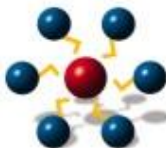
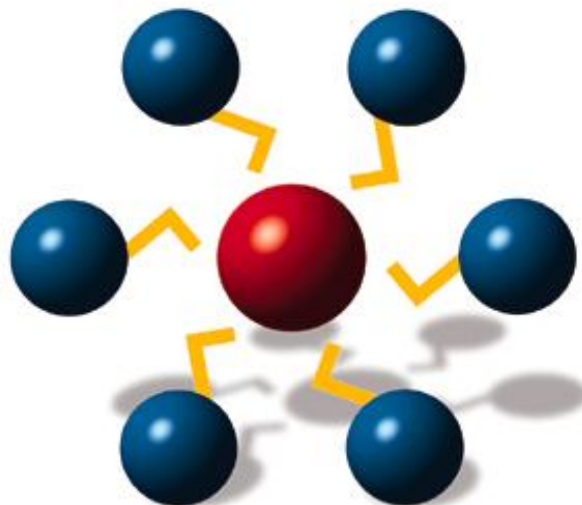


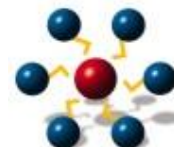
Elektronhöljets spektrometri

Matti Hotokka
Fysikalisk kemi

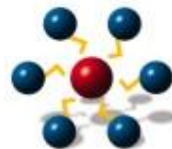
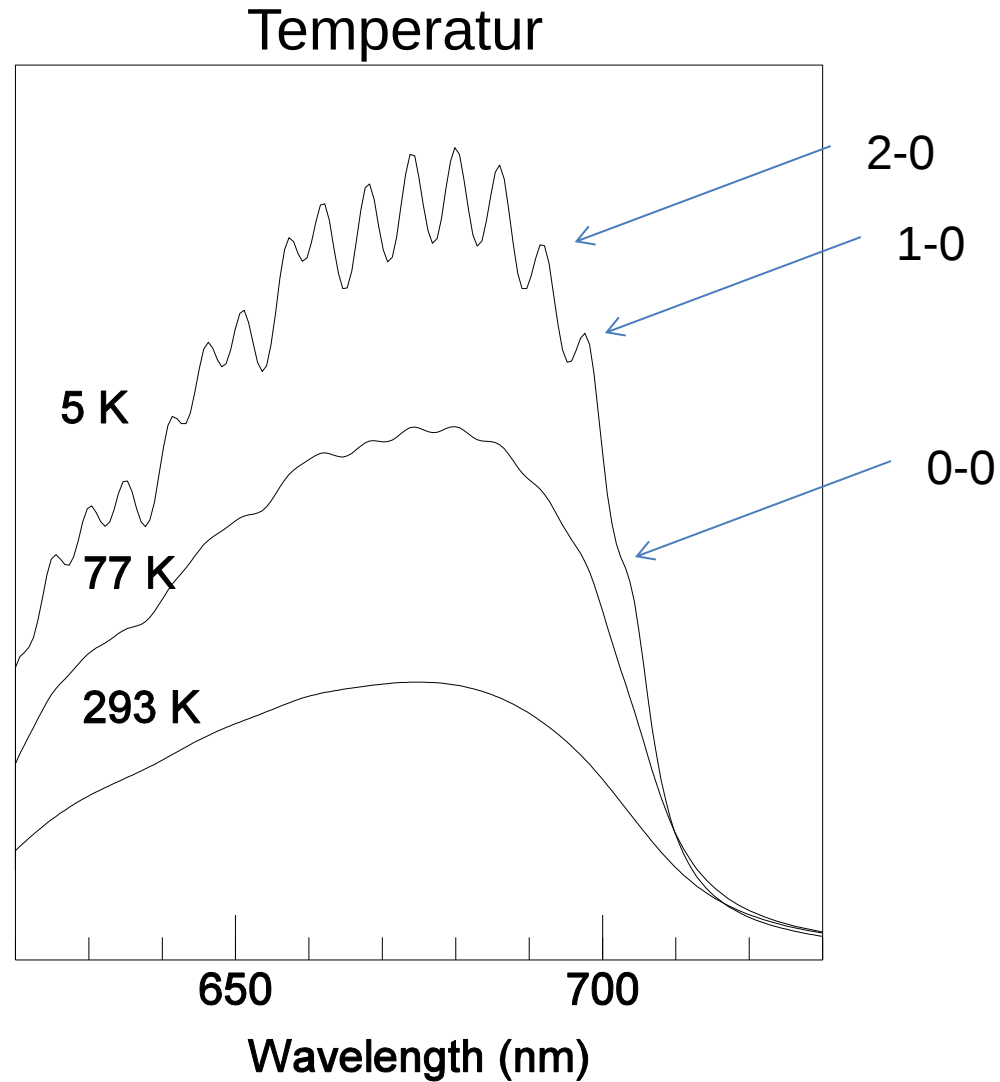


Upplösning

- ⇒ Gasfas optimal, oftast omöjlig
- ⇒ Detaljer i bandets form suddas ofta ut av
 - Temperatur
 - Lösningsmedlets polaritet
 - Vätebindningar
 - ...
- ⇒ Detaljerna ger vibrationsenergierna om synliga

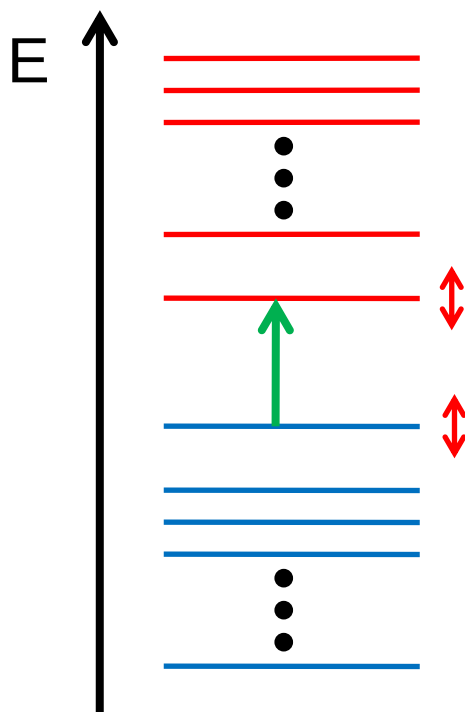


Upplösning

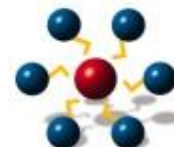


Linjeposition

⇒ Bandets position beror på de exakta orbitalenergierna



De exakta orbitalenergierna beror på
Många faktorer



Linjeposition

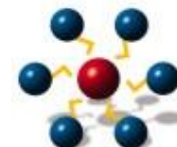
⇒ Redshift = bathochromic

➤ Maximet flyttas till en längre våglängd

⇒ Blueshift = hypsochromic

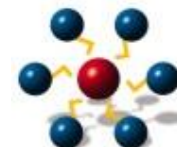
➤ Maximet flyttas till en kortare våglängd

⇒ Båda är möjliga



Linjeposition

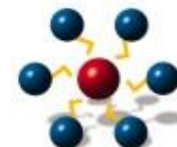
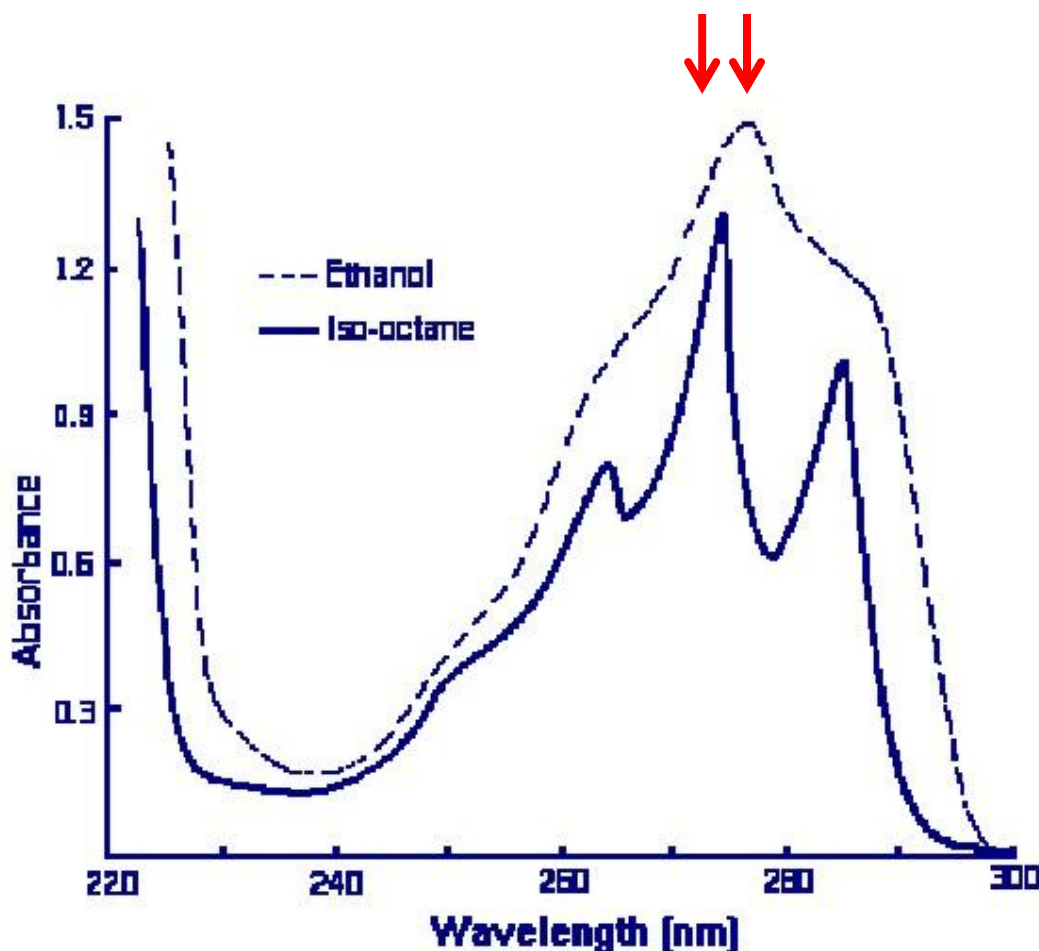
- ⇒ Elektronhöljet påverkas av
 - Vätebindningar
 - Van der Waalsväxelveckningar
 - pH, polaritet
 - Temperaturen
 - Lösningssmedlet
 - Dopplereffekten (astrofysik)
 - ...



Linjeposition

Polariteten påverkar linjepositionen

Här sämre upplösning även pga vätebindningar



Kromofor

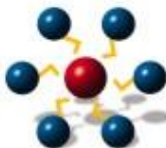
⇒ Kromofor visar band vid samma våglängd oberoende av resten av molekylen

➤ Bensen 254 nm

➤ $>C=C<$ 171 nm

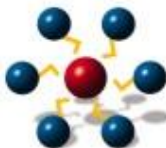
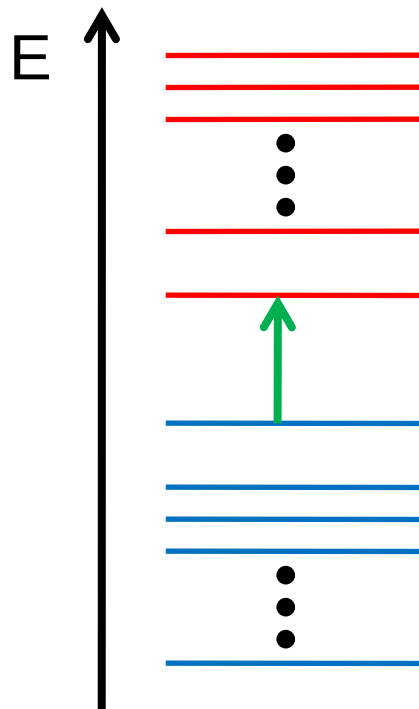
➤ ...

⇒ Sällsynt; normalt beror absorptionsmaximet på resten av molekylen



Molekyler med färg

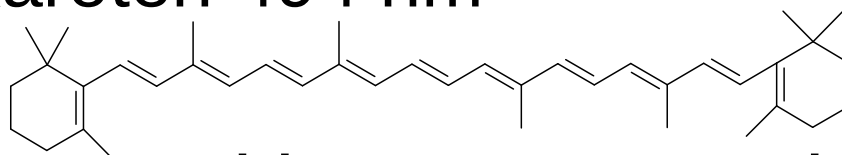
⇒ Kräver att den besatta och vakanta orbitalenergin ligger nära varandra



Molekyler med färg

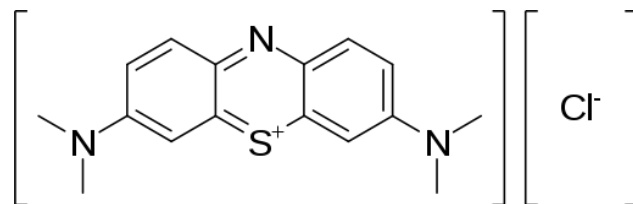
⇒ Molekyler med stort konjugerat system

➤ T.ex. Karoten 494 nm

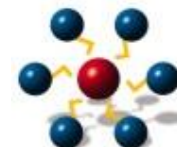


⇒ Molekyler med heteroatomer i π -system

➤ Metylenblått 668 nm

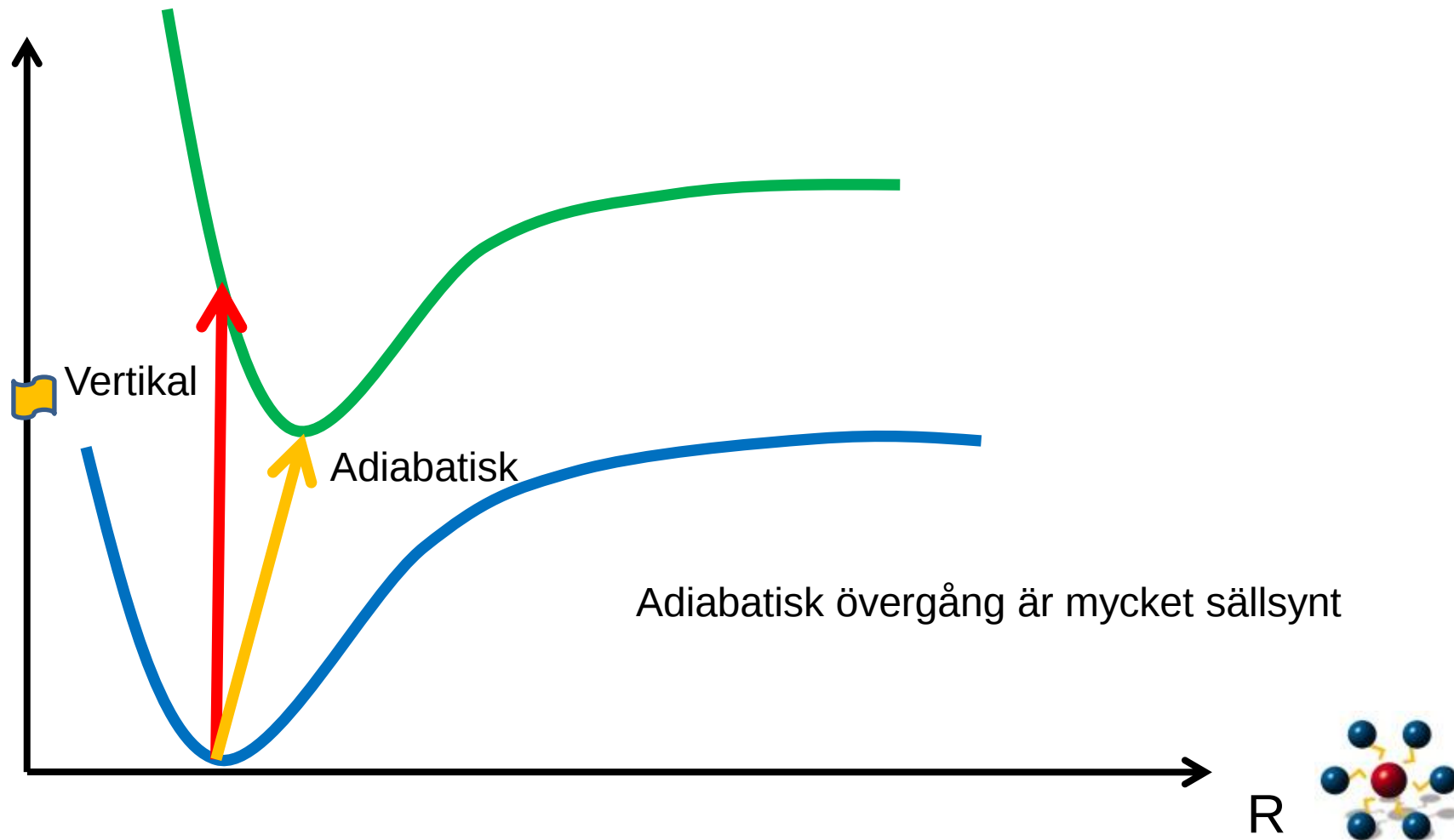


⇒ Övergångsmetallernas salter

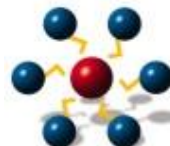
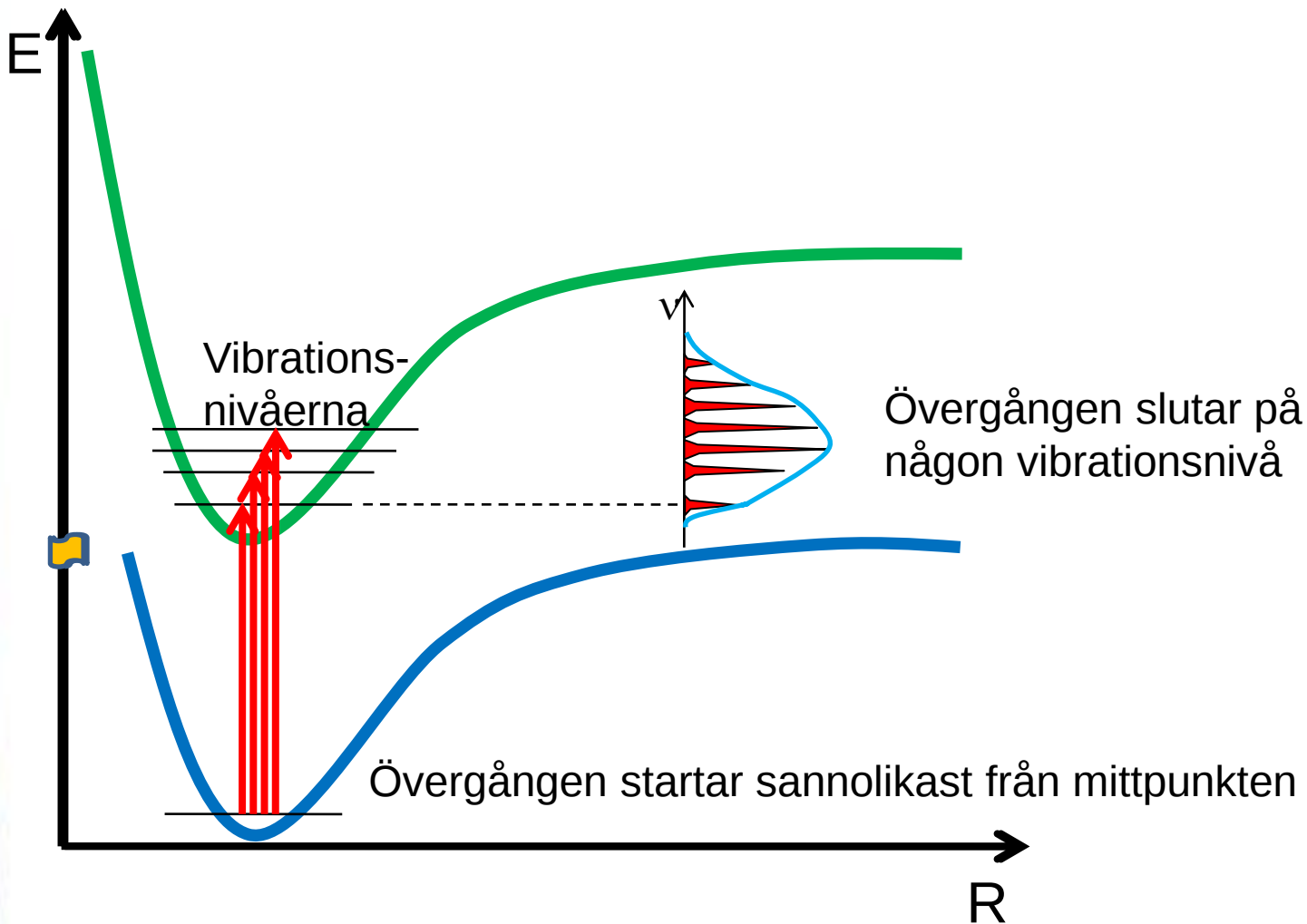


Franck-Condonprincipen

Vertikal och adiabatisk övergång

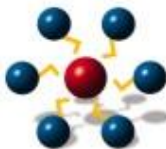
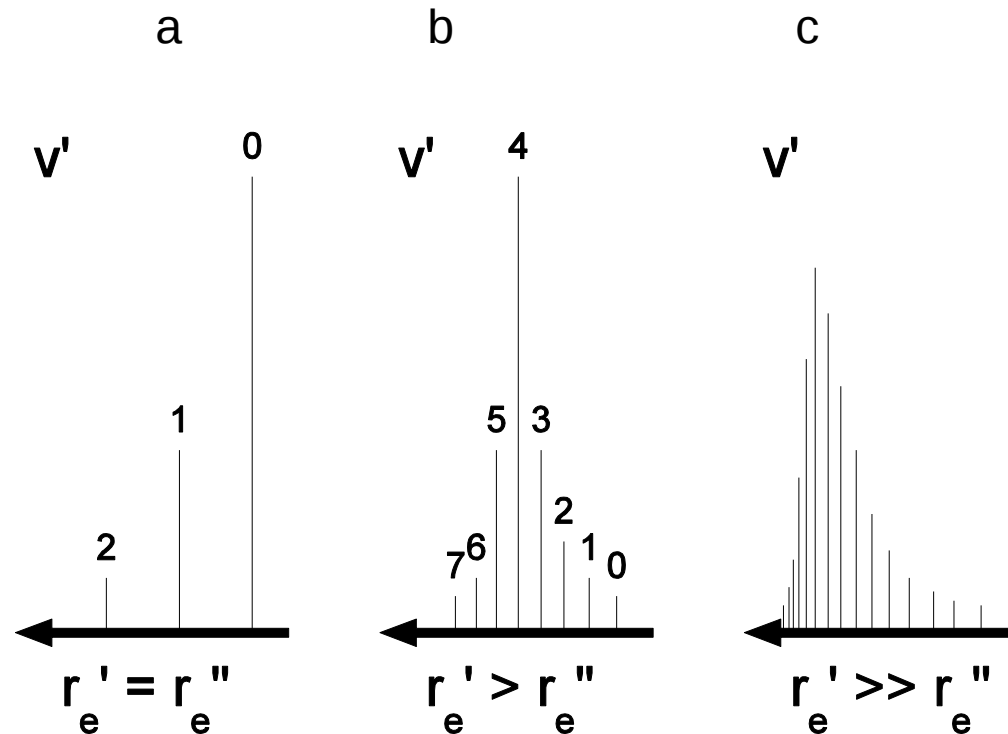


Franck-Condonprincipen



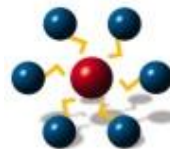
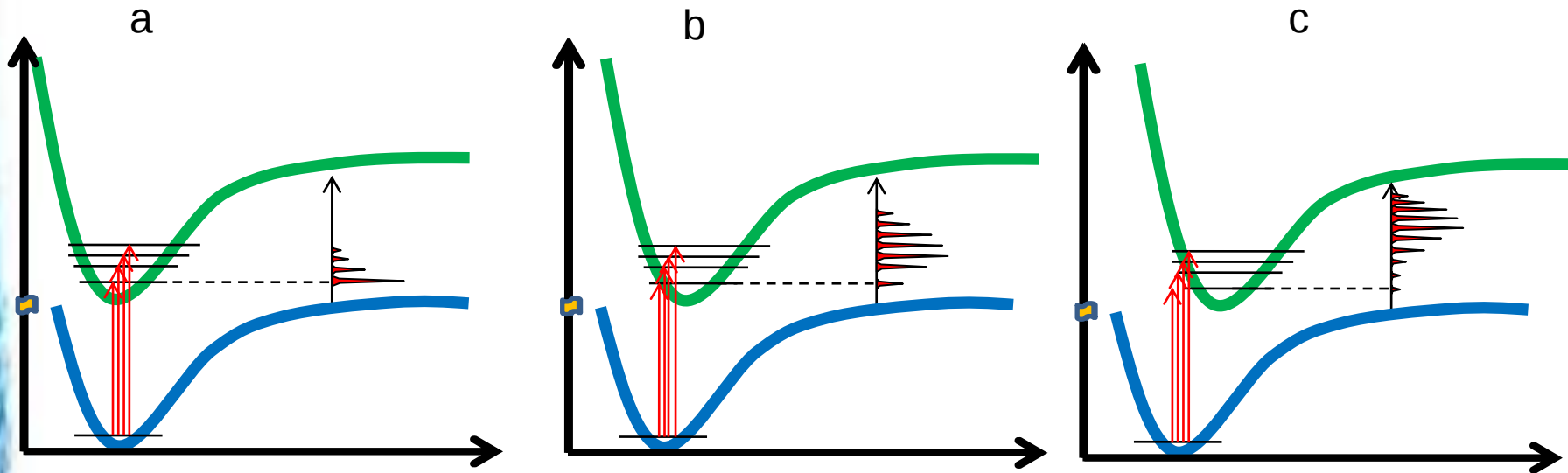
Franck-Condonprinzipien

Franck-Condonprofiler



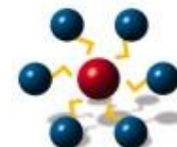
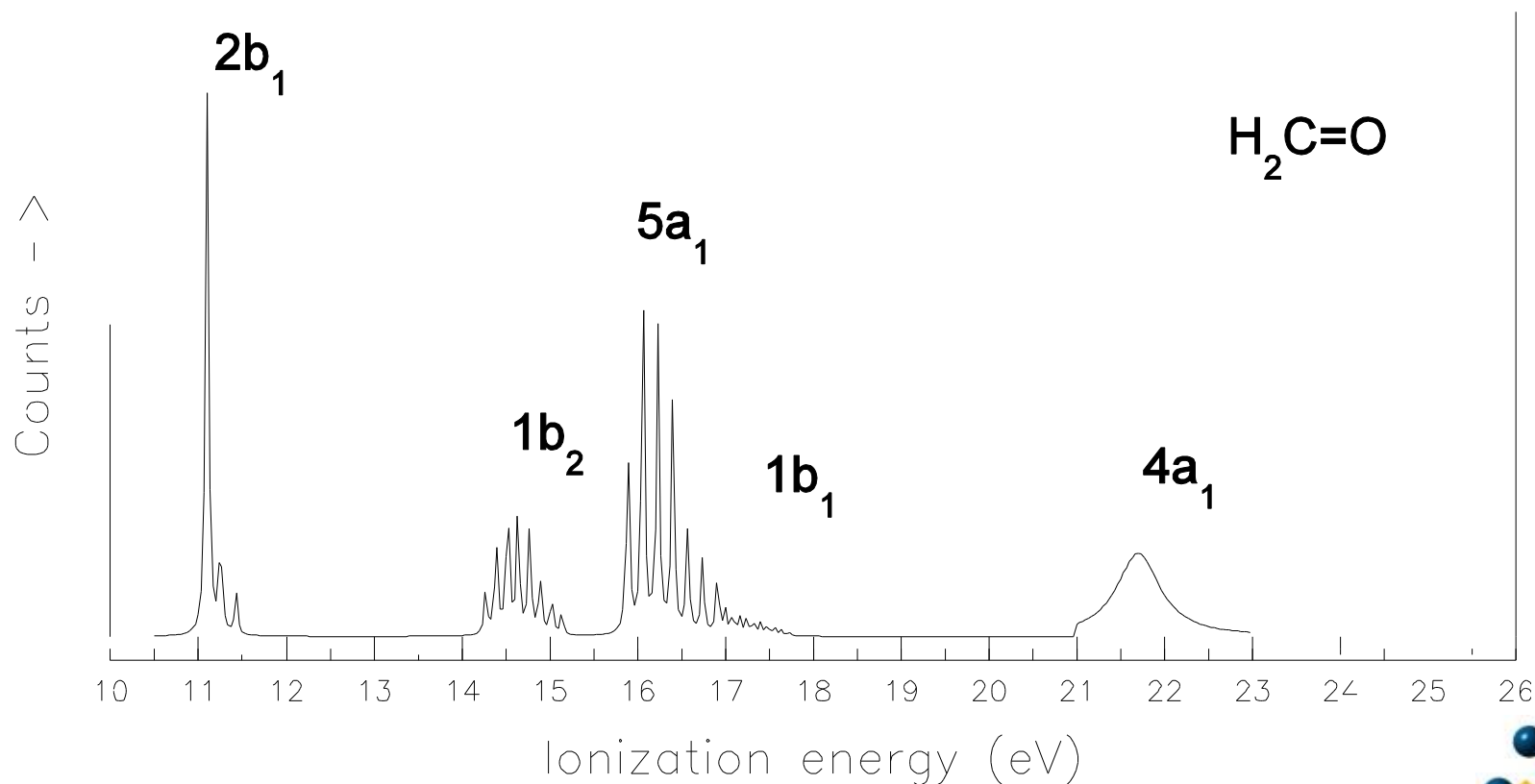
Franck-Condonprincipen

⇒ Övergångssannolikheterna varierar



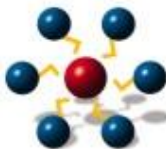
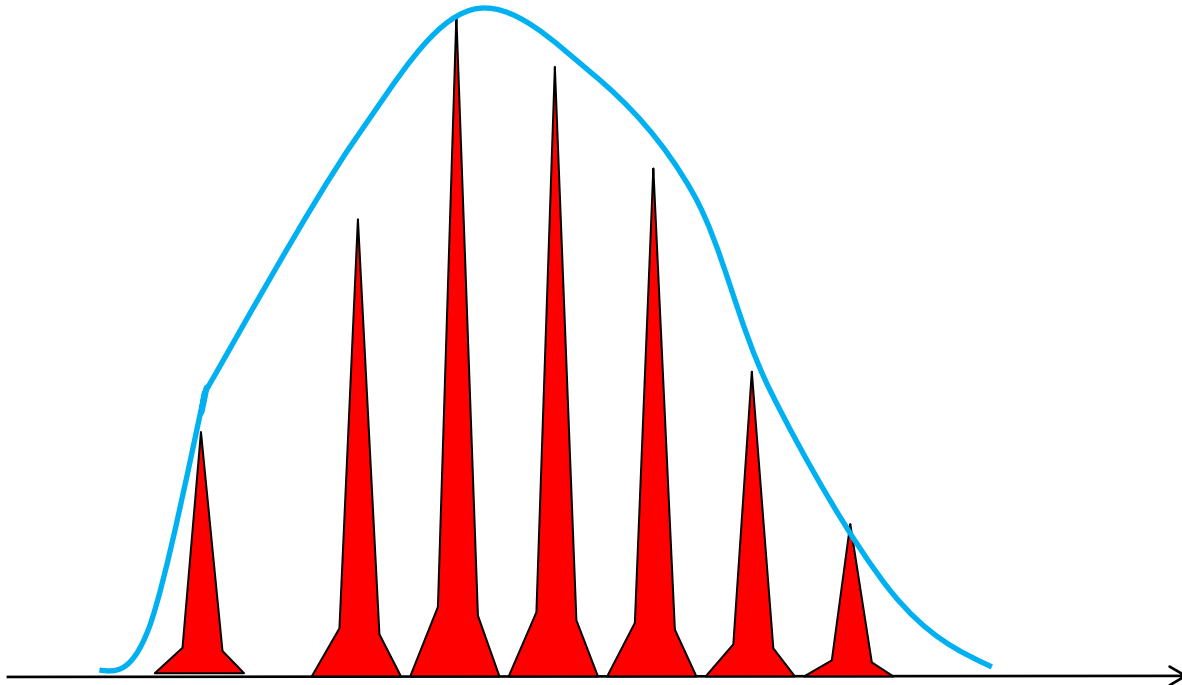
Franck-Condonprincipien

⇒ Franck-Condonprofiler i formaldehyd



Franck-Condonprincipen

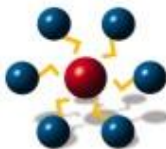
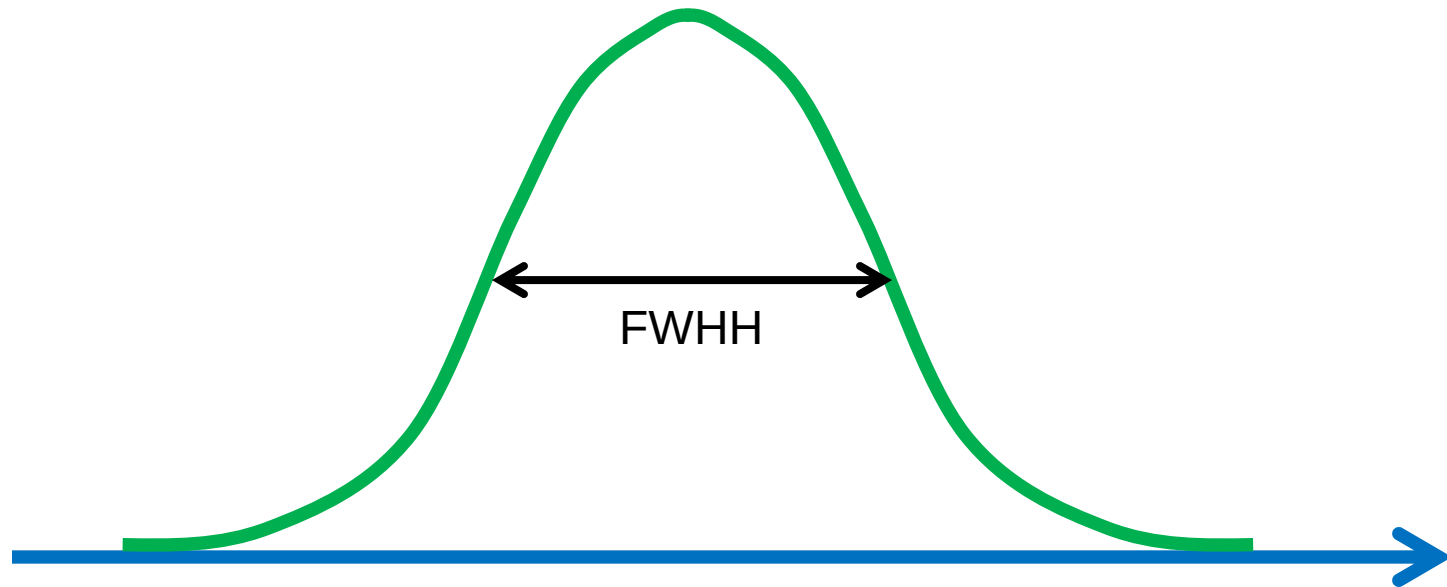
⇒ Oftast endast enveloppkurva



Linjeform

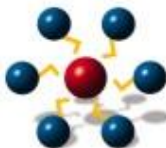
⇒ Linjebredden anges vid halva höjden

➤ FWHH = Full Width at Half Height



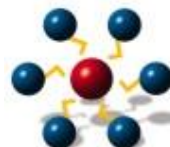
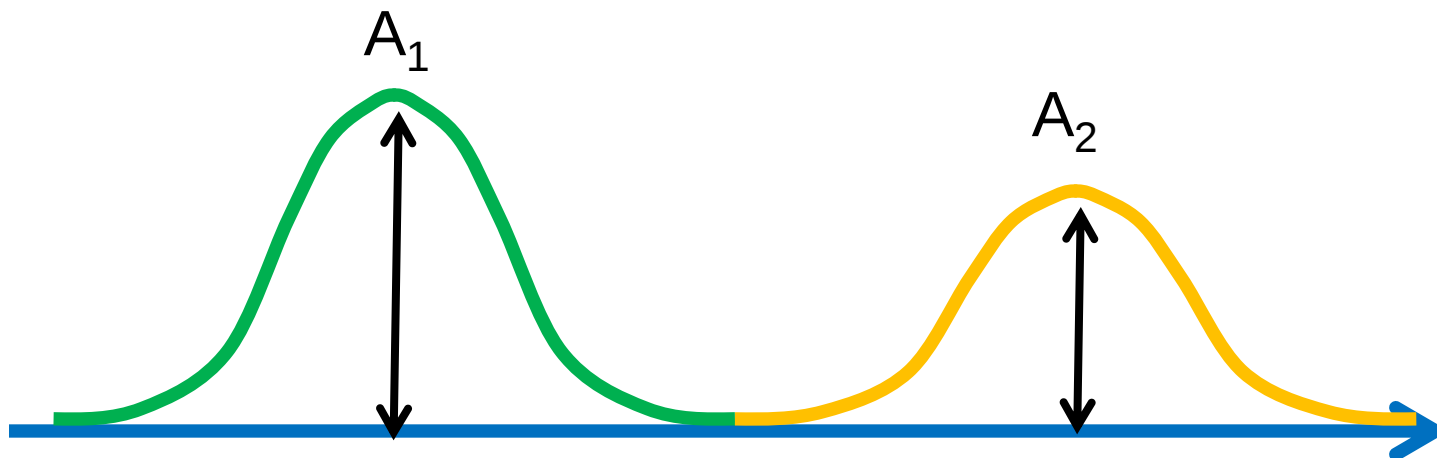
Linjeform

- ⇒ Spektralbanden i UV-vis är oftast mycket breda och strukturlösa
- ⇒ Formen kan avslöja Franck-Condonprofilen (normalt ointressant)
- ⇒ Bandets maximum kan flyttas pga lösningens egenskaper
 - Viktigt att ha likadana förhållanden i standarderna och analysproven



Haltbestämningar

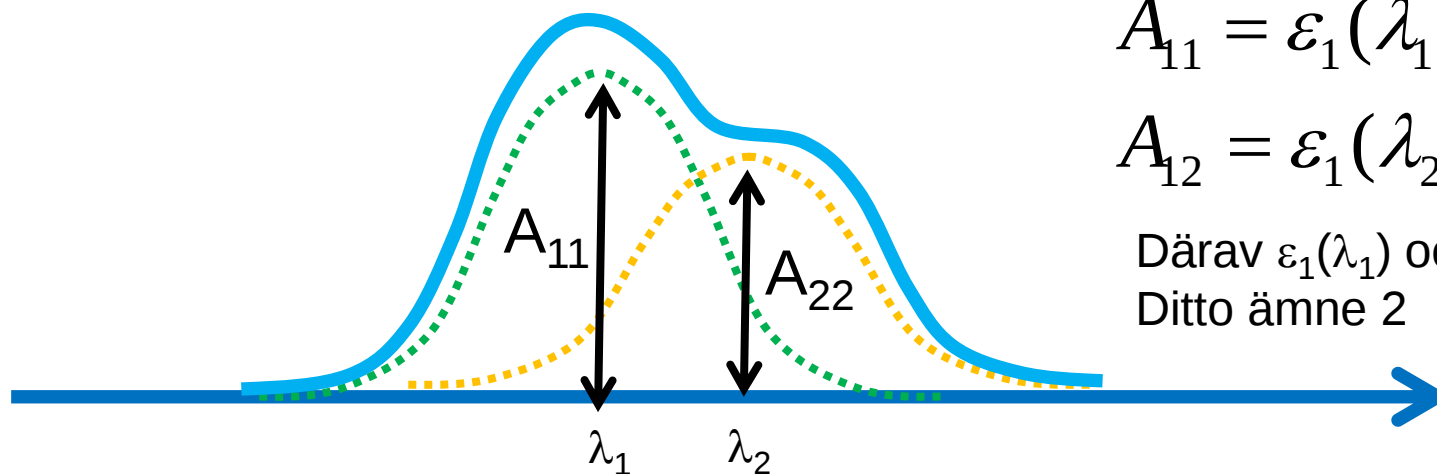
- ⇒ Normalt en substans i lösningen, ett band
- ⇒ Två ämnen påverkar inte varandra
 - Separata band
 - Absorbanserna kan mätas skilt



Haltbestämningar

⇒ Två överlappande kurvor

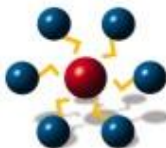
- Tillverka en standardlösning med endast ämne 1, mät absorbanserna A_{11} och A_{12} vid λ_1 och λ_2 ; ditto för ämne 2 med A_{21} och A_{22}



$$A_{11} = \varepsilon_1(\lambda_1)c_1$$

$$A_{12} = \varepsilon_1(\lambda_2)c_1$$

Därför $\varepsilon_1(\lambda_1)$ och $\varepsilon_1(\lambda_2)$
Ditto ämne 2



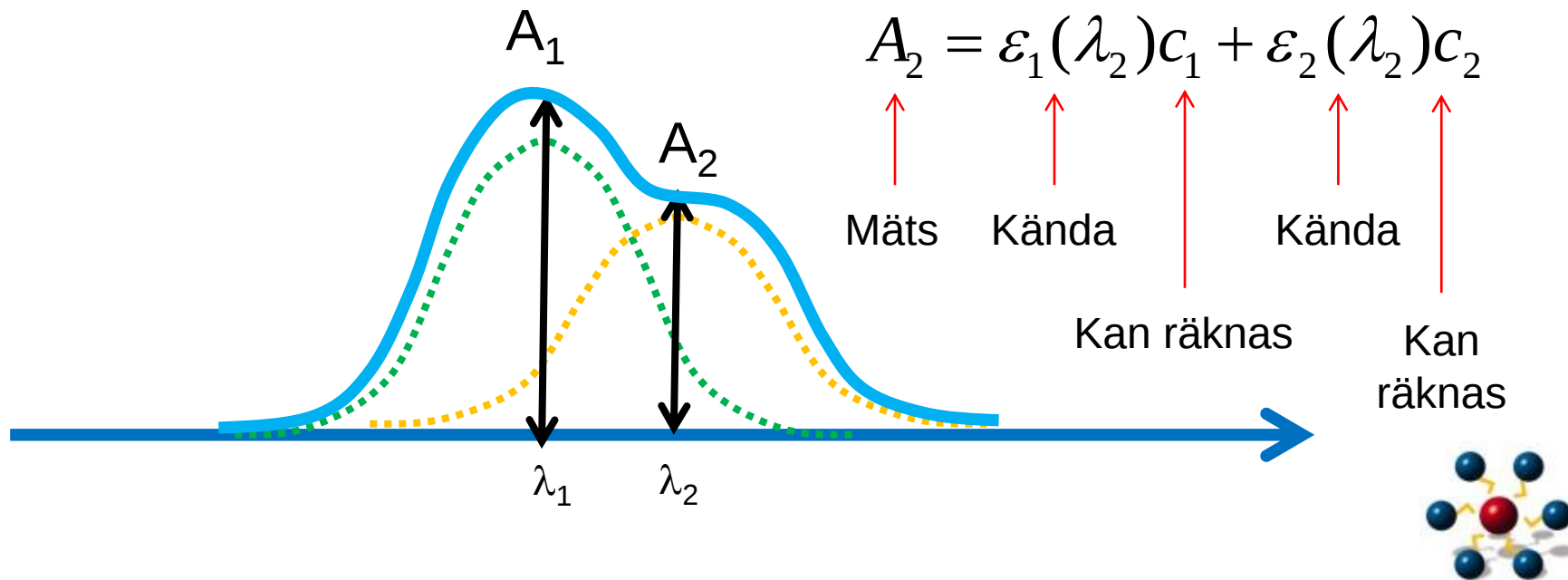
Haltbestämningar

⇒ Två överlappande kurvor

➤ Mät analysprovets absorbanser A_1 och A_2 vid λ_1 och λ_2

$$A_1 = \varepsilon_1(\lambda_1)c_1 + \varepsilon_2(\lambda_1)c_2$$

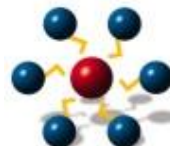
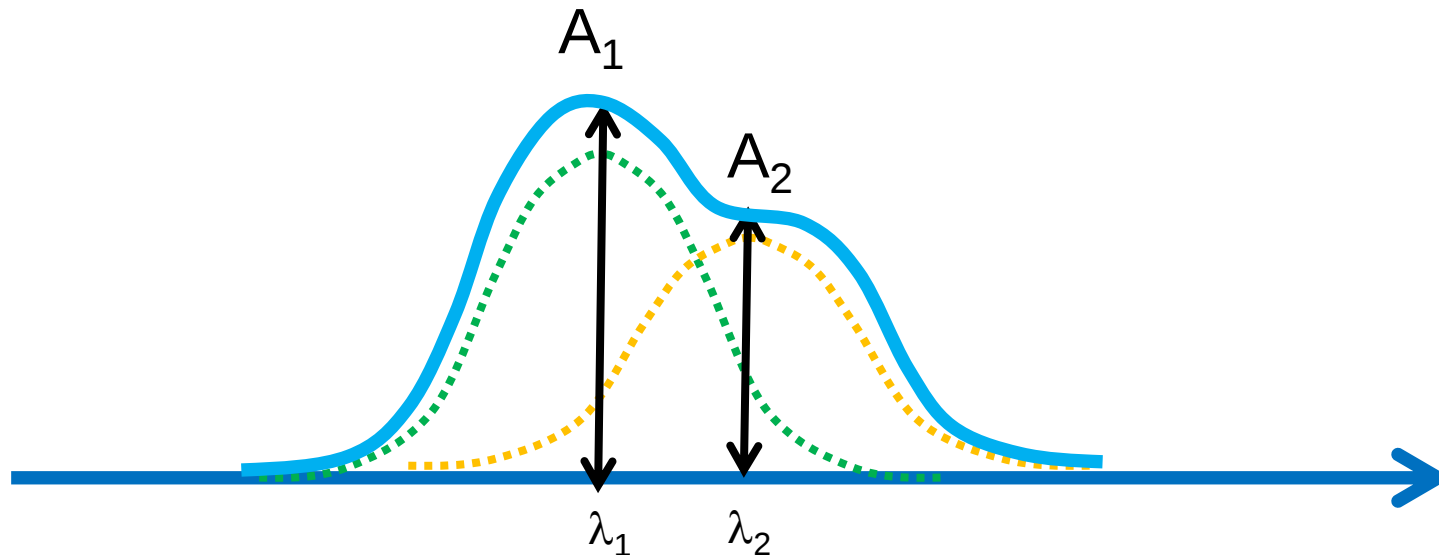
$$A_2 = \varepsilon_1(\lambda_2)c_1 + \varepsilon_2(\lambda_2)c_2$$



Haltbestämningar

⇒ Två överlappande kurvor

➤ Spektrometern kan ha ett datorprogram, som löser halterna



Isobestisk punkt

⇒ Två ämnen, olika halter, totala halten konstant: kurvorna går genom en punkt

