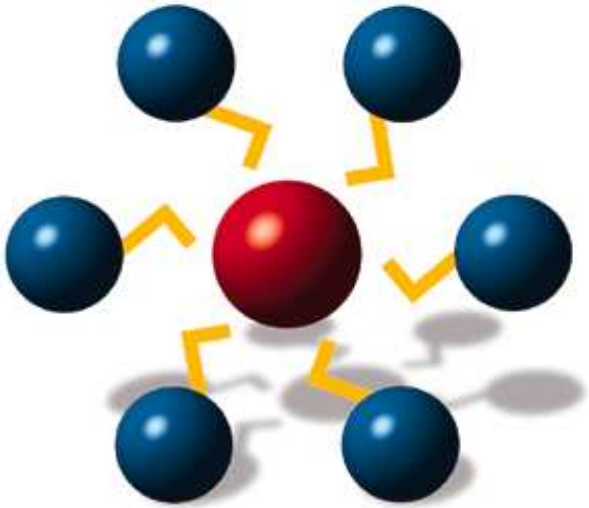
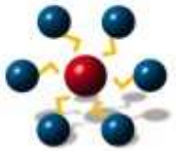
Elektronhöljets spektrometri

Matti Hotokka
Fysikalisk kemi

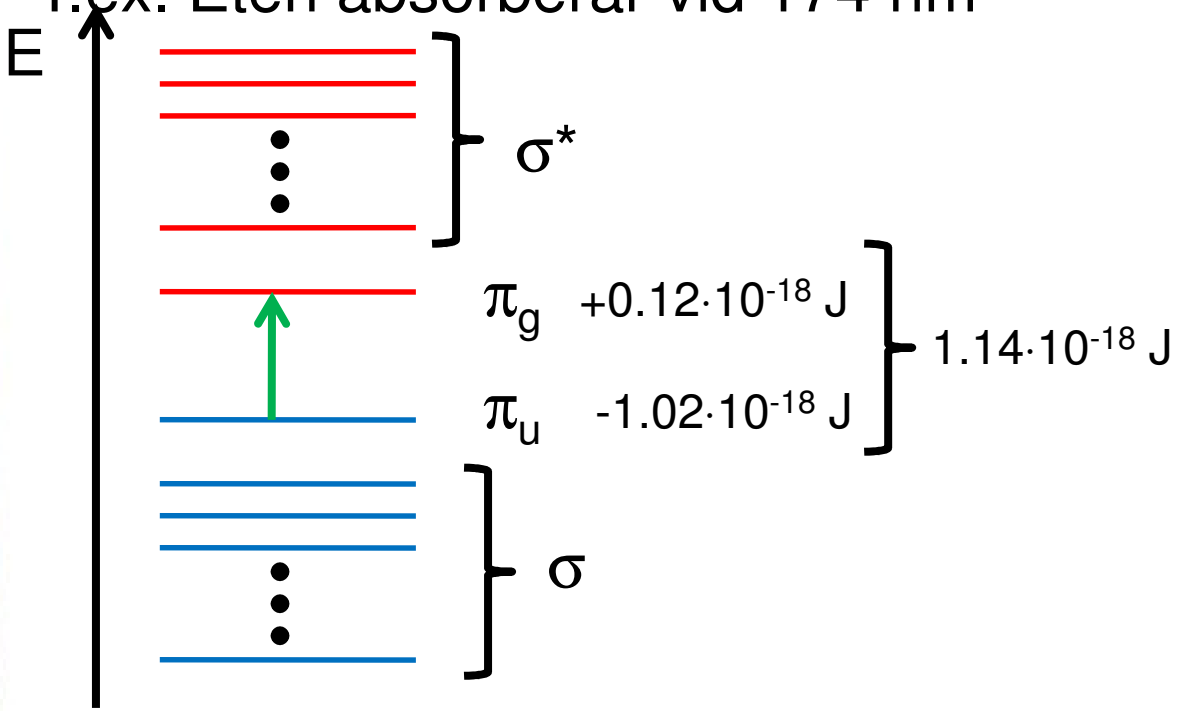




Teoretiska modeller

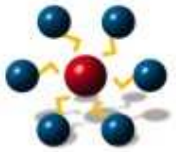
1) En elektron flyttas från en orbital till en annan

T.ex. Eten absorberar vid 174 nm



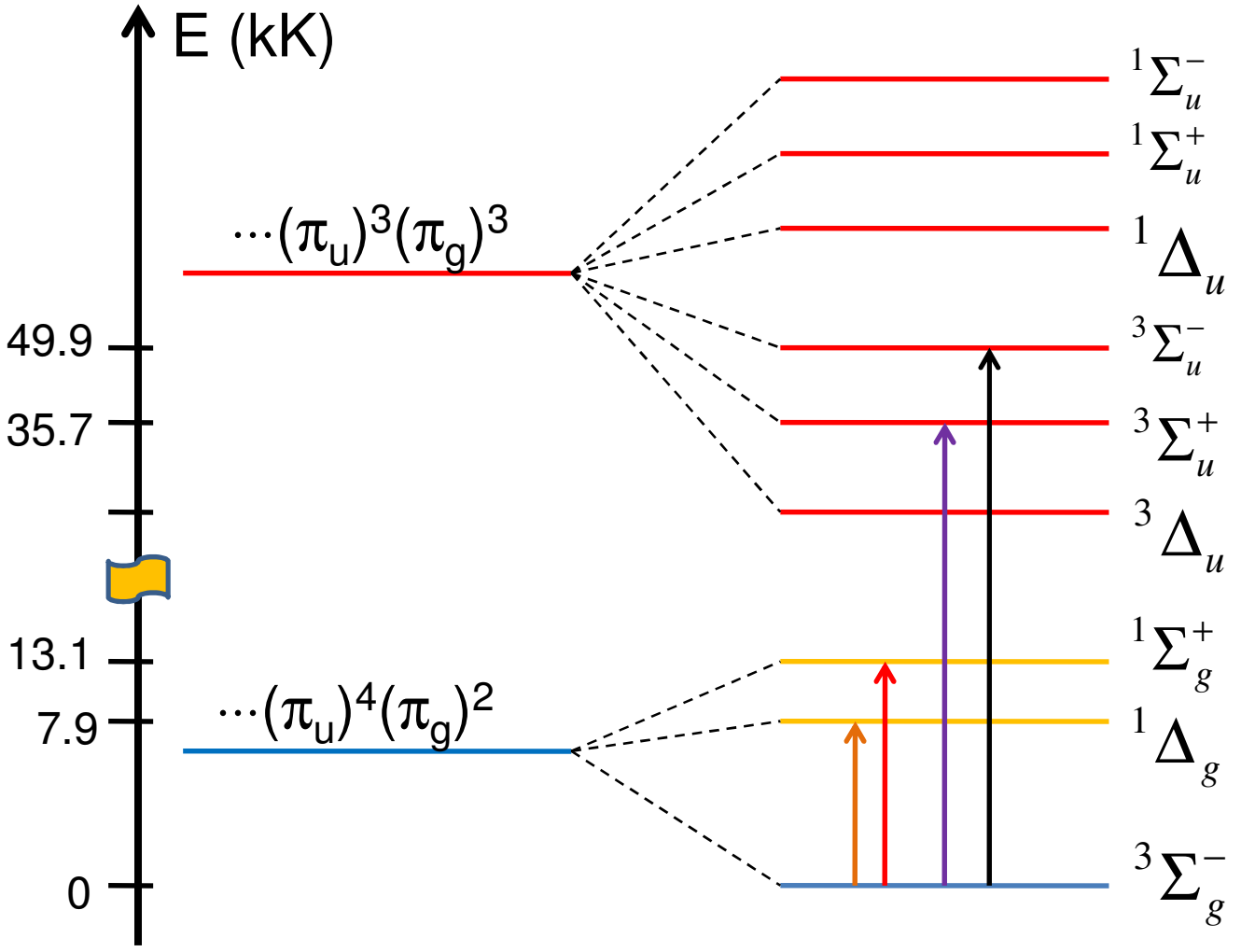
Teoretiska modeller

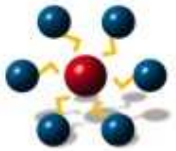
1) En elektron flyttas från en orbital till en annan
2) Elektroniska tillstånd



Elektroniska tillstånd

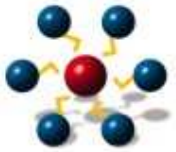
Syremolekylens elektroniska tillstånd



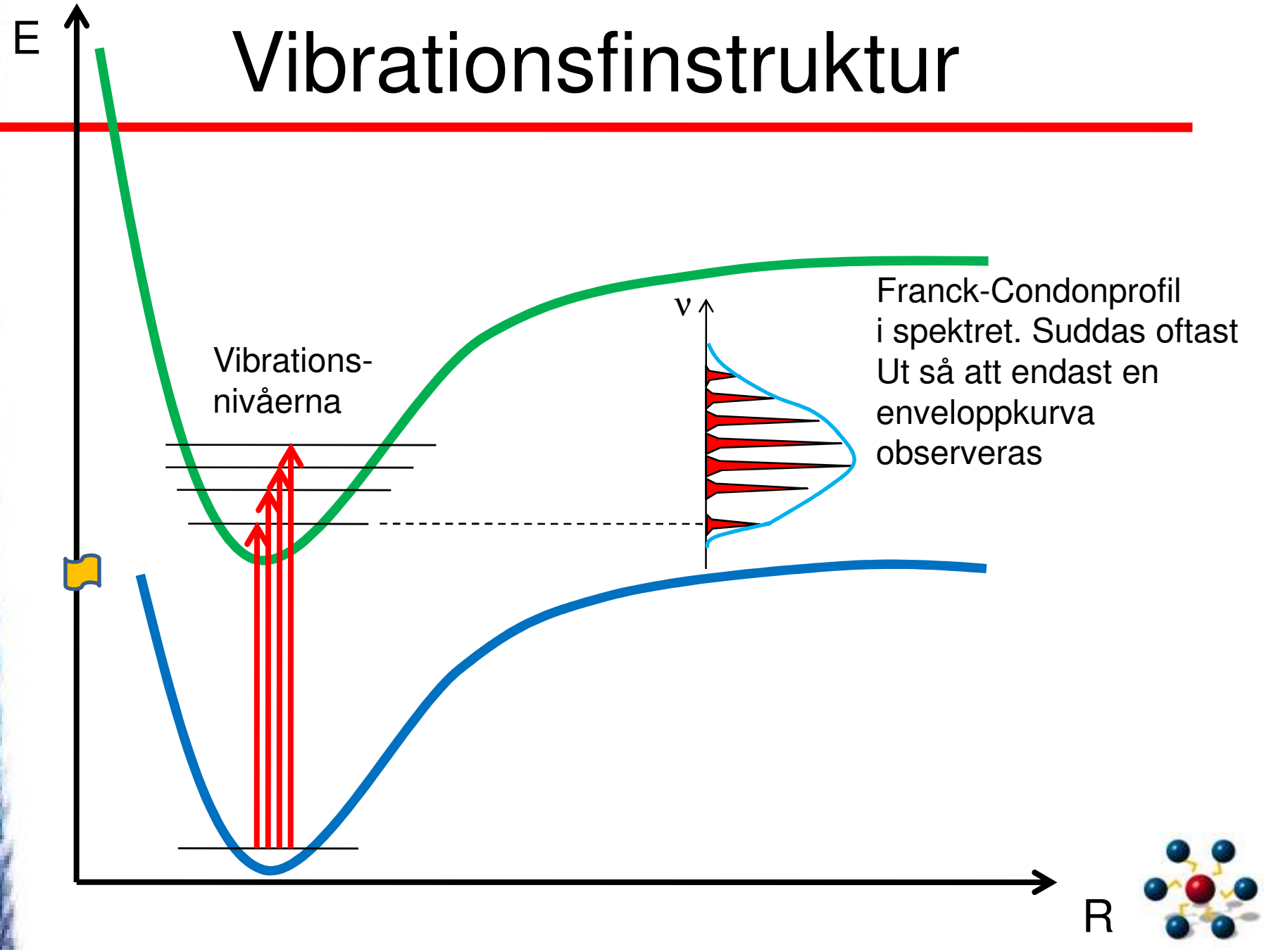


Teoretiska modeller

1) En elektron flyttas från en orbital till en annan
2) Elektroniska tillstånd
3) Potentialenergikurvor

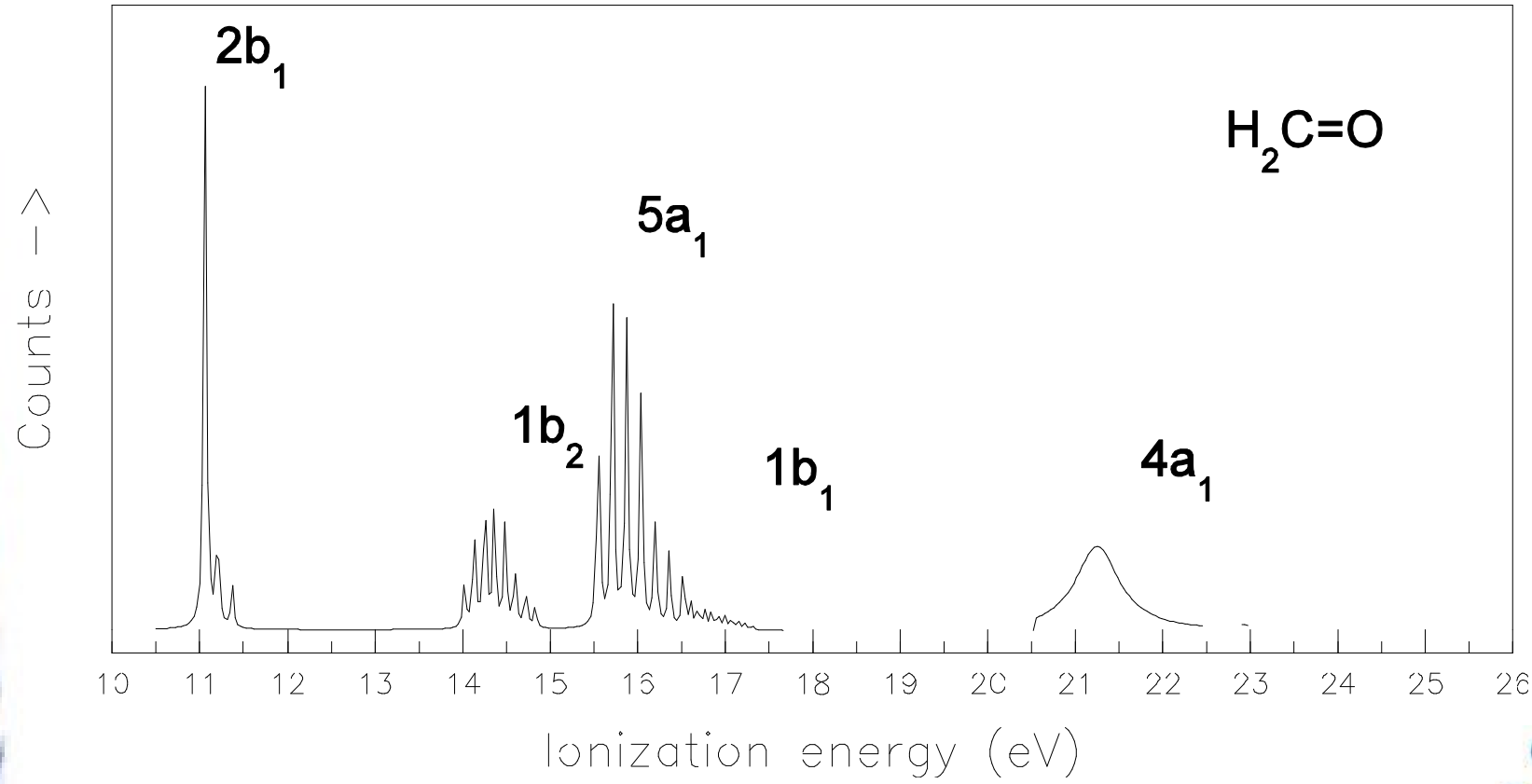


Vibrationsfinstruktur

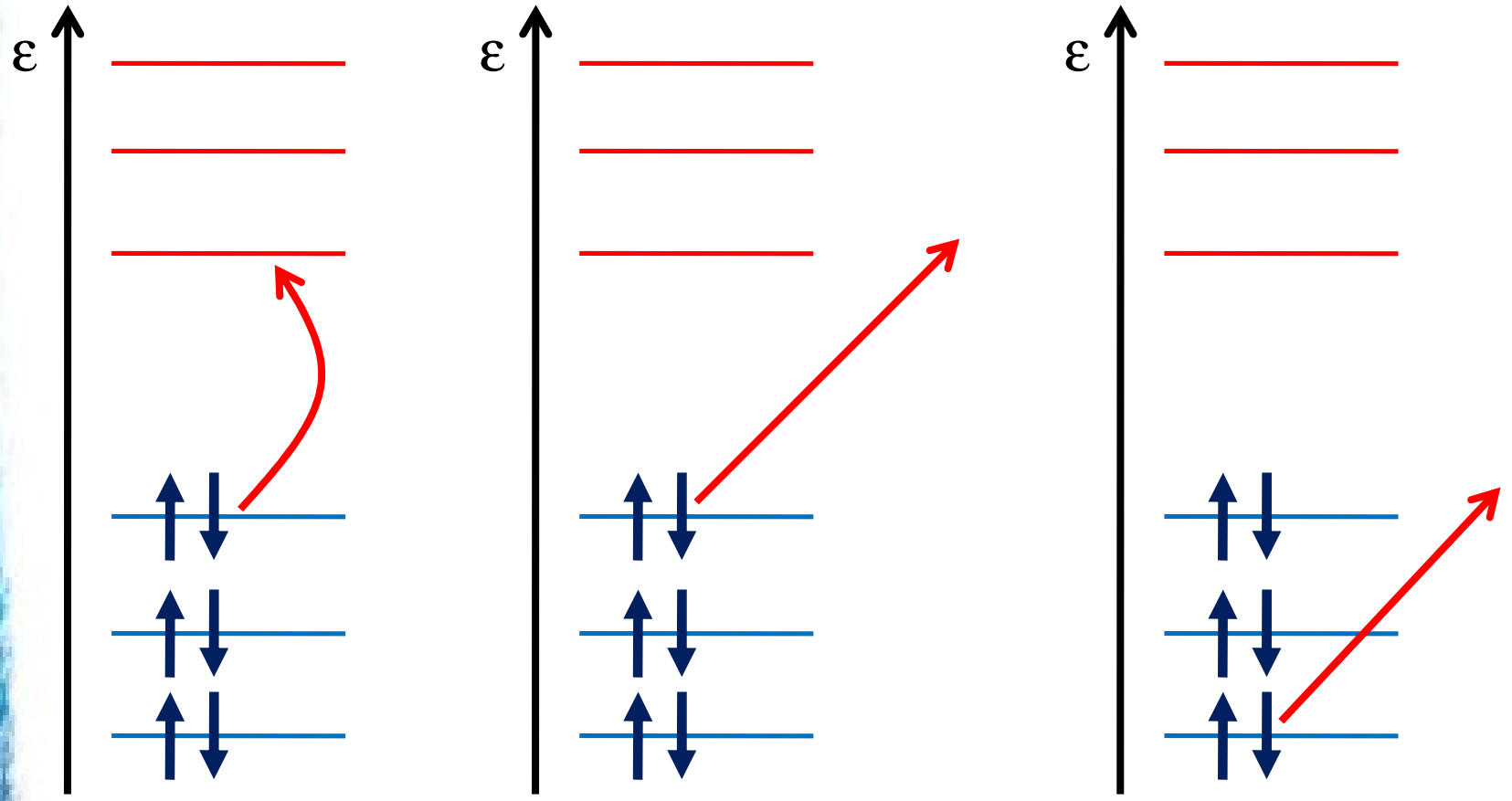


Franck-Condonprofil

Syremolekylens UPS



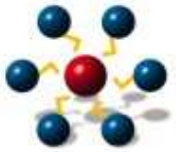
Vilka övergångar?



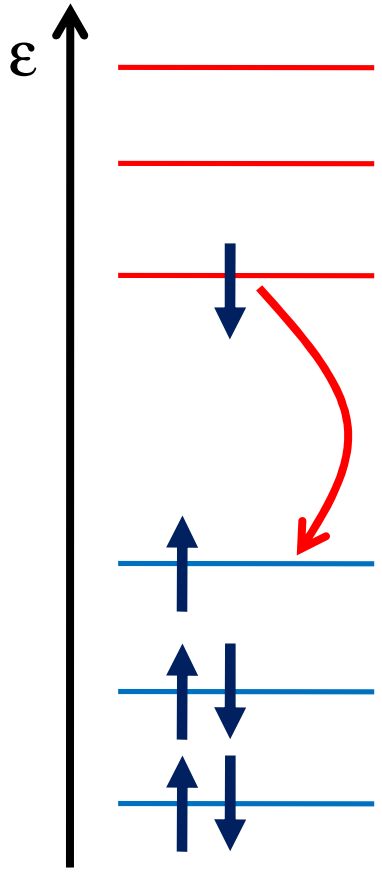
Excitation
UV-vis-ljus
UV-vis spektrometri
Spektrofotometri

Valensjonisering
UV-ljus
UPS

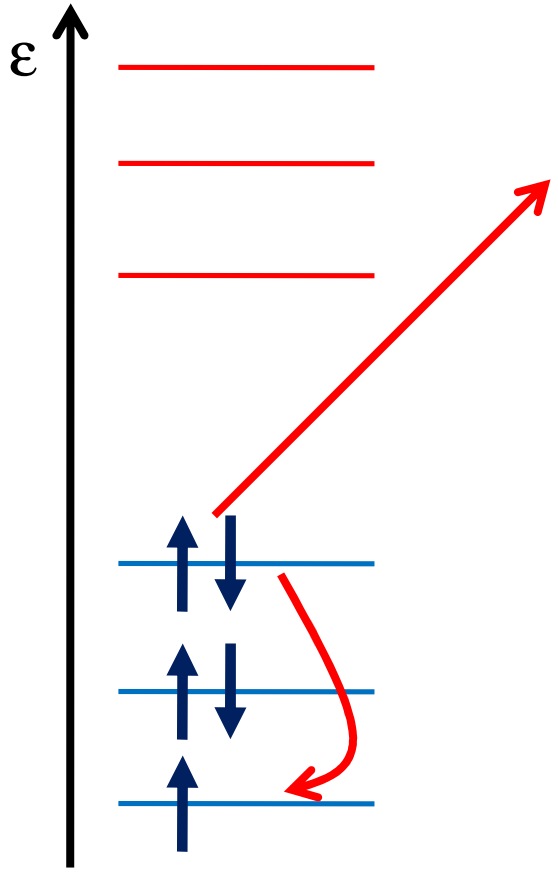
Inre jonisering
Röntgenstrålning
XPS
ESCA



Vilka övergångar?

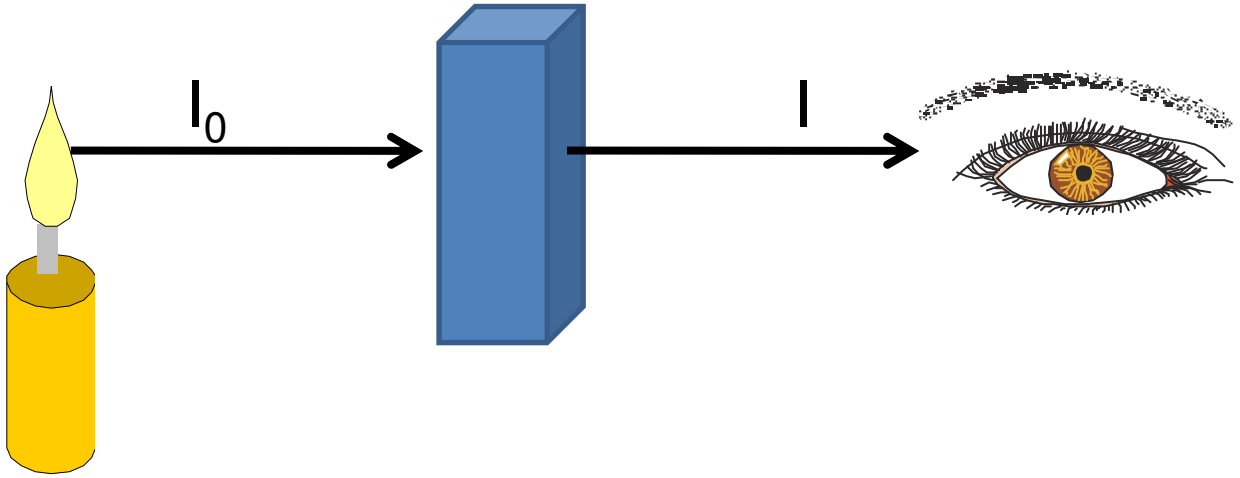


Fluorescens
UV-vis ljus
Fluorescens-
spektrometri



Auger

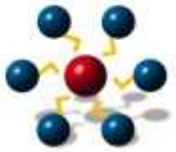
Intensitet



Transmittans $T = \frac{I}{I_0}$ T = 0 % → 100 %

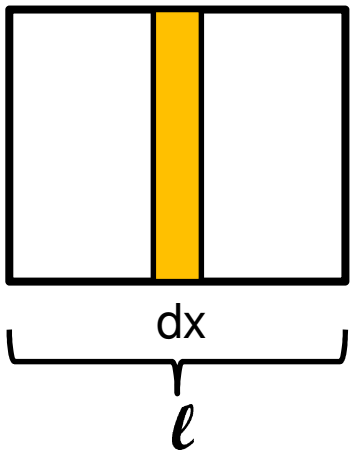
Absorbans $A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right)$ A = 0 → ∞

Normalt undviker man absorbanser > 2. Späd ut provet istället!



Lambert-Beerlag

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell = \varepsilon' \cdot c$$

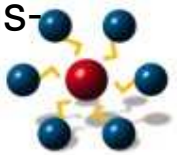


Härledning:

$$dI = -\gamma I dx$$

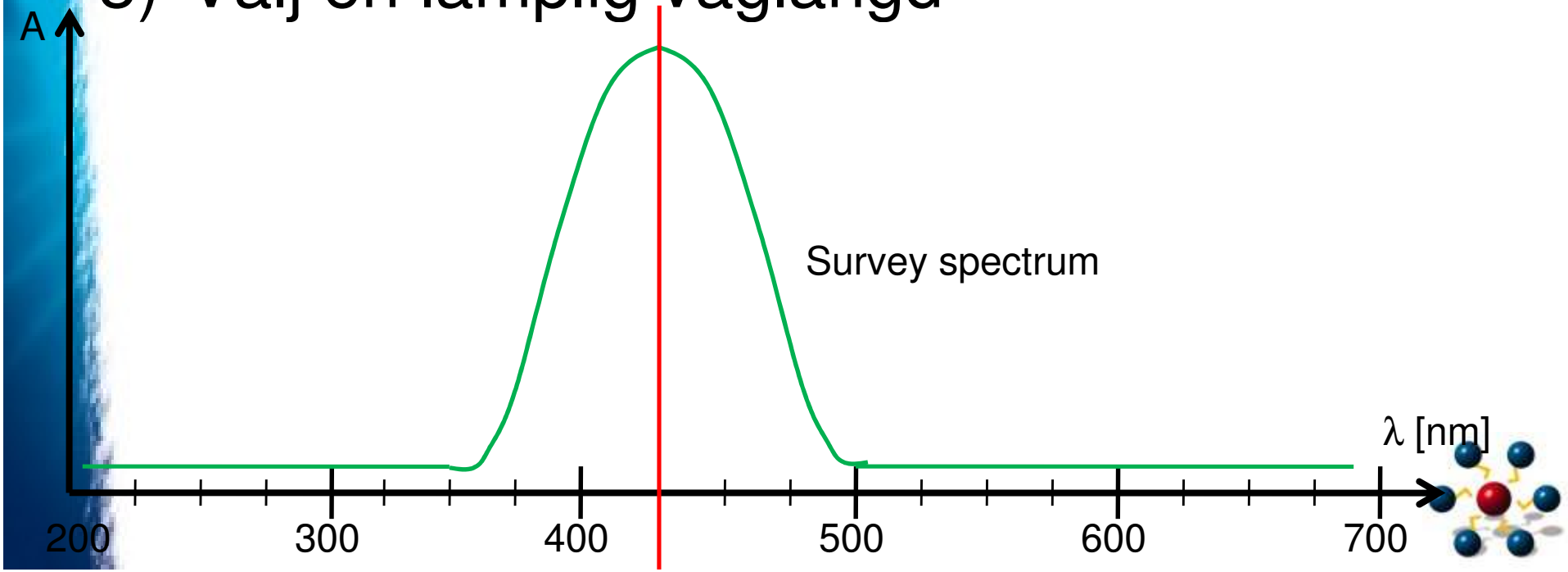
$$I = I_0 e^{-\gamma \ell}$$

$$\gamma = K \underbrace{\left(\frac{N_i}{g_i} - \frac{N_j}{g_j} \right)}_{\text{Populationsterm} \rightarrow \text{Halt}} \underbrace{\left| \left\langle \Psi_f \left| \hat{\mu} \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2}_{\text{Urvalsregel} \rightarrow \text{Absorptionskoefficient } \varepsilon} \underbrace{S(\nu, \nu_0)}_{\text{Linjeforms-funktion}}$$



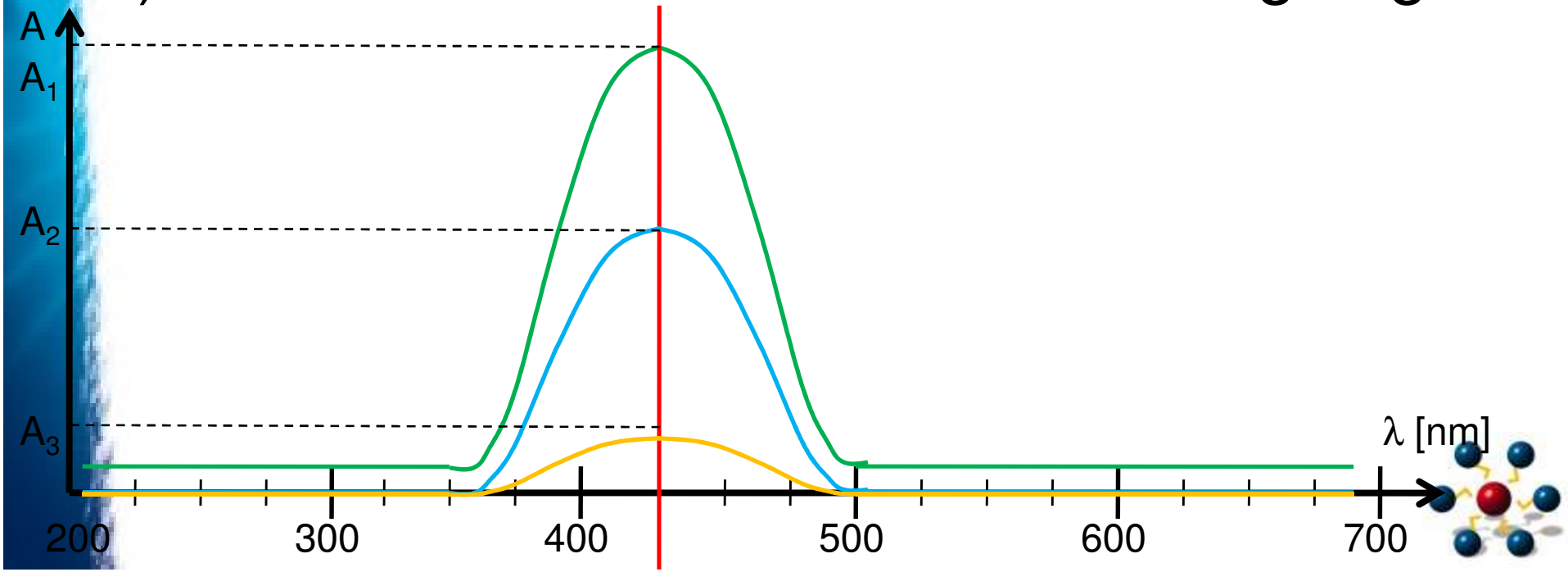
Bestäm halten

1) Tillverka ett modellprov med känd halt
2) Kör UV-visspektret av provet
3) Välj en lämplig våglängd



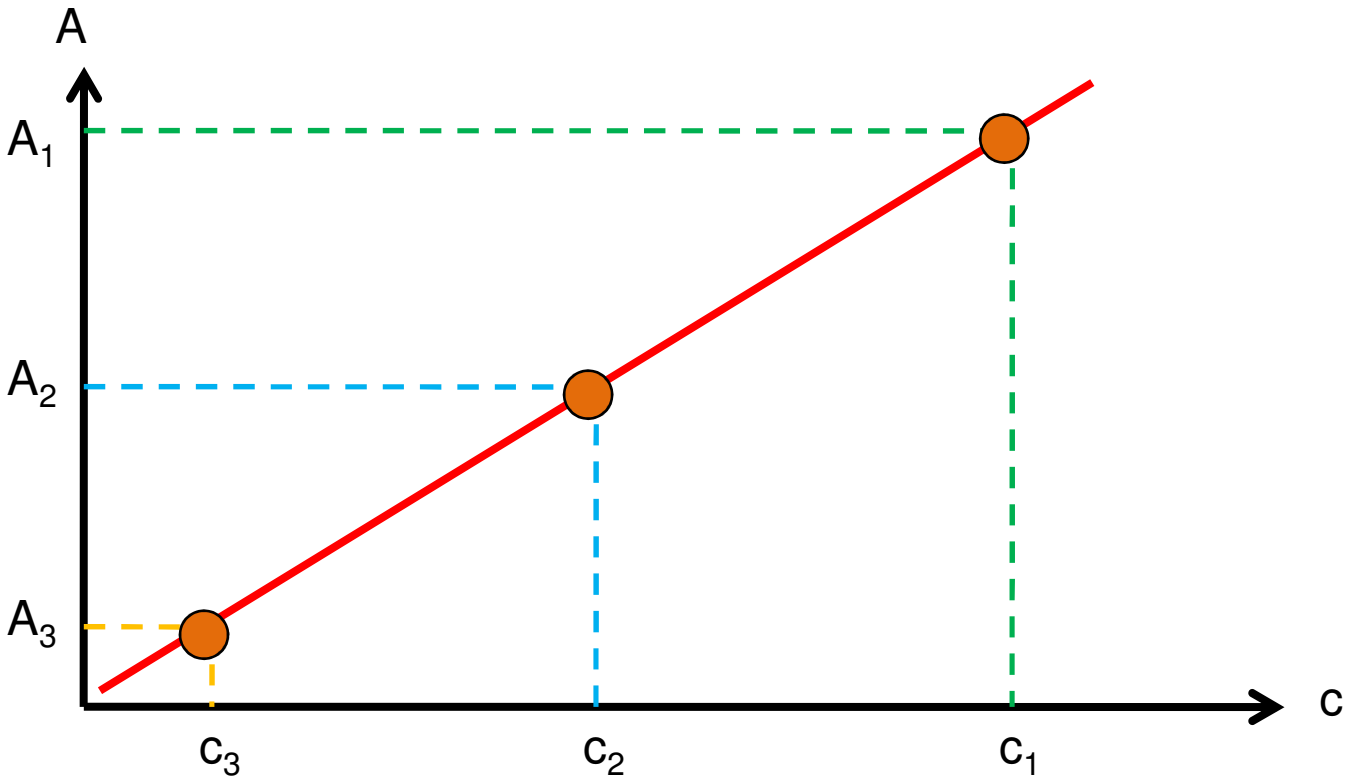
Bestäm halten

4) Tillverka två kända halter till. Halterna skall täcka haltintervallet i analysproven
5) Bestäm absorbanserna vid vald våglängd



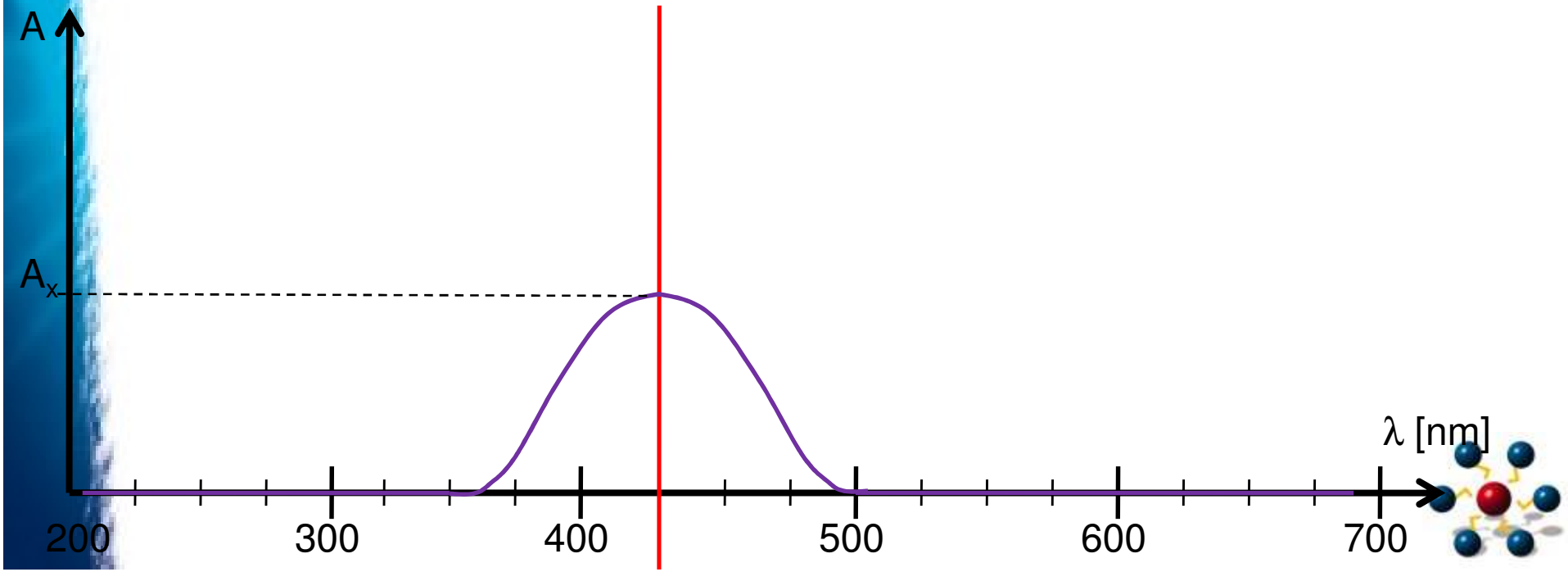
Bestäm halten

6) Konstruera kalibreringskurva



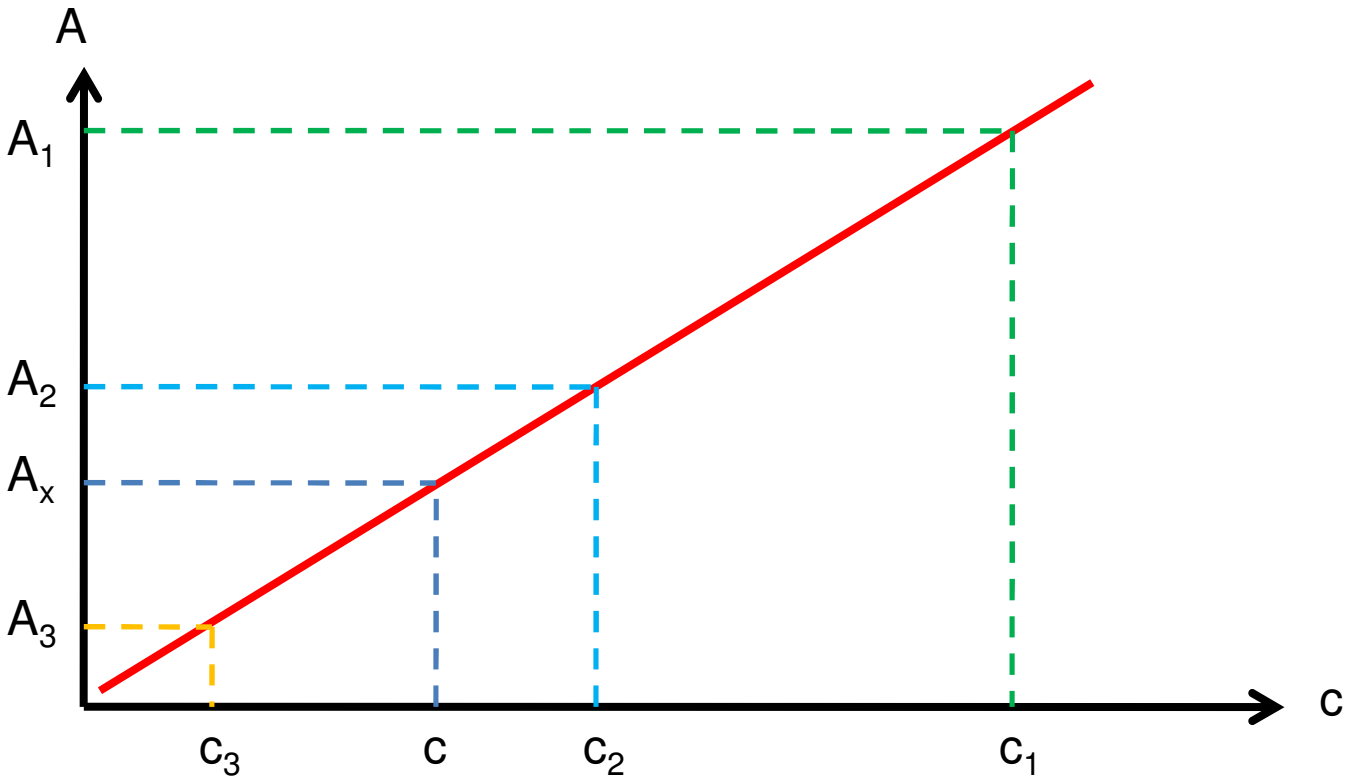
Bestäm halten

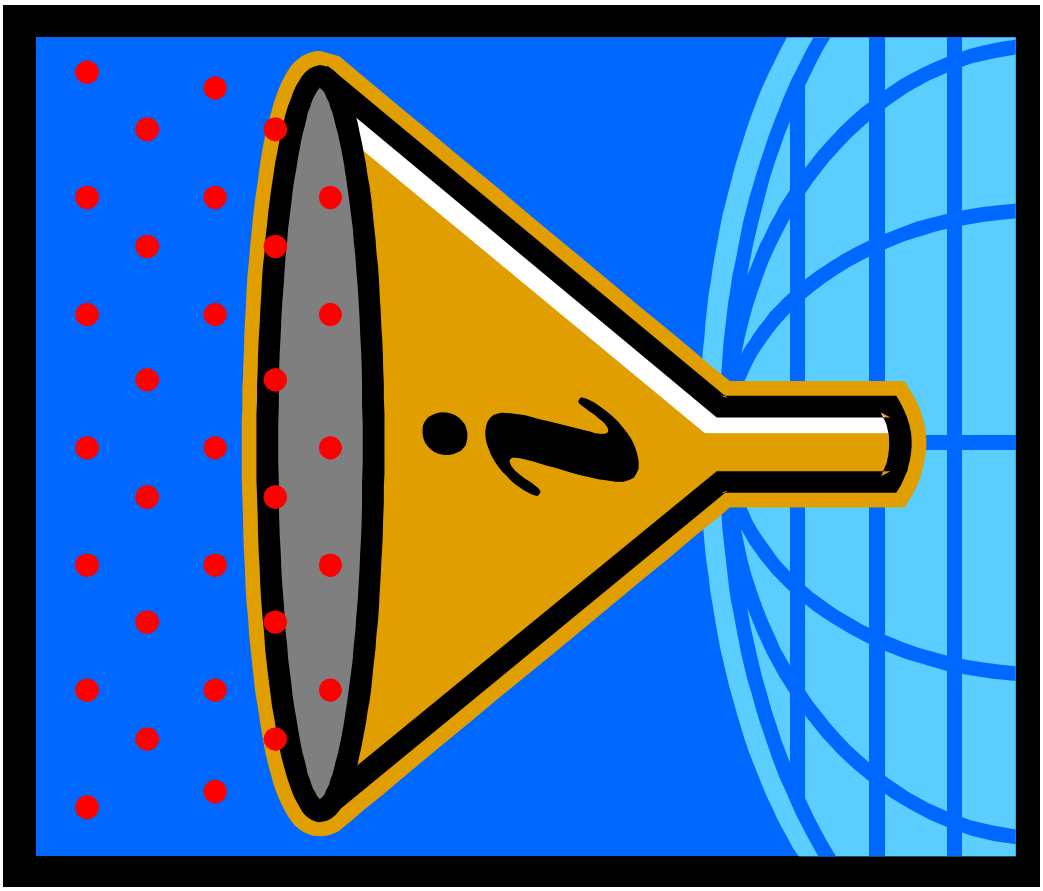
7) Mät analysprovens absorbanser vid vald våglängd



Bestäm halten

7) Avläs halten från kalibreringskurvan

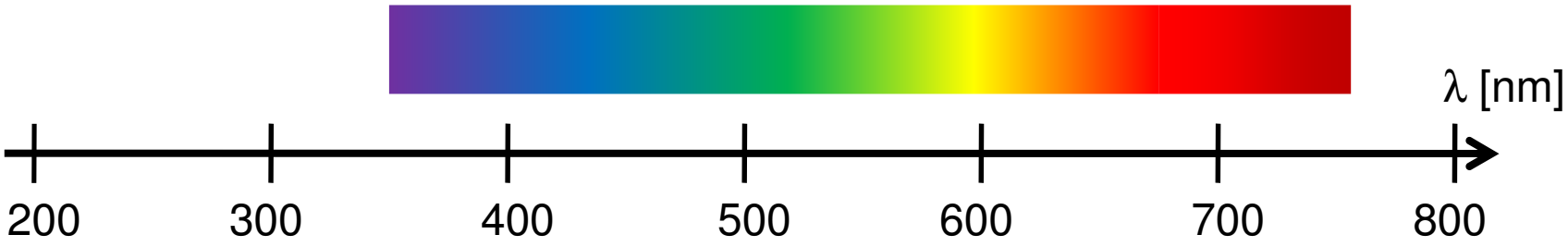




Spektrometers område

⇨Luft inne i spektrometern absorberar då våglängden är mindre än 200 nm

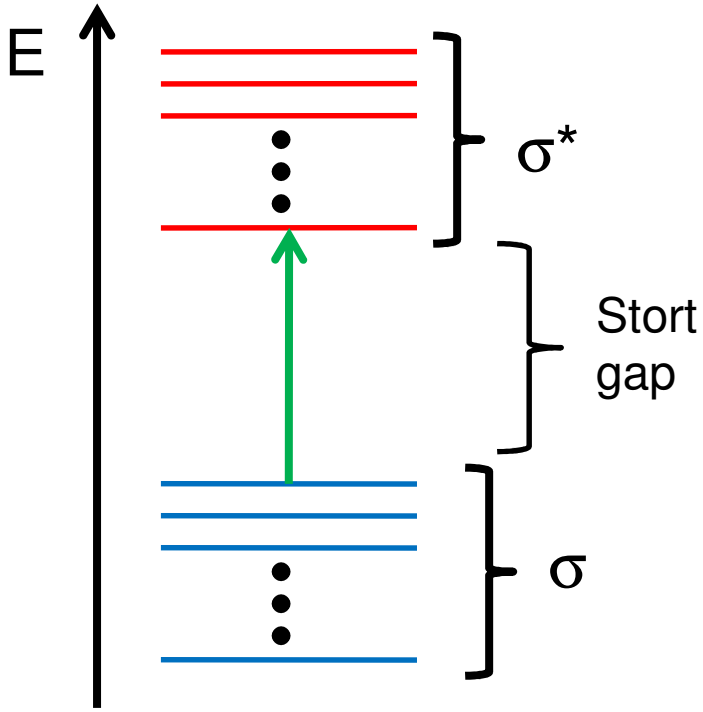
⇨Typisk spektrometer: 190 – 800 nm



Karakteristiska övergångar

⇨Mättade organiska molekyler

Ø$\sigma \rightarrow \sigma^*$

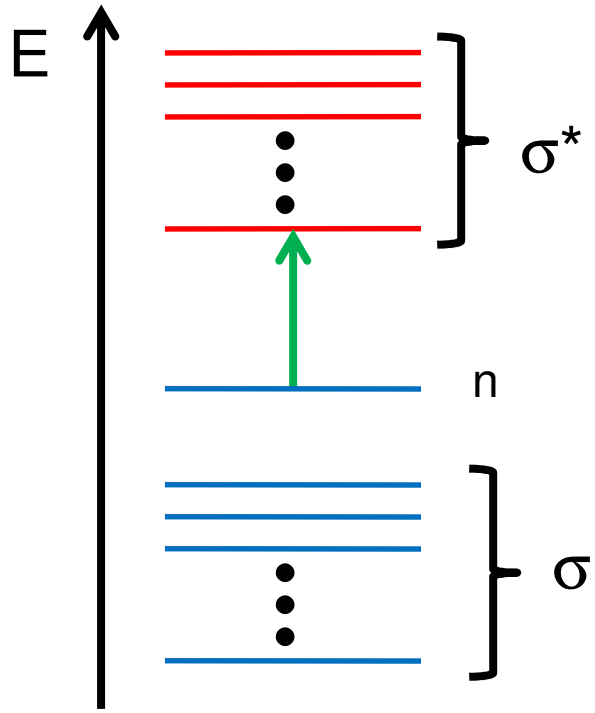


Djupt inne i UV.
T.ex. Etan
absorberar vid
135 nm

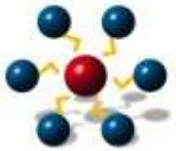
Karakteristiska övergångar

⇨Mättade organiska molekyler med heteroatom

Øn → σ*



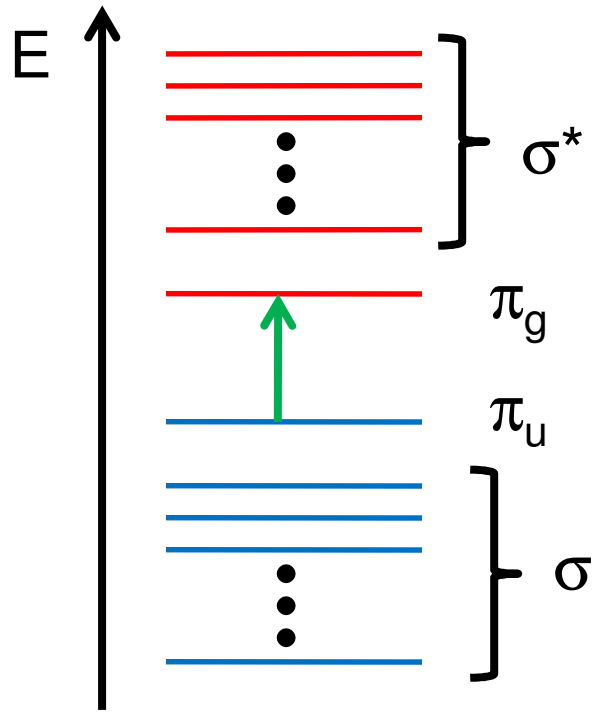
Vid gränsen av spektrometerns område. T.ex. dietyleter absorberar nära 210 nm.



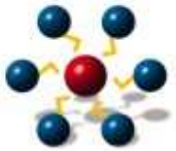
Karakteristiska övergångar

⇨Organiska molekyler med dubbelbindningar

$\emptyset\pi \rightarrow \pi^*$

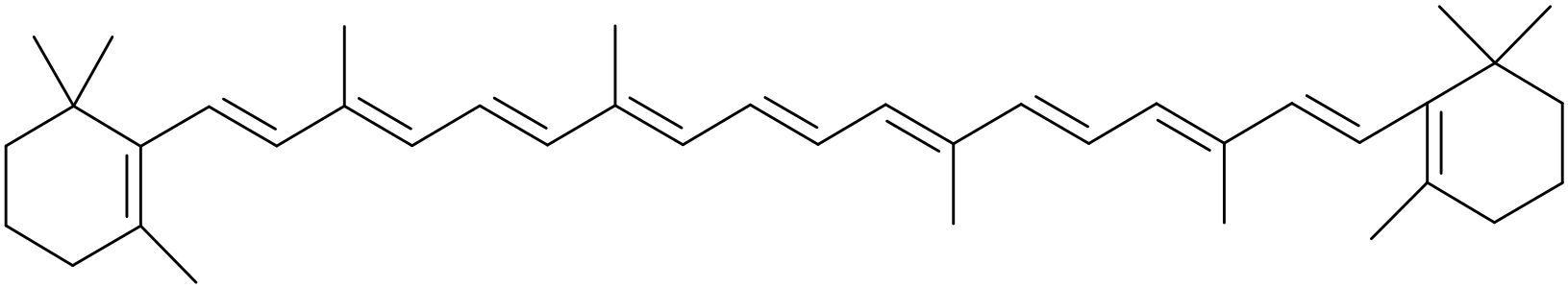


Inne i UV-området. T.ex. eten absorberar vid 174 nm.



Karakteristiska övergångar

⇨Aromatiska föreningar kan ha färg

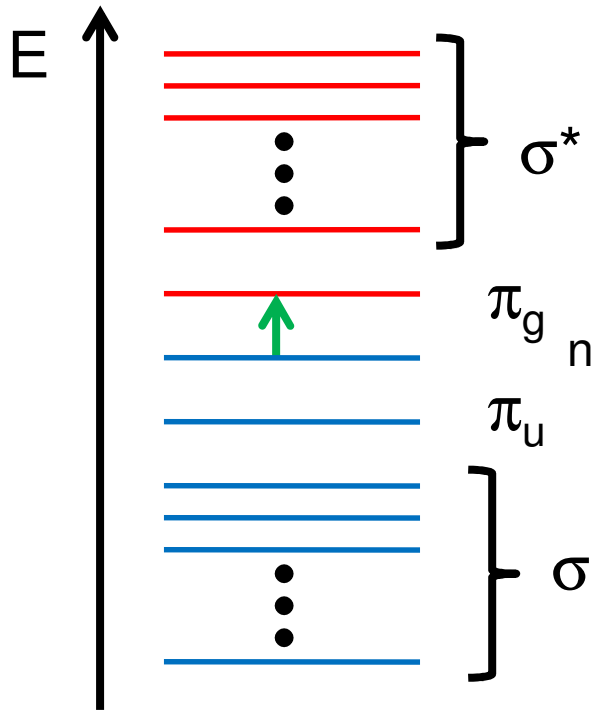


β-Karoten 494 nm

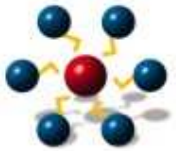
Karakteristiska övergångar

⇨Dubbelbindninar med heteroatomer

Ø$n \rightarrow \pi^*$



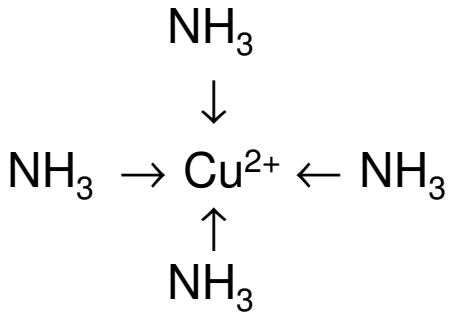
Övergångar observeras i <uv-området. T.ex. aceton absorberar vid 335 nm.



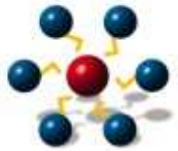
Karakteristiska övergångar

⇨Övergångsmetallerna

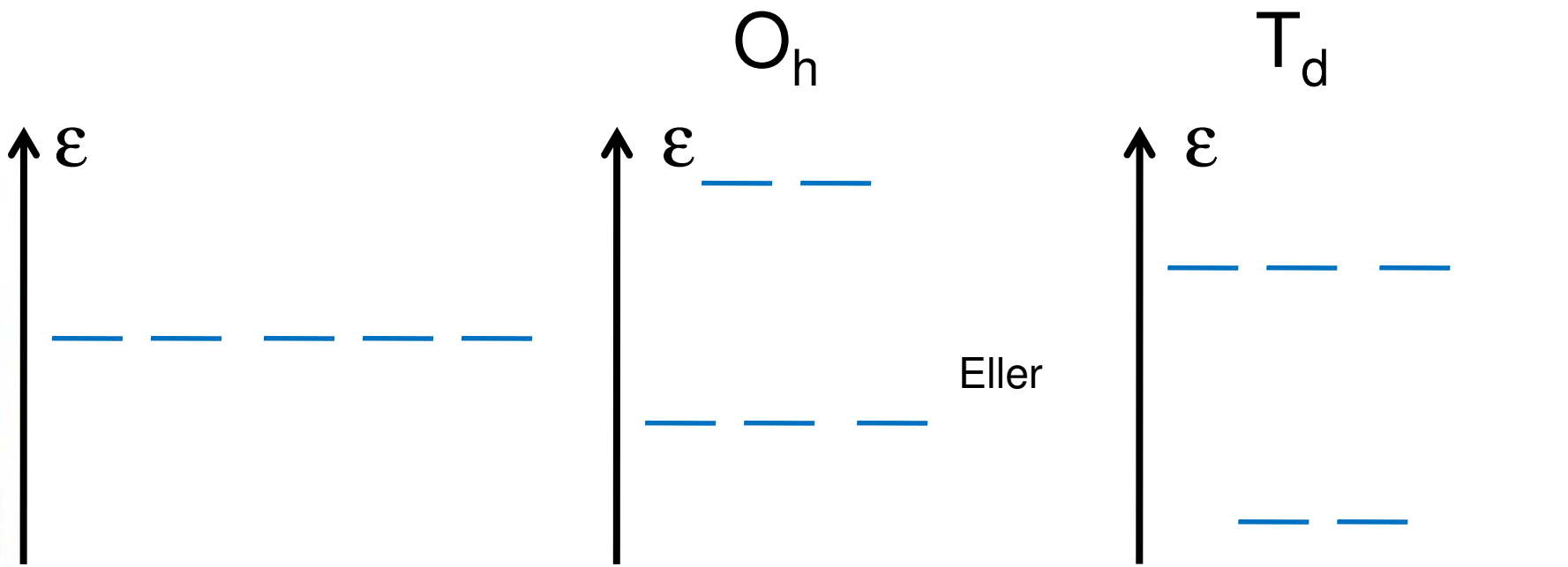
- Ød → d*
- ØÖvergångarna faller ofta i det synliga området. Övergångsmetallernas komplexföreningar har ofta granna färger



Blågrön



Karakteristiska övergångar



Jonens d-atomorbitaler

Jonens orbitalenergier i ligandfältet