hinner anpassa sig till alla ändringar i bindingsavståndet.

Man kan räkna den totala elektroniska energin för molekylen vid varje bindingsavstånd och rita den i form av en **potentialenergikurva** såsom visas i figur I.8. Den totala elektroniska energin bestämmer hur kärnorna rör sig.⁹ Den potentiella energin ökar om man tänjer eller pressar ihop en kemisk bindning. Om man sedan släpper bindningen, börjar den gå med allt högre fart mot jämviktsavståndet varvid den potentiella energin minskar. Samtidigt ökar alltså den kinetiska energin så att den totala energin förblir konstant.

Detta förhållande exemplifieras för pendeln i figur I.2.

Potentialenergikurvan bestämmer alla kärnrörelser i molekylen, både molekylens interna vibrationsrörelser och de kemiska reaktionerna.

Tre parametrar beskriver potentialenergikurvans form,

R_e = minimets läge (bindingsavstånd);

D_e = minimets djup (dissocieringsenergi);

f = kraftkonstant.

En typisk potentialenergikurva visas i figur I.8.

En elektronisk excitation ändrar bindningens egenskaper. Därför har varje elektroniskt tillstånd sin egen potentialenergikurva. Några av syremolekylens lägsta elektroniska potentialenergikurvor visas skematiskt i figur I.9. Endast några av de kända repulsiva elektroniska tillstånden finns medtagna i figuren.

En **attraktiv** potentialenergikurva har ett minimum vid ett ändligt avstånd mellan atomerna. Det är energetiskt fördelaktigt för molekylen att vistas i minimet vilket

⁷ Max Born (1882 - 1970). Tysk fysiker. Han fick Nobel-priset tillsammans med W. Bothe år 1954 för sina arbeten om matrismekanik.

⁸ Robert Oppenheimer (1904 - 1967). Professor vid University of California 1927 - 1947 och vid Princeton universitet till 1967. Ledde det amerikanska atombombprojektet 1943 - 1953.

⁹ Detta är en aningen förenklad förklaring: en noggrann härledning visar att även repulsionen mellan de positivt laddade kärnorna ingår i den "elektroniska" energin.

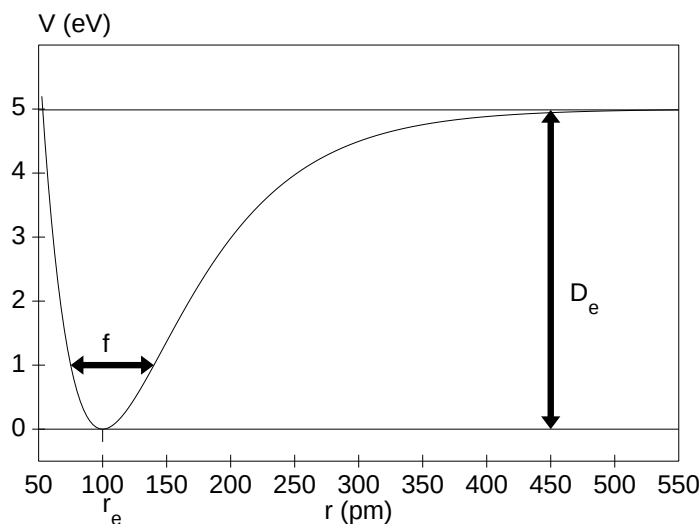


Fig. I.8. En typisk potentialenergi kurva.

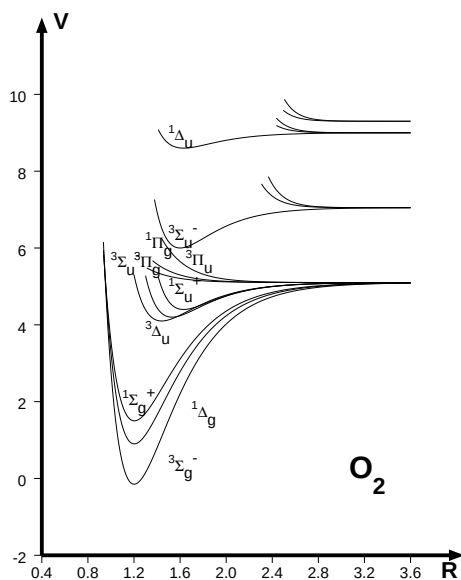


Fig. I.9. Potentialenergi kurvor för en molekyl skematiskt.

gör att molekylen är stabil och existerar. Man kan avläsa det mest fördelaktiga bindningsavståndet (jämviktsavståndet) från kurvan. En **repulsiv** potentialenergi kurva har inte ett minimum utan är monotont avtagande. Detta innebär, att det inte finns något energetiskt fördelaktigt bindningsavstånd annat än det oändliga och molekylen kan inte existera utan dissocierar spontant. Detta är ofta fallet för exciterade elektroniska tillstånd.

För verkliga molekyler – större än tvåatomiga – har man en potentialenergi parameter för varje bindning. Dessutom beskrivs ändringar i bindningsvinklarna och torsionsvinklarna också av sina potentialenergi parametrar. Därför beskrivs molekylerna av flerdimensionella **potentialenergi ytor**.

I.6. Energienheter i spektrometrin

SI enheterna är opraktiska i spektrometrin eftersom man studerar fenomen, som berör enskilda atomer eller molekyler, och de typiska dimensionerna och energierna i den atomära och molekylära världen är helt andra än de som man ursprungligen avsåg med SI enheterna. Man *kan* använda SI enheter, men då har man alltid komplicerade tiopotenser i kalkylerna. Man använder ofta i spektrometrin följande enheter som är relaterade till energin eller längden:

1) herz:	$E [Hz] =$	$6.6262 \cdot 10^{-34} \cdot$	$E [J] \text{ (SI)}$
2) vågtal	$E [cm^{-1}] =$	$1.9865 \cdot 10^{-23} \cdot$	$E [J] \text{ (icke-SI)}$
3) vågtal	$E [m^{-1}] =$	$1.9865 \cdot 10^{-21} \cdot$	$E [J] \text{ (SI)}$
4) elektronvolt	$E [eV] =$	$1.6022 \cdot 10^{-19} \cdot$	$E [J] \text{ (icke-SI)}$
5) ångström	$1 [\text{\AA}] =$	$10^{-10} \cdot$	$1 [m]$

Nyttiga formler:

- 1) Plancks formel

$$E = h\nu \quad (I.16)$$

där

E = energi

h = Plancks konstant = $6.626176 \cdot 10^{-34}$ Js

ν = frekvens.

- 2) För elektromagnetisk strålning (i vakuum):

$$\nu = c/\lambda \quad (I.17)$$

där

ν = frekvens

c = ljusets hastighet i vakuum = $2.99792458 \cdot 10^8$ m/s

λ = våglängd.

- 3) Förhållandet mellan våglängd och vågtal är

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (I.18)$$

där

$\tilde{\nu}$ = vågtal (konverteras oftast till enheter cm^{-1} , ibland till m^{-1})

λ = våglängd.

- 4) Vågtal är direkt proportionell mot energin (i vakuum):

$$\nu = c\tilde{\nu} \quad (I.19)$$

och

$$E = hc\tilde{\nu}. \quad (I.20)$$

NATURKONSTANTER

<i>Quantity</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>
Permeability of vacuum	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ exactly
Speed of light in vacuum	c_0	$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ exactly
Permittivity of vacuum	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c_0^2$	$8.854\,187\,816 \dots \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Planck constant	h	$6.626\,075\,5 (40) \times 10^{-34} \text{ J s}$
	$\hbar = 1/2\pi$	$1.054\,572\,66 (63) \times 10^{-34} \text{ J s}$
Elementary charge	e	$1.602\,177\,33 (49) \times 10^{-19} \text{ C}$
Electron rest mass	m_e	$9.109\,389\,7 (54) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Proton rest mass	m_p	$1.672\,623\,1 (10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Neutron rest mass	m_n	$1.674\,928\,6 (10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Atomic mass constant	$M_u = 1u$	$1.660\,540\,2 (10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Avogadro constant	L, N_a	$6.022\,136\,7 (36) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	k	$1.380\,658 (12) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday constant	F	$9.648\,530\,9 (29) \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Gas constant	R	$8.314\,510 (70) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Zero of the Celsius scale		273.15 K exactly
Molar volume, ideal gas (NTP)		$22.711\,08 (19) \text{ L mol}^{-1}$
Standard atmosphere	atm	$101\,325 \text{ Pa}$ exactly
Fine structure constant	$\alpha = \mu_0 e^2 c / 2h$	$7.297\,353\,08 (33) \times 10^{-3}$
	α^{-1}	$137.035\,989\,5 (61)$
Bohr radius	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5.291\,772\,49 (24) \times 10^{-11} \text{ m}$
Hartree energy	$E_h = \hbar^2/m_e a_0^2$	$4.359\,748\,2 (26) \times 10^{-18} \text{ J}$
Rydberg constant	$R_\infty = E_h/2hc$	$1.097\,373\,153\,4 (13) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Bohr magneton	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.274\,015\,4 (31) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Electron magnetic moment	μ_e	$9.284\,770\,1 (31) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Landé g -factor	$g_e = 2\mu_e/\mu_B$	$2.002\,319\,304\,386 (20)$
Nuclear magneton	$\mu_N = (m_e/m_p)\mu_B$	$5.050\,786\,6 (17) \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
Proton magnetic moment	μ_p	$1.410\,607\,61 (47) \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$
Proton magnetogyric ratio	γ_p	$2.675\,221\,28 (81) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$

Multipluera med konversionsfaktorn för att övergå från enheter i den vänstra kanten till enheter ovanför tabellen.

	joule	eV	kJ/mol	kcal/mol
joule	1	6.241506×10^{18}	6.0221367×10^{20}	1.439325×10^{20}
eV	$ 1.602177 \times 10^{-19}$	1	96.4853	23.0605
kJ/mol	$ 1.660540 \times 10^{-21}$	1.036427×10^{-2}	1	0.239006
kcal/mol	$ 6.947700 \times 10^{-21}$	4.336411×10^{-2}	4.184	1
Hz	$ 6.626076 \times 10^{-34}$	4.135669×10^{-15}	3.990313×10^{-13}	9.53708×10^{-14}
cm^{-1}	$ 1.986447 \times 10^{-23}$	1.239842×10^{-4}	1.196266×10^{-2}	2.85914×10^{-3}
K	$ 1.380658 \times 10^{-23}$	8.61738×10^{-5}	8.31451×10^{-3}	1.98722×10^{-3}
a.u.	$ 4.359748 \times 10^{-18}$	27.2114	2625.500	627.510

	Hz	cm^{-1}	K	a.u.
joule	$ 1.509189 \times 10^{33}$	5.03411×10^{22}	7.24292×10^{22}	2.293710×10^{17}
eV	$ 2.417988 \times 10^{14}$	8065.54	1.16045×10^4	3.674931×10^{-2}
kJ/mol	$ 2.506069 \times 10^{12}$	83.5935	120.272	3.808798×10^{-4}
kcal/mol	$ 1.048539 \times 10^{13}$	349.755	503.217	1.593601×10^{-3}
Hz	1	3.33564×10^{-11}	4.79922×10^{-11}	1.519830×10^{-16}
cm^{-1}	$ 2.997925 \times 10^{10}$	1	1.438769	4.556335×10^{-6}
K	$ 2.08367 \times 10^{10}$	0.695039	1	3.16683×10^{-6}
a.u.	$ 6.579684 \times 10^{15}$	219474.63	3.15773×10^5	1

I.7. Elektromagnetisk strålning

Elektromagnetisk strålning har dual karaktär. I många experiment beter den sig som **vågrörelse**, bl. a. får man interferens. Därför kan strålningen karaktäriseras med **våglängd** eller med **frekvens**. I vissa experiment beter strålningen sig som en ström av **fotoner**, bl. a. vid det fotoelektriska fenomenet. Därför kan strålningen karaktäriseras med **energiinnehållet** hos en foton. Eftersom samma strålning beskrivs på två olika sätt, måste det finnas ett samband mellan dessa karaktärstika. **Plancks formel**

$$E = h\nu \quad (I.21)$$

och formeln

$$\lambda = c/\nu \quad (I.22)$$

ger sambandet.

Hela det elektromagnetiska spektret från radiovågor till γ -strålning beter sig fundamentalt på samma sätt, endast energiinnehållet varierar. Ögat kan endast reagera på ett visst mycket smalt område av hela spektret. De olika energiområden i det elektromagnetiska spektret visas i figur I.10.

	Radio	Mikro-	Fjärran	Mid-	Nära	Synligt	Nära	Fjärran	Röntgen	γ -
	TV	våg	ir	ir	ir	ljus	uv	ultra-violett		strålning
	Radar									
λ	3 cm	1 mm	25 μm	2.5 μm	770 nm	400 nm	200 nm	10 nm	0.2 nm	
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	0.3	10	400	4000	13,000	25,000	50,000			
E(eV)	4×10^{-5}	10^{-3}	5×10^{-2}	0.5	2	3	6	100	6×10^3	
E(J)	6×10^{-24}	2×10^{-22}	8×10^{-21}	8×10^{-20}	3×10^{-19}	5×10^{-19}	10^{-18}	2×10^{-17}	10^{-15}	
E(Hz)	9×10^9	3×10^{11}	10^{13}	10^{14}	4×10^{14}	7×10^{14}	10^{16}	3×10^{16}	10^{18}	
E(K)	0.4	14	6×10^2	6×10^3	2×10^4	4×10^4	7×10^4	10^6	7×10^7	
	NMR	Rotations-	Vibrations-			Elektroniska	Fotoelektron-	ESCA		
	EPR	spektra	spektra			övergångar	spektra	Auger		

Fig. I.10. Elektromagnetisk strålning.

Varje område av det elektromagnetiska spektret kan användas för att undersöka någon egenskap av materia. Eftersom den infallande strålningens energi bestämmer vilka processer är möjliga i molekylerna förknippas de olika delarna av spektret med olika spektrometriska metoder. En sammanfattning av dessa visas också i figur I.10.

Observera, att ögat är en utomordentligt effektiv spektrometer i det smala området, där det fungerar. Ögat mäter strålningens **energi** (dvs. färg) med en mycket hög upplösning. Man kan urskilja mellan 6 miljoner olika nyanser. Det är ett känsligt instrument, som ger en bra uppskattning av **intensiteten** hos den infallande strålningen. Ögat kan urskilja mellan 2000 olika nyanser i gråskalan. Dessutom har man en mycket bra resolution på platskoordinaterna i tre dimensioner.

Vitt ljus är en blandning av alla färger i det synliga området. De olika färgkomponenterna kan separeras med en prisma eller ett gitter. Det synliga ljuset följer en något egendomlig aritmetik: Betrakta ett föremål, som absorberar grönt ljus, våglängd 540 nm, och är genomskinligt för alla andra färger. Ljuset, som kommer genom föremålet, är en summa av alla andra färger förutom grönt, alltså violett. Mera allmänt, summan av alla färger utom en, som absorberas, är komplementfärgen till den absorberade. En karta över komplementfärger visas i figur I.11.

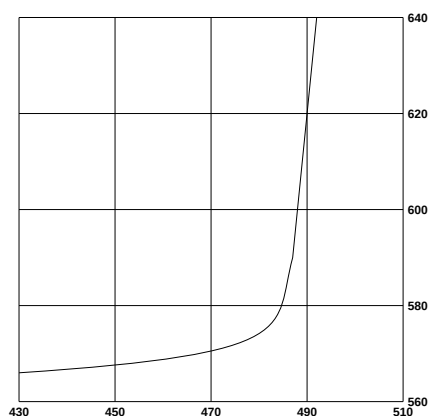


Fig. I.11. Karta över komplementfärger.

En grov konversion från våglängdskalan till de färger, som hjärnan upplever, visas i figur I.12.

Violet	395-435 nm
Blue	435-490 nm
Blue-green	490-505 nm
Green	505-545 nm
Yellow-green	545-570 nm
Yellow	570-595 nm
Orange	595-625 nm
Red	625-685 nm
Deep red	685-740 nm

Fig. I.12. Färgerna på våglängdskalan.

