

APSORPCIJA ZRAČENJA

Apsorpcija zračenja

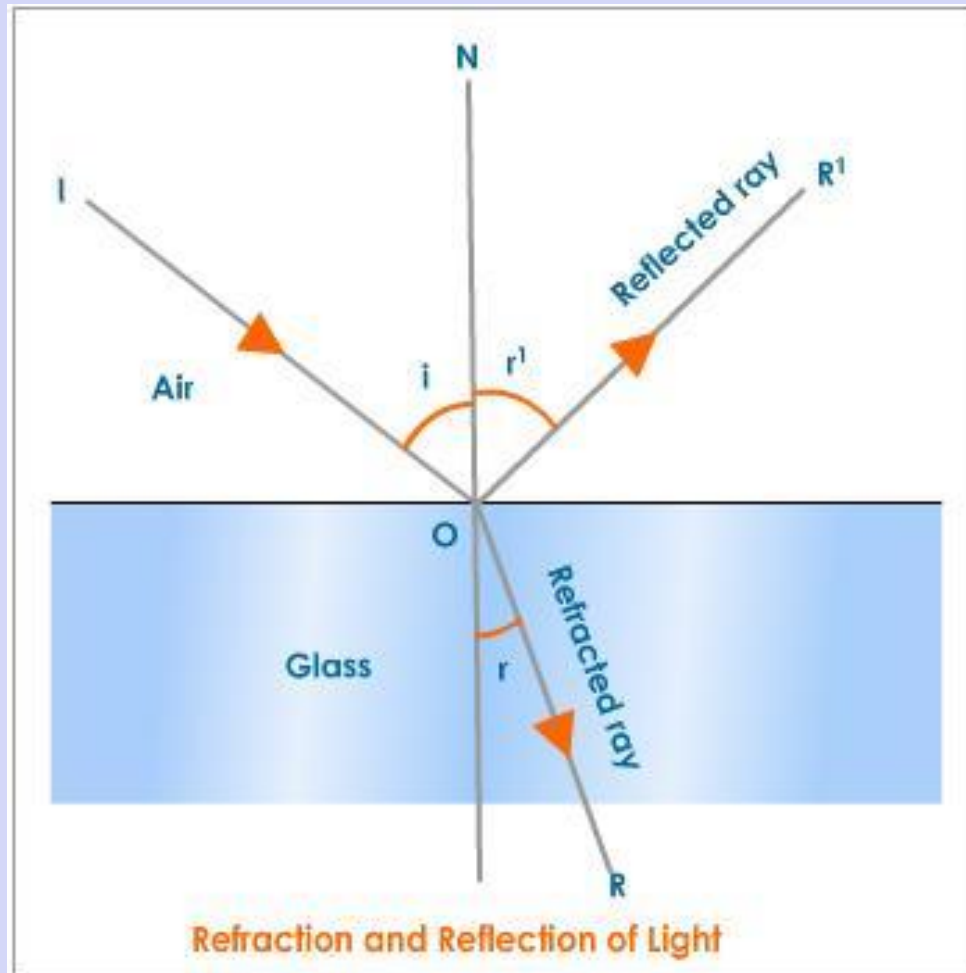
Interakcija elektromagnetnog zračenja i materije

- Lamber-Berov zakon
- Boja supstancije

Optička aktivnost

- Optička rotacija
- Hiralnost

Interakcija zračenja i materije



- deo zračenja se reflektuje
- deo zračenja se apsorbuje
- deo zračenja se propusti (prelomi)

Apsorpcija zračenja

Zakon održanja energije:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R$$

$$1 = \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} + \frac{I_R}{I_0} = A + T + R$$

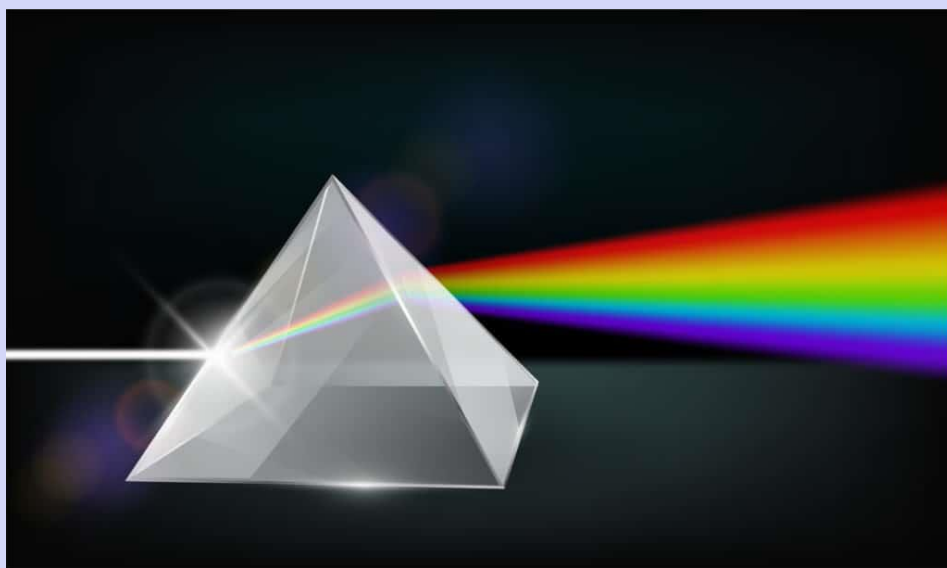
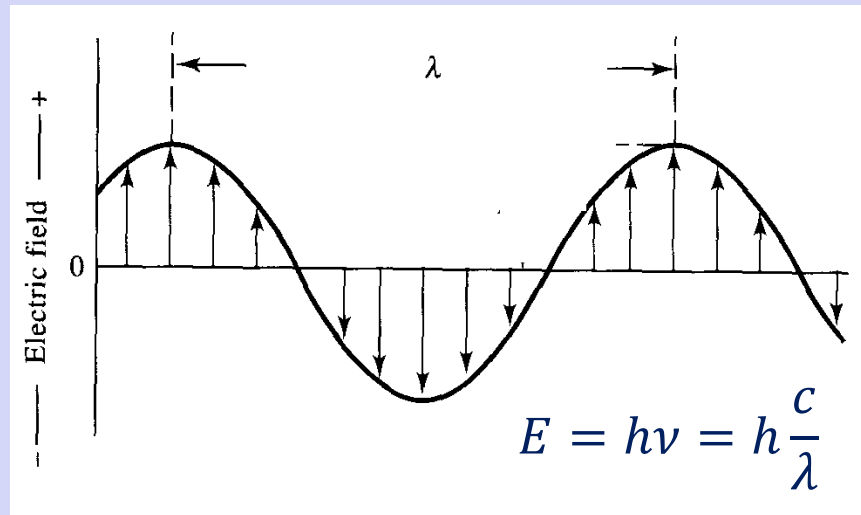
apsorpcija

transparentcija

refleksija

Grotus-Draperov zakon

Monohromatska i polihromatska svetlost

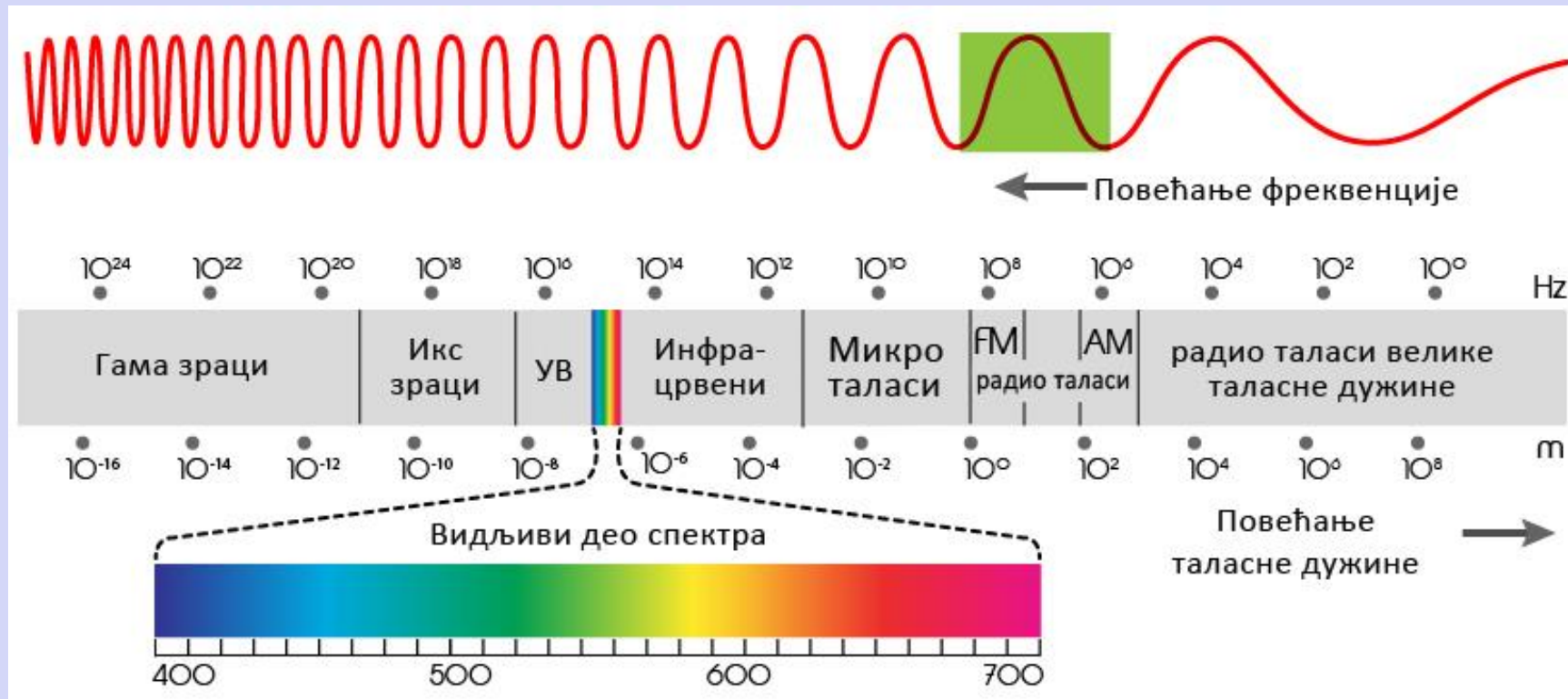


Monohromatska svetlost:
skup talasa iste talasne dužine.

Polihromatska (bela) svetlost:
skup talasa različitih talasnih dužina.

Elektromagnetni spektar

elektromagnetni spektar: elektromagnetno zračenje uređeno po talasnim dužinama, frekvencijama ili energijama



Zračenje i spektroskopija

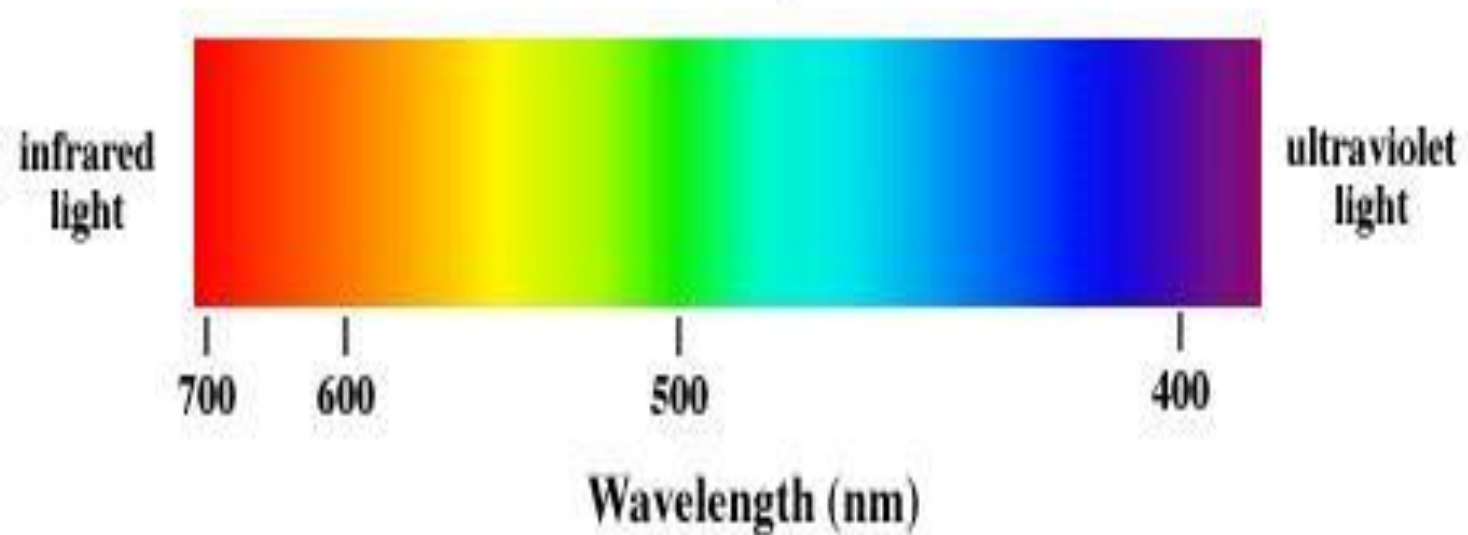
λ
↑
↓
 E

zračenje	talasna dužina λ (m)	prelazi
gama zraci	$5 \times 10^{-13} - 1.4 \times 10^{-10}$	nuklearni
X-zraci	$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-8}$	unutrašnji elektroni
UV- vidljiva	$1.8 \times 10^{-7} - 7.8 \times 10^{-7}$	elektroni veza
infracrvena	$7.8 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-4}$	molekulske vibracije
mikrotalasna	$7.5 \times 10^{-4} - 3.75 \times 10^{-3}$	molekulske rotacije

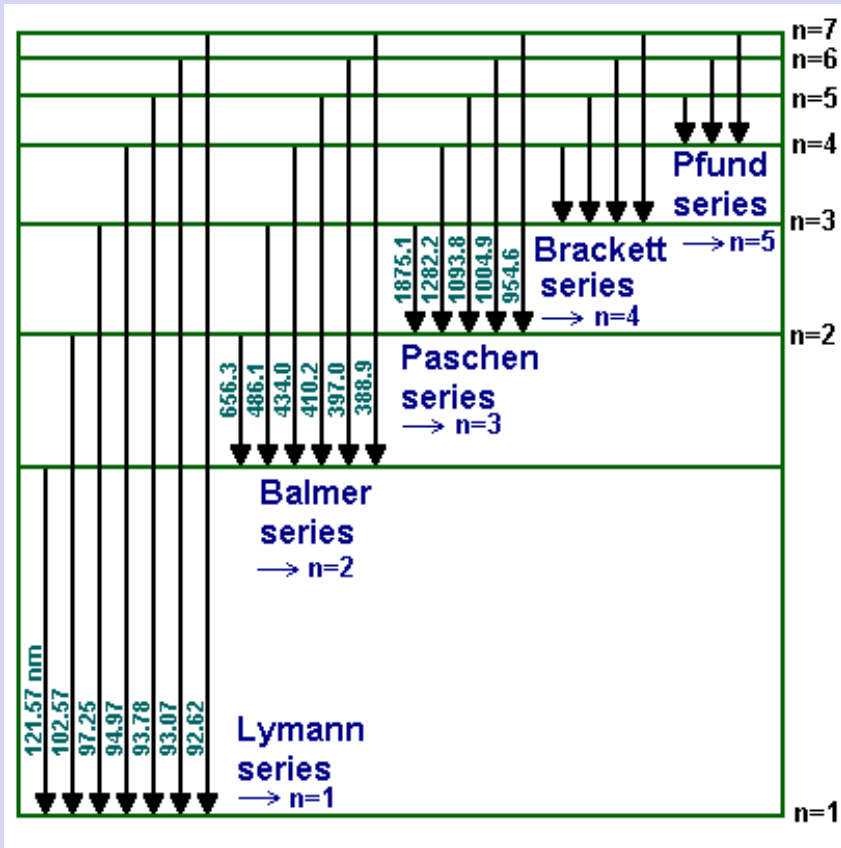
Vidljivi deo spektra

UV: 180 – 380 nm

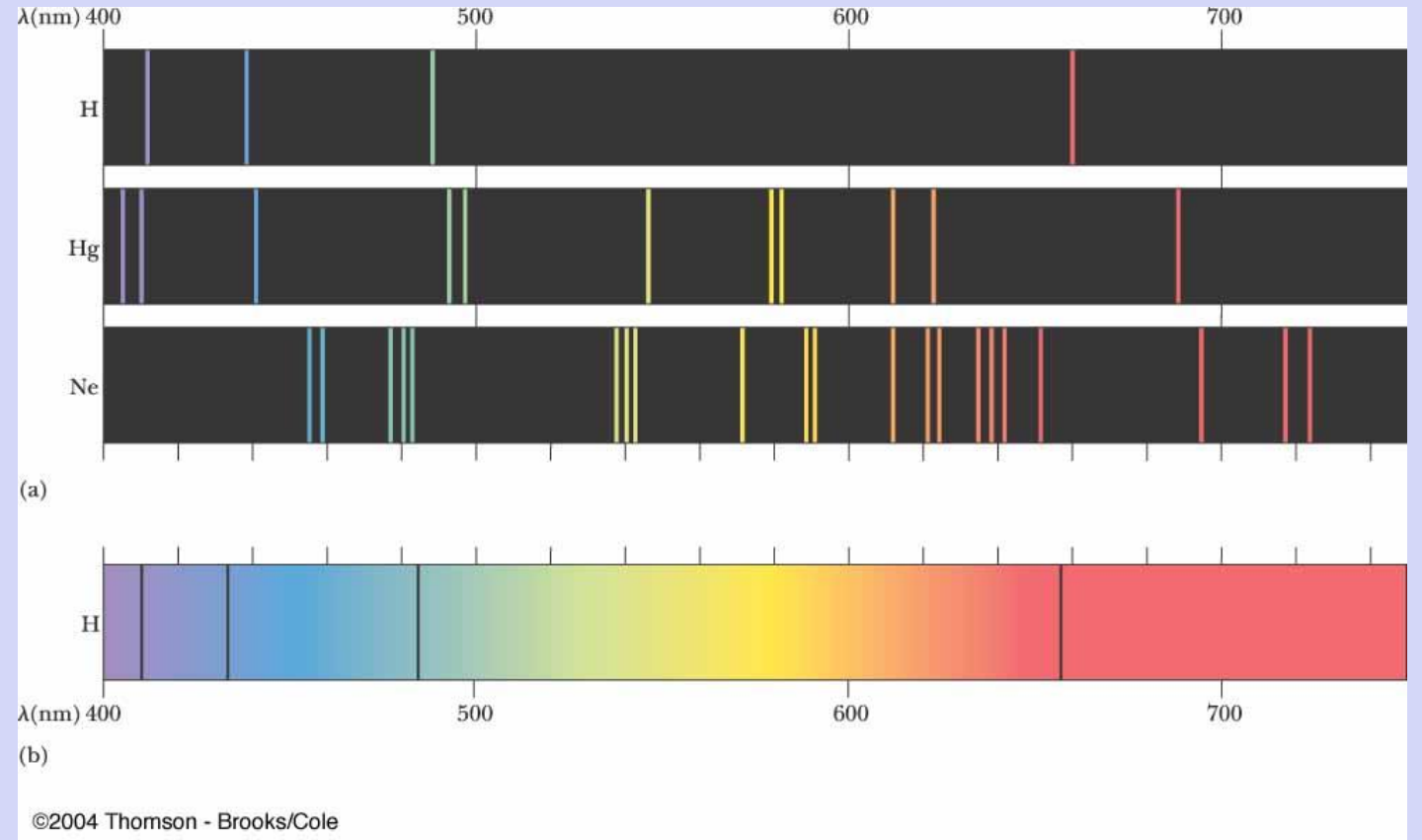
VID: 380 – 780 nm



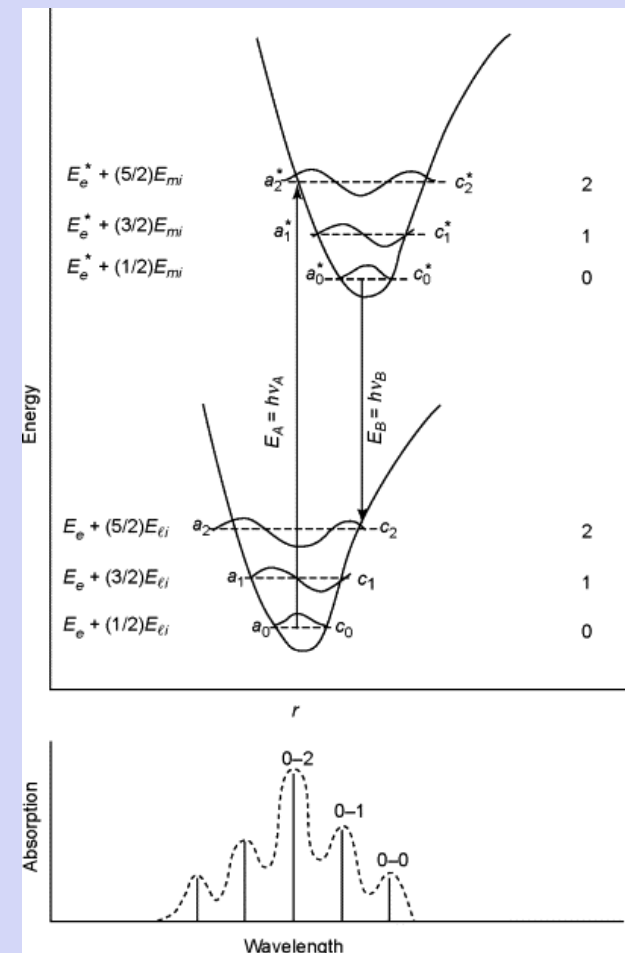
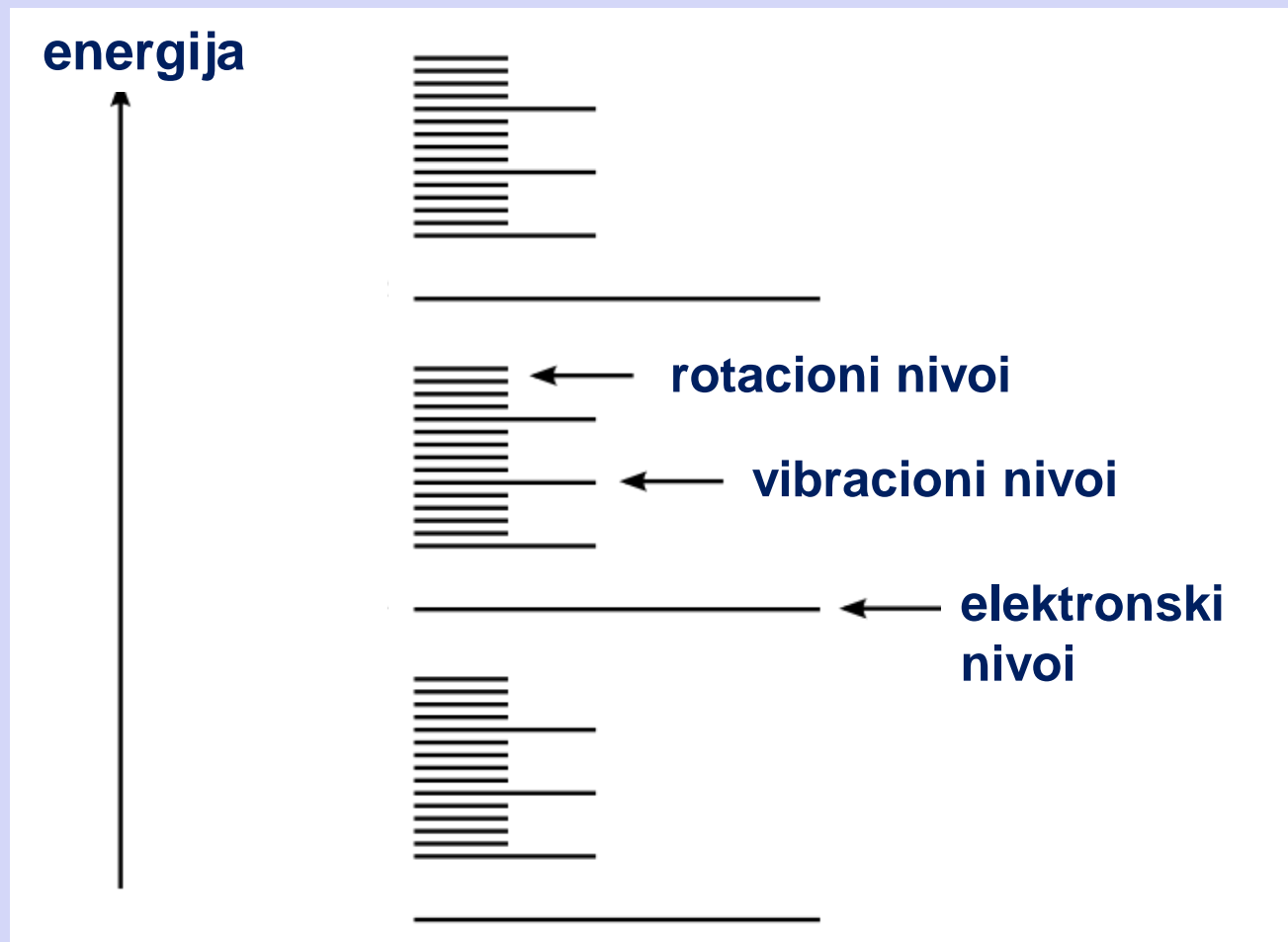
Atomski energetska nivoi i atomski emisijski spektar



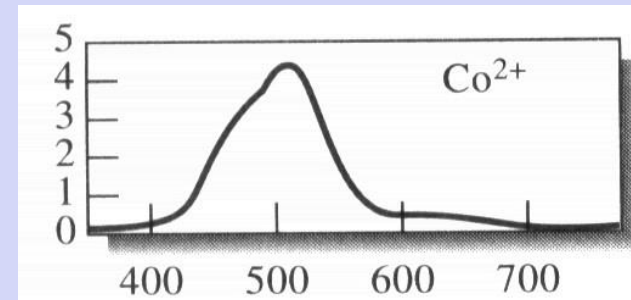
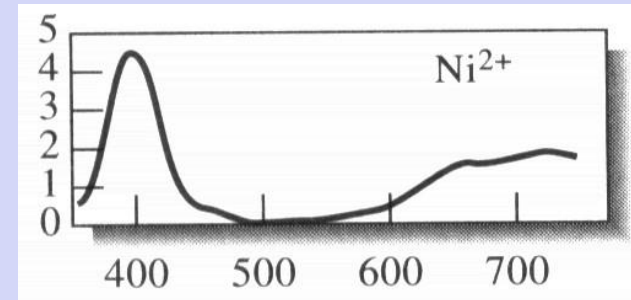
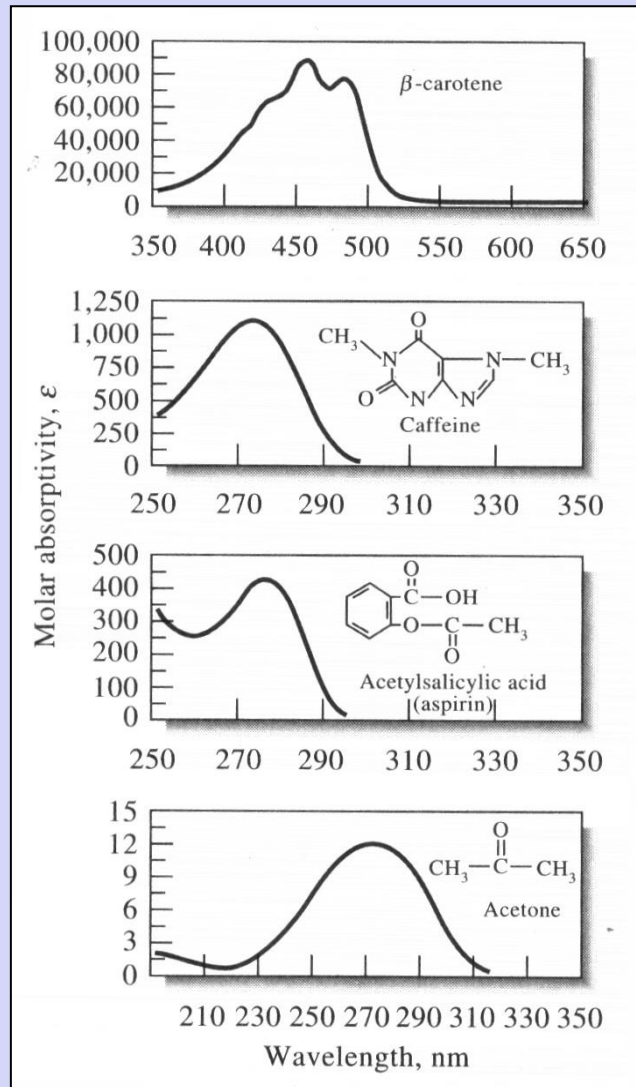
energetska nivoi atoma vodonika



Molekulski energetska nivoi i molekularni spektri



Kvalitativna analiza



Apsorpcija zračenja

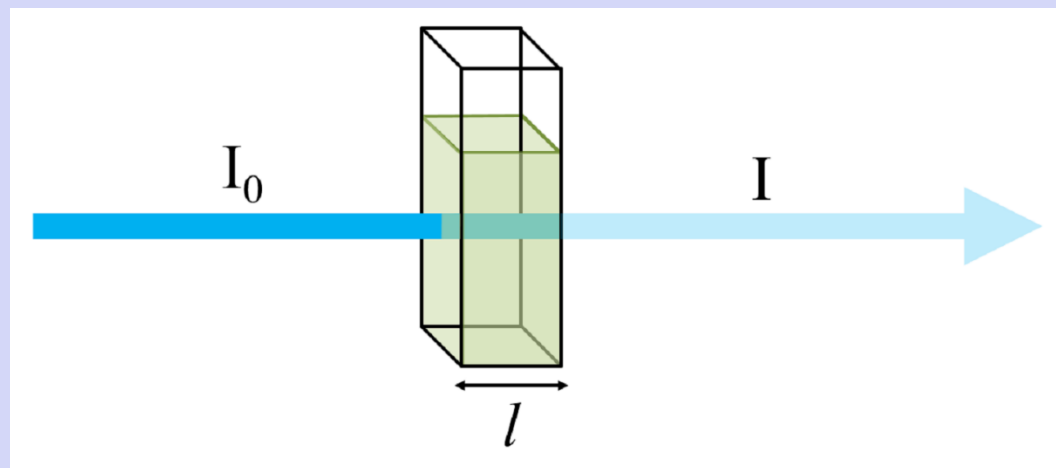
Interakcija elektromagnetnog zračenja i materije

- **Lamber-Berov zakon**
- Boja supstancije

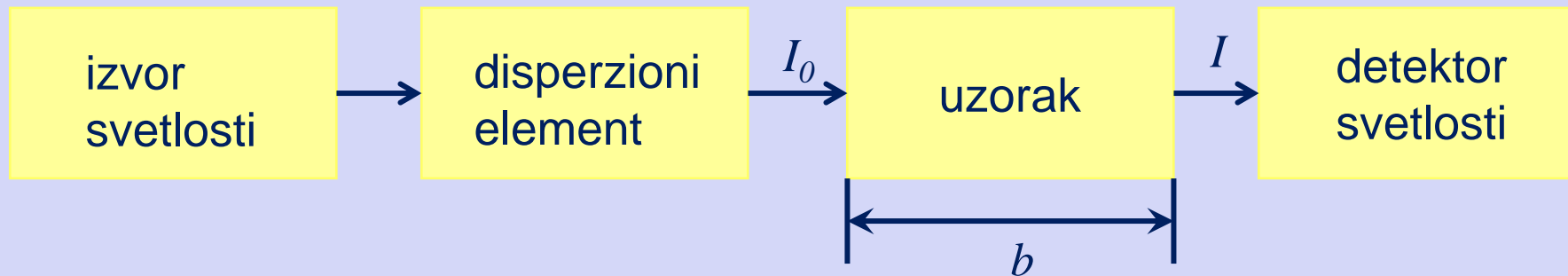
Optička aktivnost

- Optička rotacija
- Hiralnost

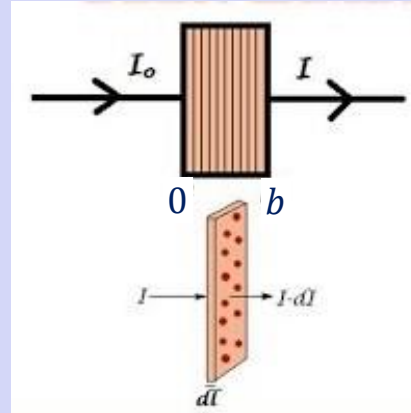
Spektrofotometar



šematski prikaz spektrofotometra



Lamber-Berov zakon



$$dI = -\epsilon I c dx$$
$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^b \epsilon c dx \quad \rightarrow \quad \ln \frac{I}{I_0} = -\epsilon c b$$
$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = -\frac{\ln \frac{I_0}{I}}{\ln 10}$$

$$A = \frac{\epsilon b c}{\ln 10} \quad a = \frac{\epsilon}{\ln 10}$$

Lamber-Berov zakon

$$A = abc$$

a – molarni apsorpcioni koeficijent [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

$$T = T_1 \cdot T_2$$

$$A = -\log T = -\log(T_1 \cdot T_2) = -\log T_1 - \log T_2 = A_1 + A_2$$

Berov zakon: $A \propto c$

Lamberov zakon: $A \propto b$

Lamber-Berov zakon: $A = abc$

Ograničenja Lamber-Berovog zakona

Realna

- velike koncentracije → apsorbirajuće vrste međusobno reaguju

Hemijska

- analit disosijuje/asosuje ili reaguje sa rastvaračem

Instrumentalna

- $a = f(\lambda)$; ukoliko je izvor polihromatski, a ne isključivo monohromatski
- rasejana svetlost nastala refleksijom na monohromatoru

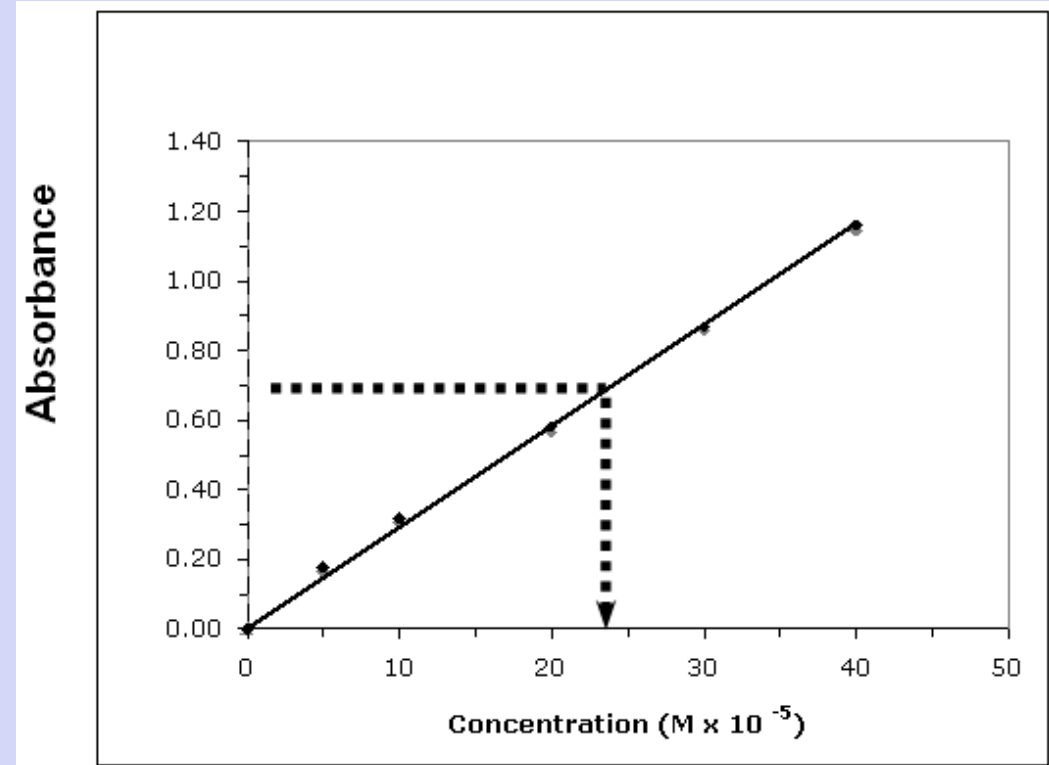
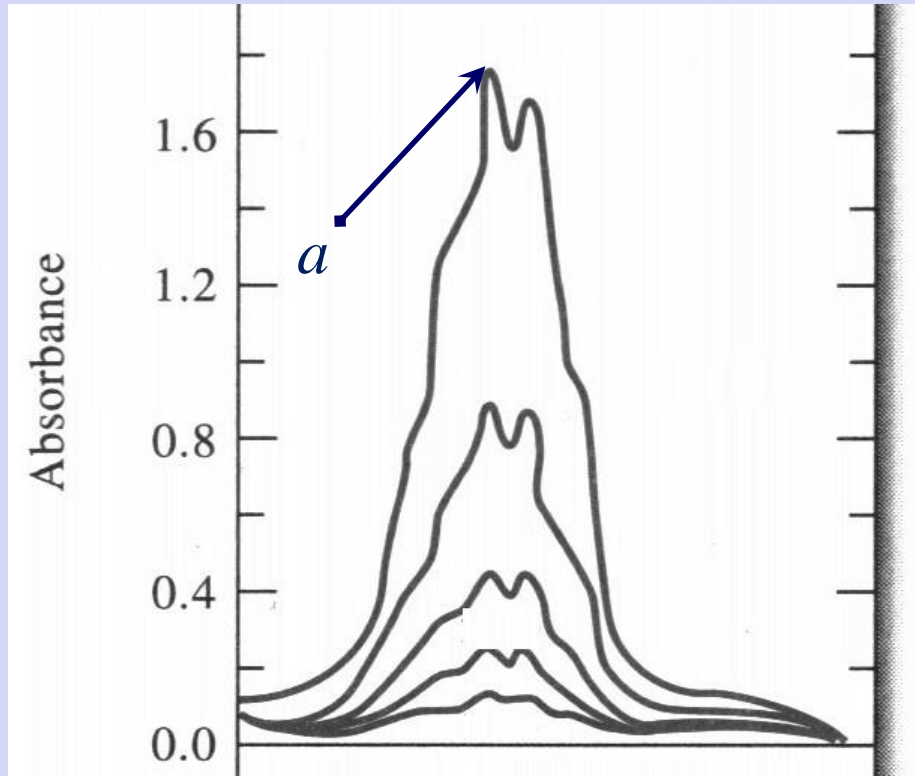
Kvantitativna analiza (1)

$$A = abc$$

- pripremiti rastvore analita
- meriti apsorbanciju na poznatim λ_{\max} (a) i b
- izračunati c

Kvantitativna analiza (2)

kalibraciona kriva



Apsorpcija zračenja

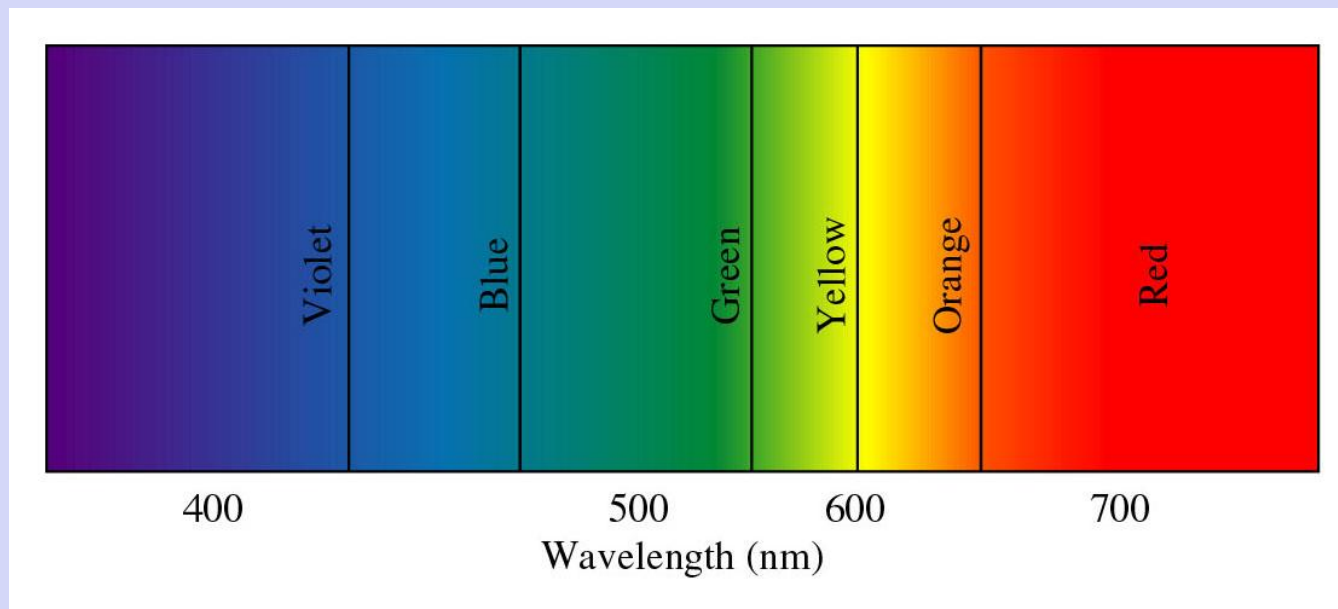
Interakcija elektromagnetnog zračenja i materije

- Lamber-Berov zakon
- **Boja supstancije**

Optička aktivnost

- Optička rotacija
- Hiralnost

Vidljivi spektar: 380-780 nm



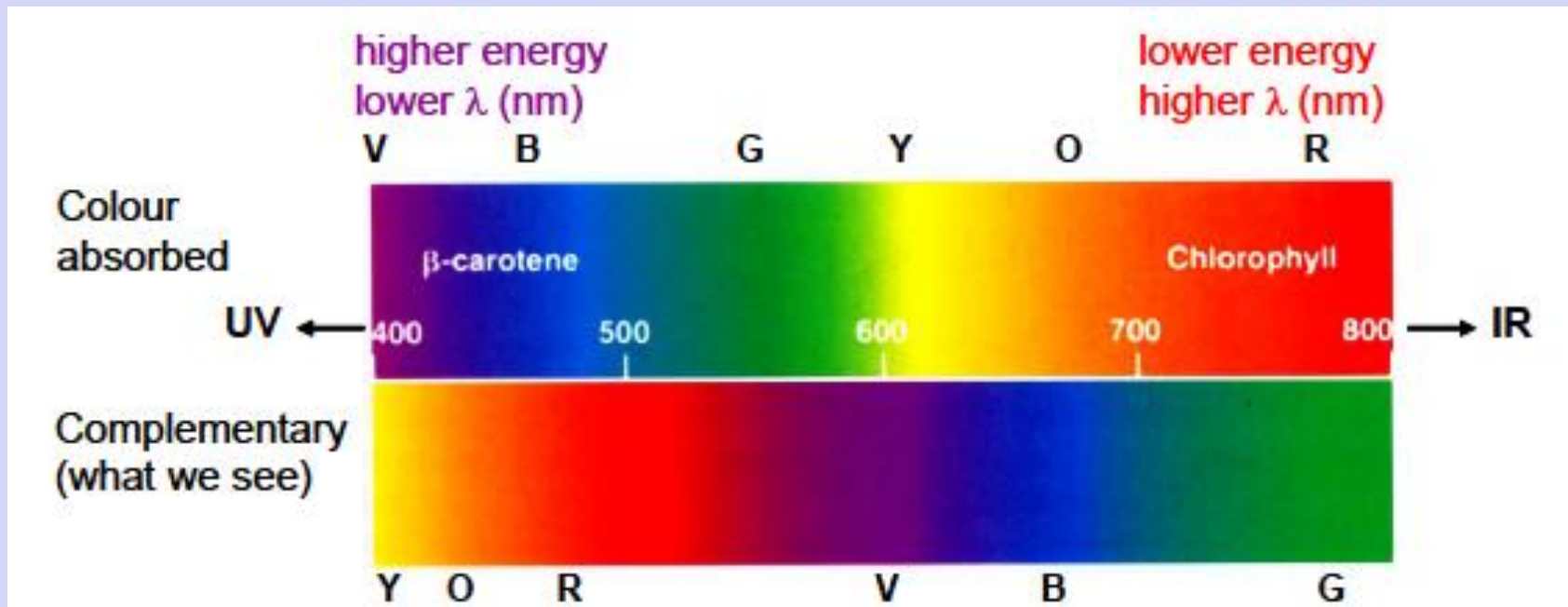
Elektromagnetno zračenje apsorbavano kroz elektronske prelaze uzorka.

Mesta nezasićenih veza u organskim molekulima:

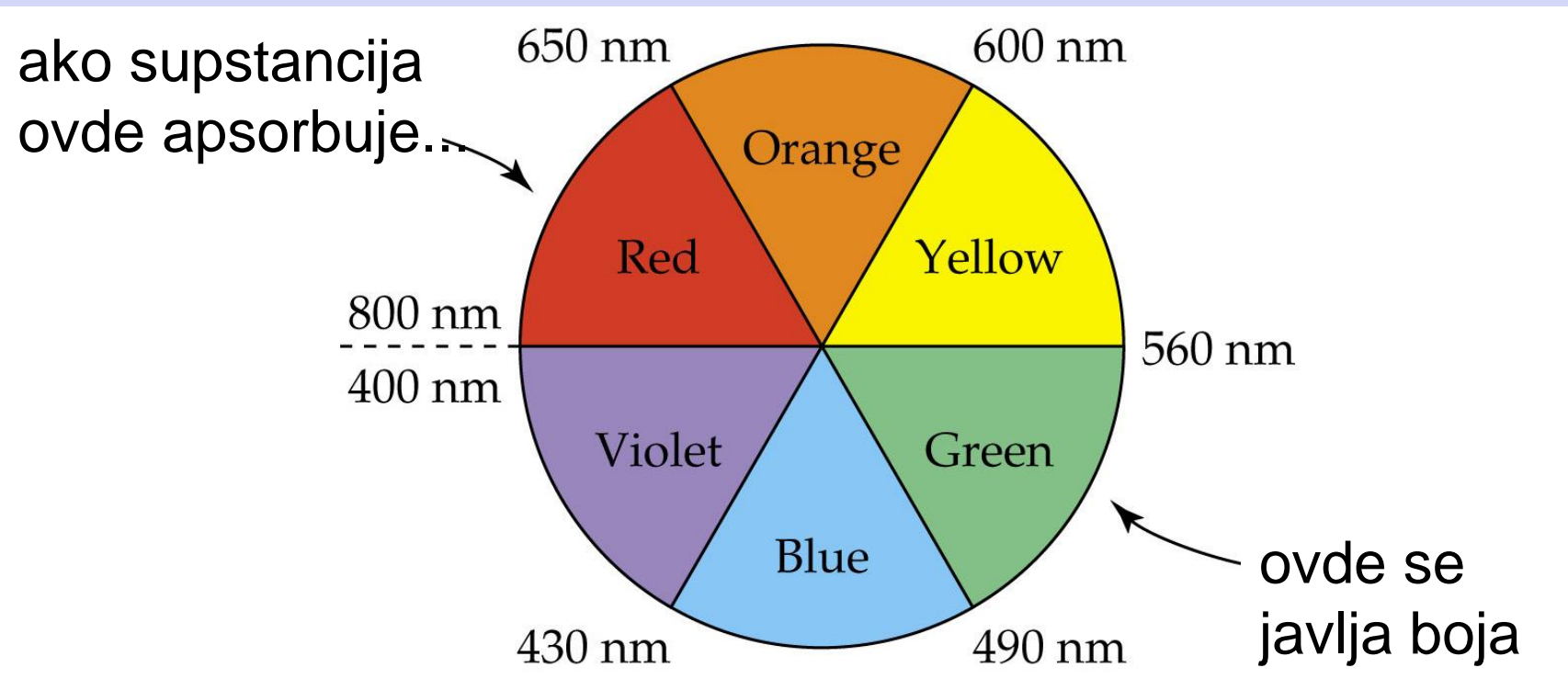
- dvostruke veze ($-\text{C}=\text{C}-$; $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NC}=\text{O}$) $\pi \rightarrow \pi^*$
- slobodni elektronski parovi: $n \rightarrow \pi^*$
- $d \rightarrow d$ prelazi u metalnim kompleksima
- metal $d \rightarrow$ ligand prelazi

Komplementarne boje

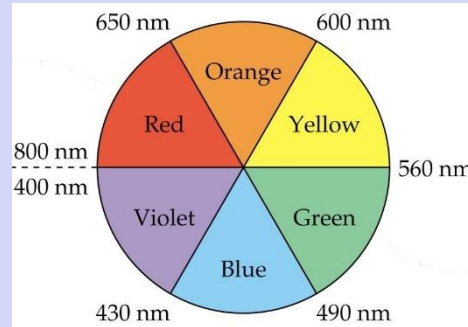
Boja supstancije je određena neapsorbovanim delom zračenja (delom koji je komplementaran apsorbovanom delu bele svetlosti).



Krug boja



Komplementarne boje



primer	boja koja se apsorbuje	boja koju vidimo
šargarepa	plava	narandžasta
lišće	crvena	zelena
laboratorijski mantil	nijedna (sve se reflektuje)	bela
voda	nijedna (sve se propušta)	providna
blato	sve se apsorbuje	crna

Boja i struktura molekula

Hromofore: atomi ili atomske grupe čija ekscitacija elektrona dovodi do apsorpcije fotona.

- u organskim molekulima - atomske grupe sa dvostrukim i trostrukim vezama (elektroni su labavije vezani)
- joni prelaznih metala, kao i nespareni elektroni u radikalima

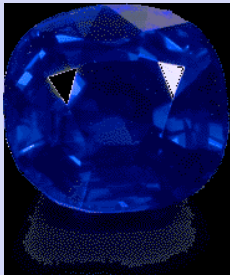
Boja kompleksa prelaznih metala



Rubin

mineral korund

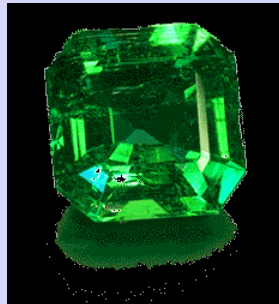
Al_2O_3 sa nečistoćama Cr^{3+}



Safir

mineral korund

Al_2O_3 sa nečistoćama Fe^{2+} i Ti^{4+}

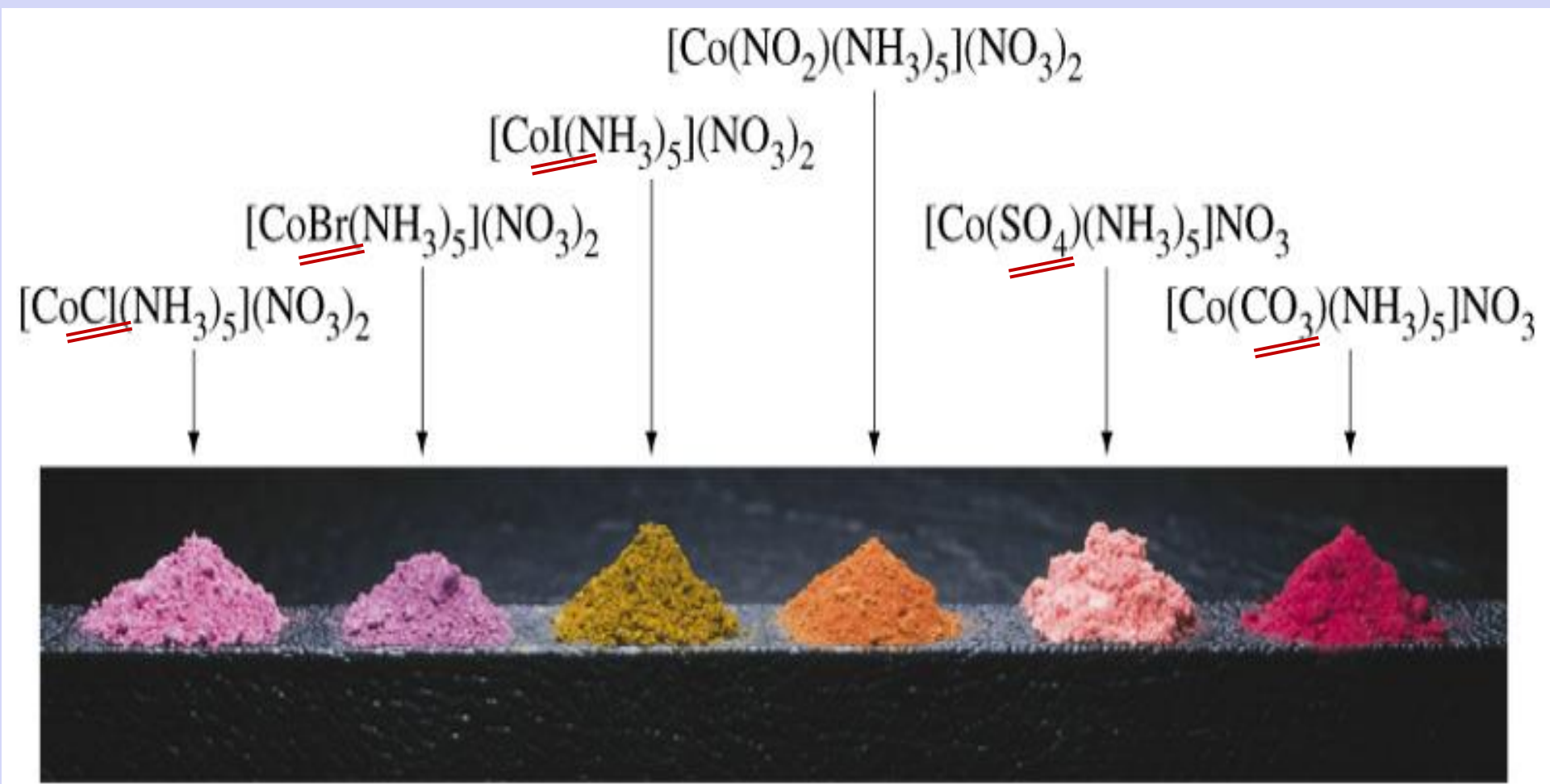


Smaragd

mineral beril

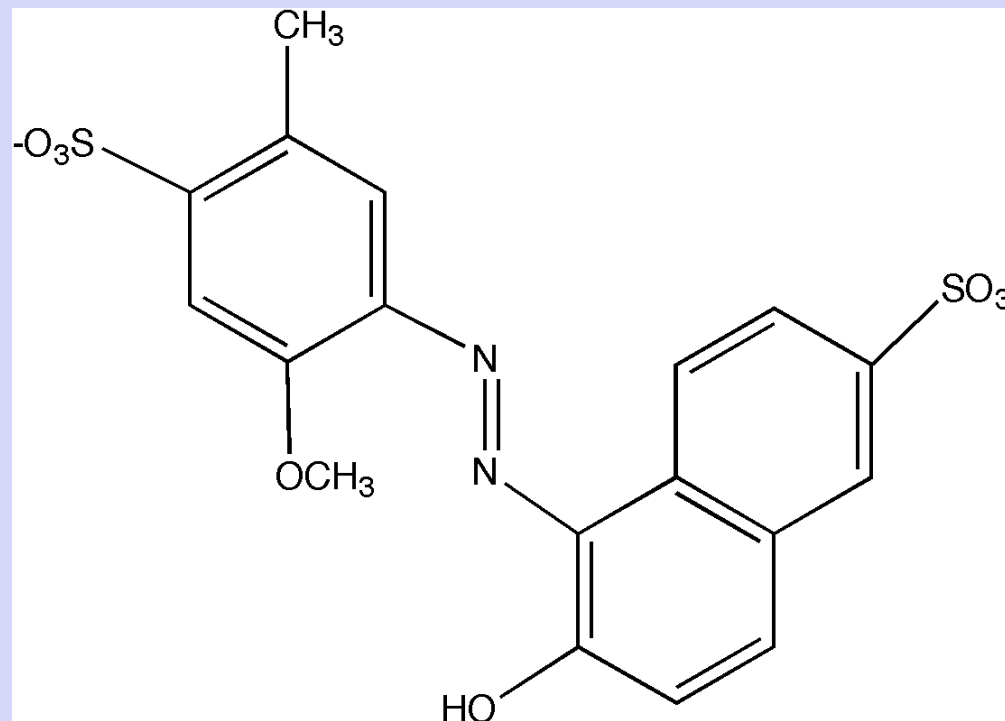
AlSiO_3 koji sadrži Be sa nečistoćom Cr^{3+}

Boja kompleksa prelaznih metala može da se korelira sa ligandima.



Alura crveno – boja za hranu

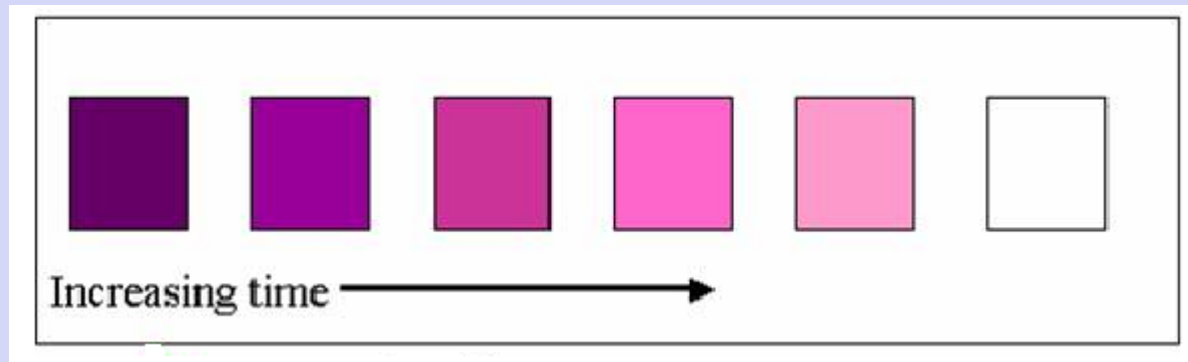
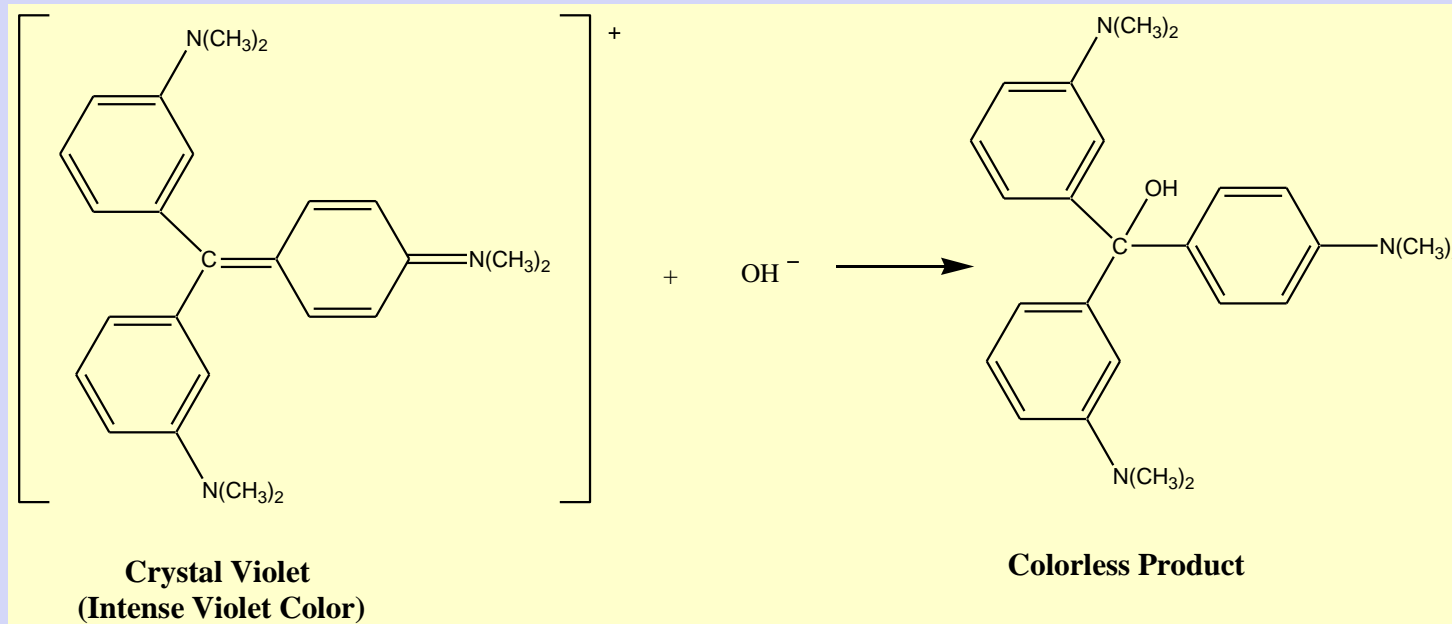
Elektroni u prstenovima pokretljivi i apsorbuju svetlost.



Većina boja koje se koriste u industriji hrane su slične strukture.

Kristalno ljubičasto

Molekul sa konjugovanim π vezama.



Boja i struktura molekula

Uvođenjem auksohromnih grupa (donora elektrona: OH, OR, OCH₃, NH₂) ili antiauksokromnih grupa (akceptora elektrona: CN, CO, NO) dolazi do promene položaja ili intenziteta apsorpcionog maksimuma.

Batohromni efekat (izazivaju ga auksohromne grupe)

Hipsohromni efekat (izazivaju ga antiauksokromne grupe)

Hiperhromni efekat

Hipohromni efekat

Apsorpcija zračenja

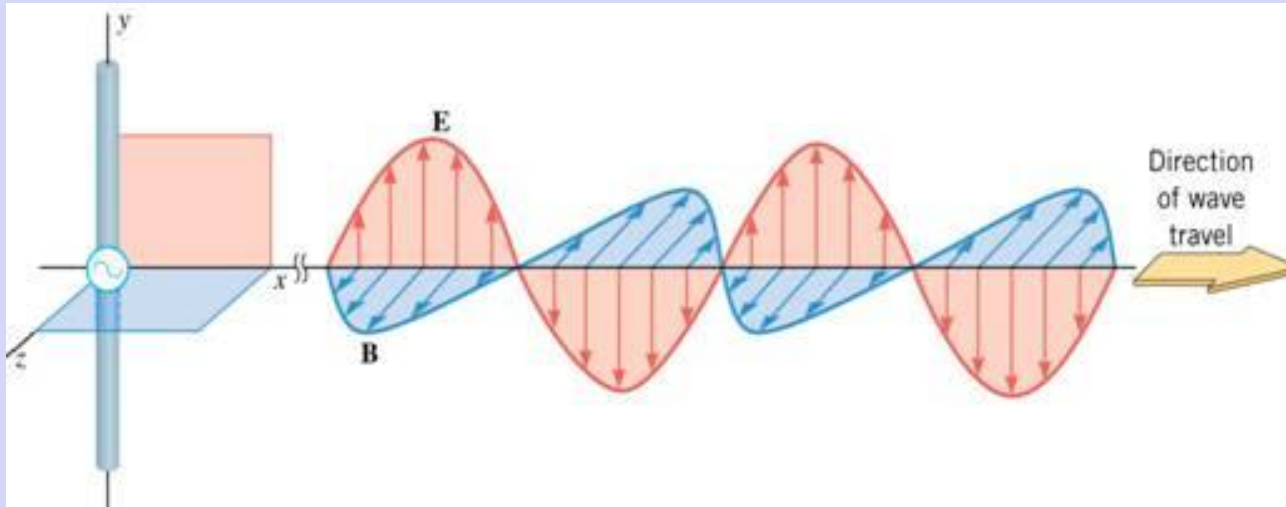
Interakcija elektromagnetnog zračenja i materije

- Lamber-Berov zakon
- Boja supstancije

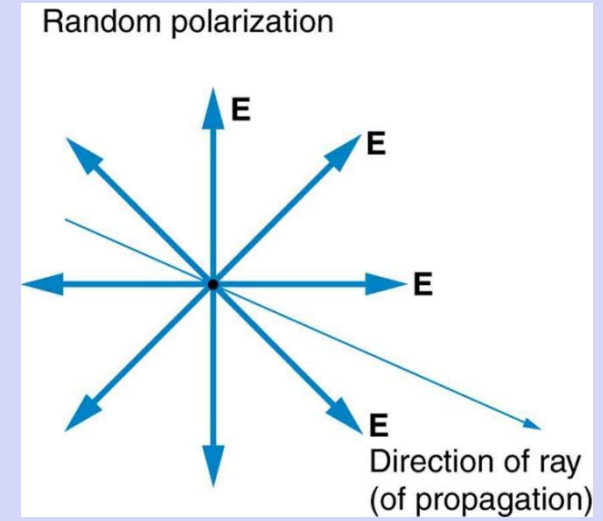
Optička aktivnost

- Optička rotacija
- Hiralnost

Polarizovani svetlosni talas



Linearno polarizovan svetlosni talas - vektor električnog polja osciluje uvek u jednoj ravni.

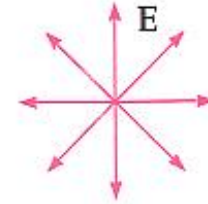


Prirodna svetlost:
polihromatska i
nepolarizovana

Polarizacija elektromagnetnog zračenja

Polarizovani zrak se može dobiti od nepolarizovanog zraka:

- selektivnom apsorpcijom
- refleksijom
- refrakcijom



(a) Unpolarized



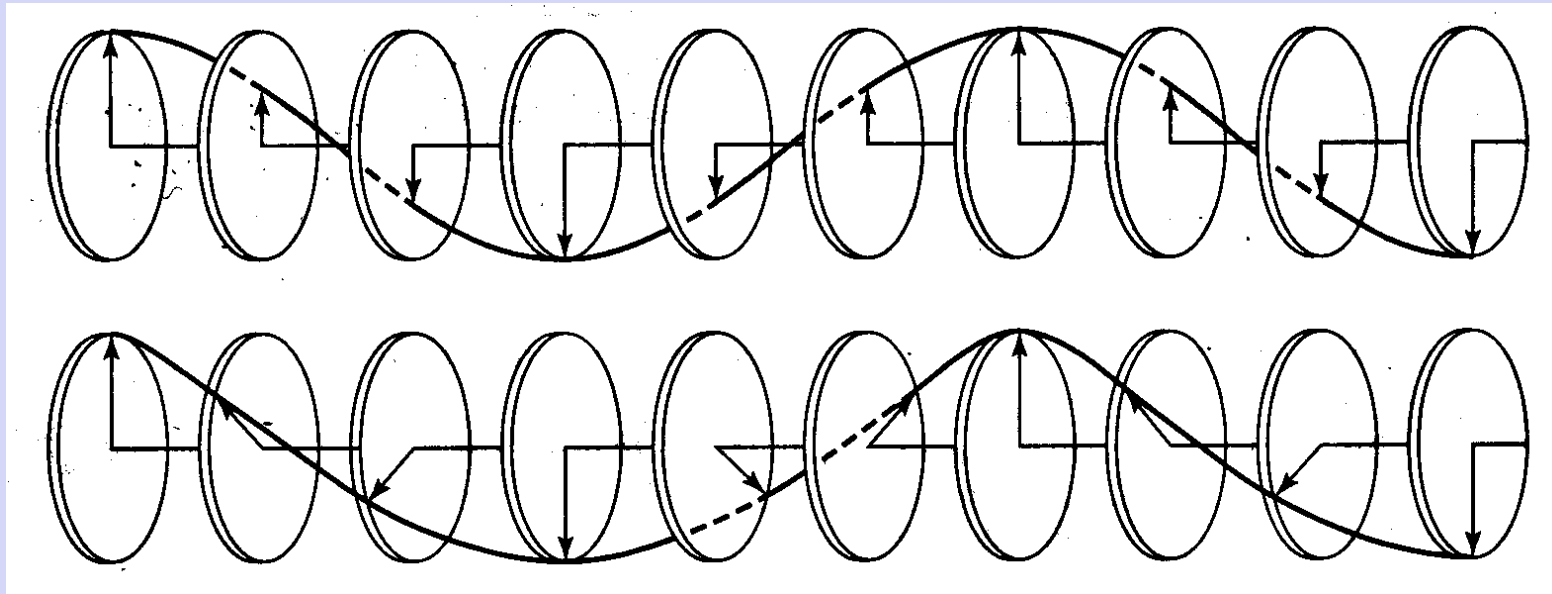
(b) Partially polarized



(c) Plane (linearly) polarized

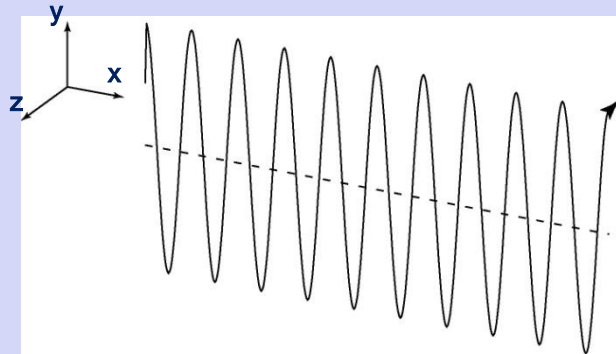
Linearno i cirkularno polarizovano zračenje

linearno polarizovano zračenje

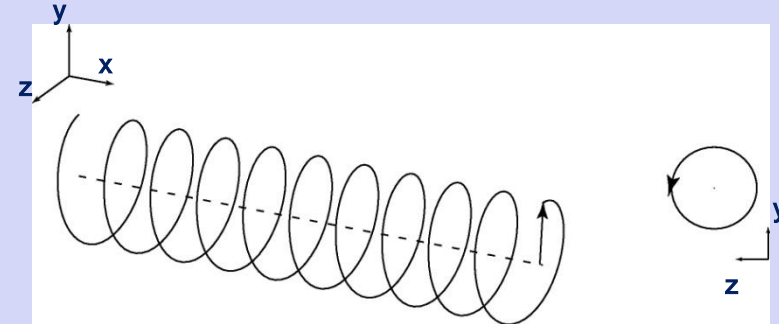


cirkularno polarizovano zračenje

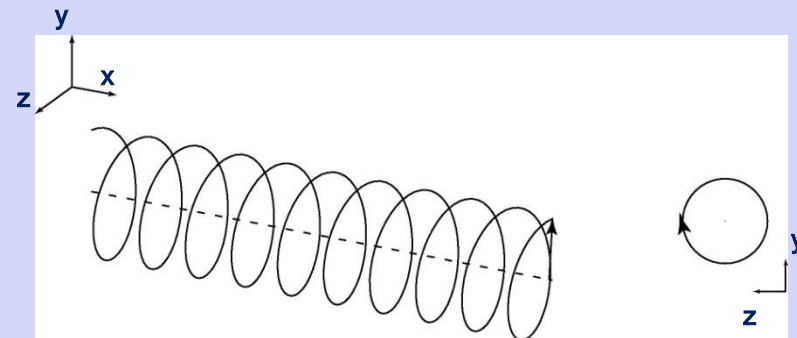
Polarizacija elektromagnetnog zračenja



linearno polarizovano zračenje



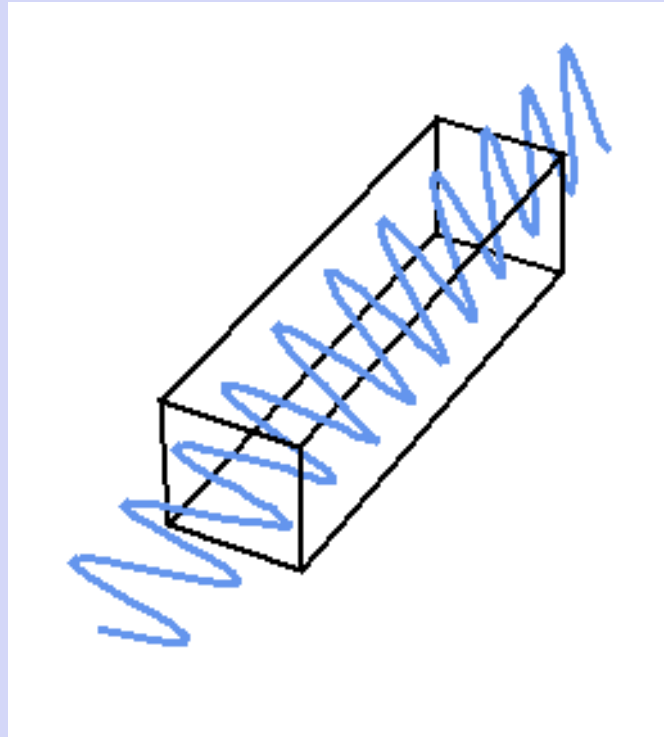
levo cirkularno polarizovani talas



desno cirkularno polarizovani talas

Optička aktivnost

Optički aktivne supstancije: providne supstancije koje obrću ravan polarizovane svetlosti



Apsorpcija zračenja

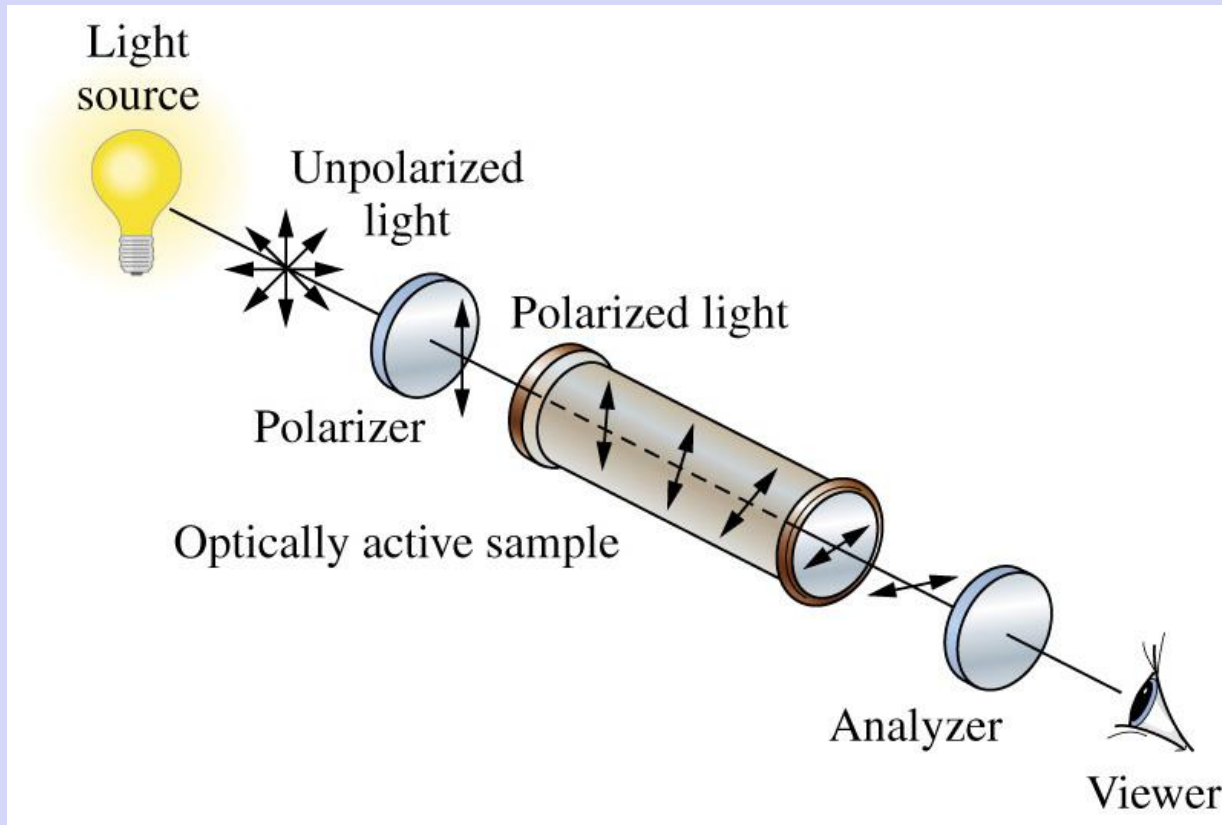
Interakcija elektromagnetnog zračenja i materije

- Lamber-Berov zakon
- Boja supstancije

Optička aktivnost

- **Optička rotacija**
- Hiralnost

Optička rotacija



$$\alpha \propto \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{l}{v_D} - \frac{l}{v_L} = \frac{(n_L - n_D)l}{c}$$

$$\alpha \propto (n_L - n_D)$$

Specifična rotacija

$$\alpha_{\lambda}^{\theta} = \frac{2\pi l}{\lambda} (n_L - n_D)$$

ugao rotacije

$$[\alpha]_{\lambda}^{\theta} = \frac{\alpha}{l\rho}$$

specifična rotacija čiste supstancije

$$[\alpha]_{\lambda}^{\theta} = \frac{\alpha}{lc}$$

specifična rotacija rastvora optički aktivne supstancije (c - masena konc.)

$$[M]_{\lambda}^{\theta} = M[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$$

molarna rotacija

Apsorpcija zračenja

Interakcija elektromagnetnog zračenja i materije

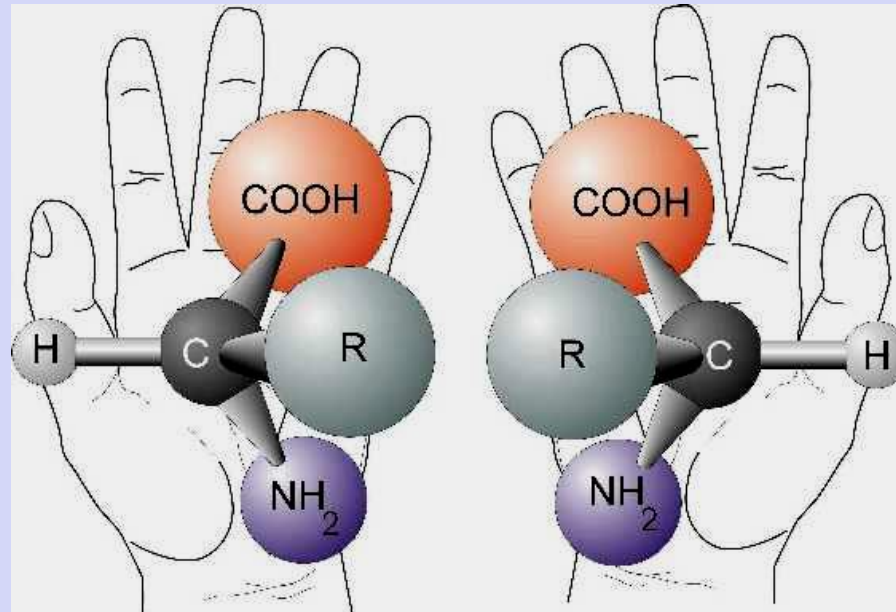
- Lamber-Berov zakon
- Boja supstancije

Optička aktivnost

- Optička rotacija
- **Hiralnost**

Hiralni molekuli

enantiomeri



Sintetičke supstancije sadrže uvek oba enantiomera u istim količinama, nagrađena smeša optički inaktivna (racematska smeša). Reakcije u živim ćelijama kao rezultat daju samo jedan enantiomer koji je biološki aktivan.

Permanentna i prolazna optička aktivnost

Optičku aktivnost pokazuju sledeći asimetrični centri:

- sistemi sa tetraedarskom strukturom (koordinacioni broj je 4)
- sistemi sa oktaedarskom strukturom (koordinacioni broj je 6)

Neke supstancije obrću ravan polarizovane svetlosti u smeru kazaljke na satu (desnogiri) a neki u suprotnom smeru kazaljke na satu (levogiri).

Optička aktivnost potiče od asimetrične strukture molekula ili kristalne rešetke:

- permanentna
- prolazna

Permanentna optička aktivnost

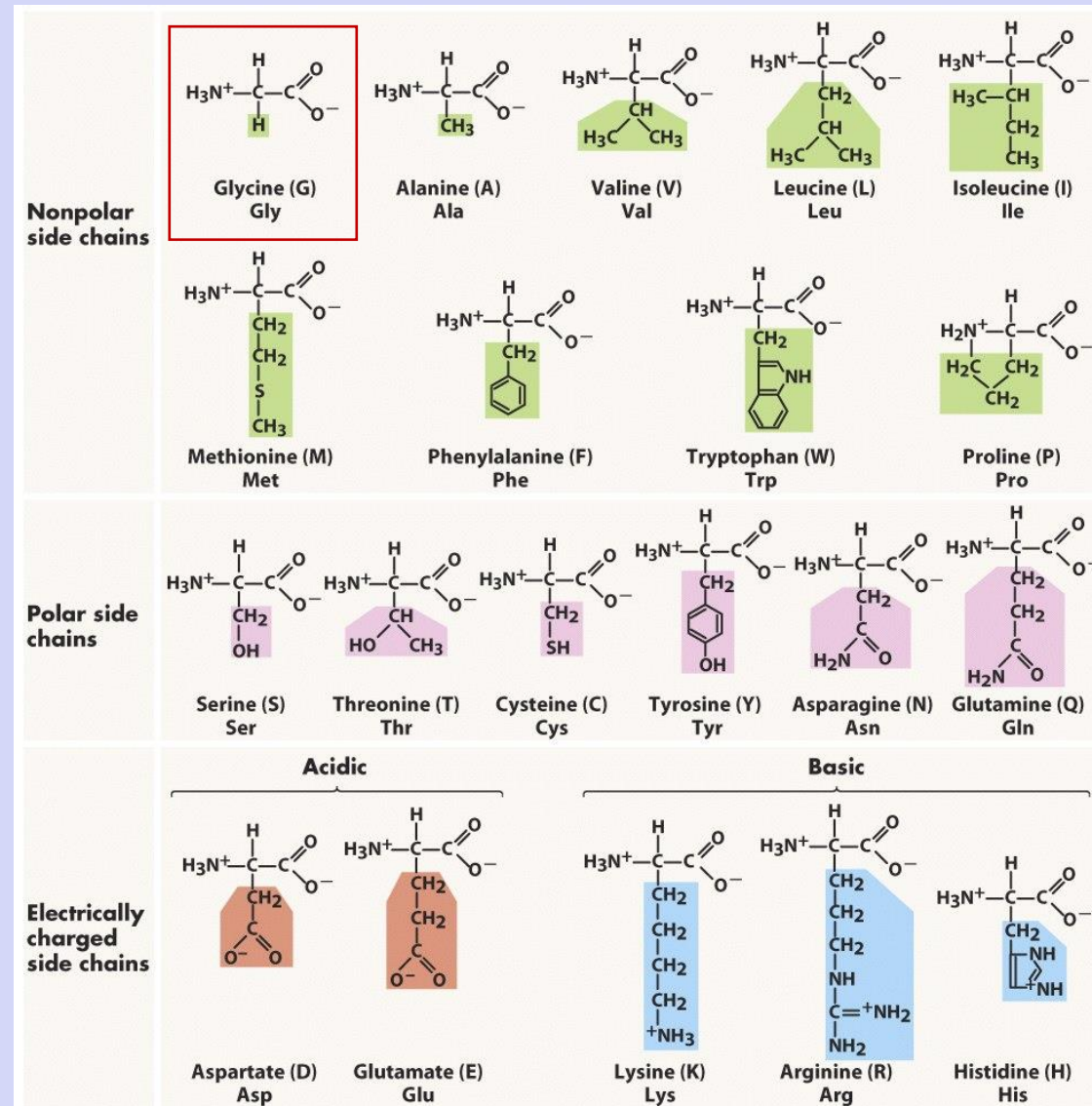


Figure 3-5 Biological Science, 2/e

Optička rotacija i cirkularni dihroizam

Optička aktivnost: supstancija interaguje različito sa levo i desno cirkularno polarizovanom svetlošću, manifestujući dva različita ali povezana fenomena:

Optička rotacija – posledica različitih indeksa prelamanja za desno i levo cirkularno polarizovanu svetlost ($n_L \neq n_D$).

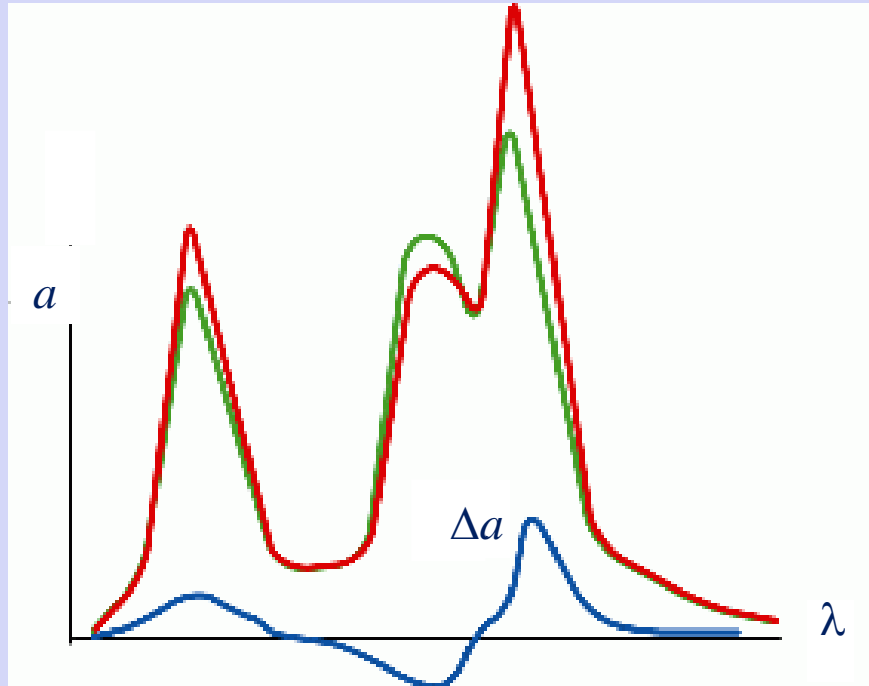
Spektar optičke rotacione disperzije : zavisnost specifične rotacije od λ svetlosti.

Cirkularni dihroizam – posledica različitih molarnih apsorpcionih koeficijenata za levo i desno cirkularno polarizovanu svetlost ($a_L \neq a_D$).

Spektar cirkularnog dihroizma: zavisnost ($a_L - a_D$) od λ svetlosti.

Koriste se za praćenje konformacionih promena, posebno bioloških molekula.

Cirkularni dihroizam



CD se češće koristi od ORD za ispitivanje biomolekula:

- bolja rezolucija
- veća osetljivost
- lakše za dešifrovanje

Snimanje apsorpcionog spektra cirkularno polarizovanom svetlošću: crvena i zelena kriva se odnose na spektre snimljene levo i desno cirkularno polarizovanom svetlošću, a plava kriva je njihova razlika.