

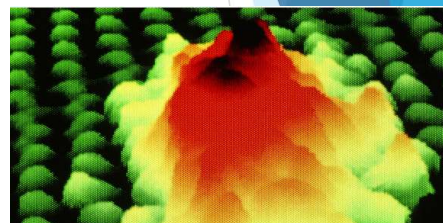
Luku 7: Aineen rakennetutkimus ja spektroskopian sovellukset

1

Miten atomitason rakenteita voidaan tutkia?

Ei kirjoiteta!

- ▶ Valomikroskooppi
 - ▶ Hilarakenteen säännöllisyys
 - ▶ 1 000 x suurennos
- ▶ Tunnelointielektronimikroskooppi
 - ▶ Atomit erottuvat
 - ▶ 100 000 x suurennos
- ▶ Tarkkaa tietoa atomitason rakenteesta ei mikroskoopeilla kuitenkaan saa → Tarvitaan muita menetelmiä



2

2

7.1 Spektroskopia

- ▶ Spektroskopia tutkii säteilyenergian ja aineen välistä vuorovaikutusta
- ▶ Säteilyn energia $E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \text{Planckin vakio} \cdot \frac{\text{valon nopeus}}{\text{säteilyn aallonpituus}}$
 - ▶ E on sitä suurempi, mitä lyhyempi λ on
- ▶ Säteily voi:
 - ▶ Irrottaa elektroneja (ionisoiva säteily, gamma/röntgen)
 - ▶ Virittää elektronin (UV/näkyvä valo)
 - ▶ Saada (esim. kovalenttiset) sidokset värähtelemään tai taipumaan (IR eli infrapuna)

Absorptio-
spektroskopia

3

- ▶ UV/VIS-spektroskopia
 - ▶ (UV = ultraviolettivalo, VIS = näkyvä valo)
 - ▶ Hyödynnetään pitoisuusmäärittäykseen (luku 7.2), reaktioiden seurantaan ja yhdisteiden havainnointiin

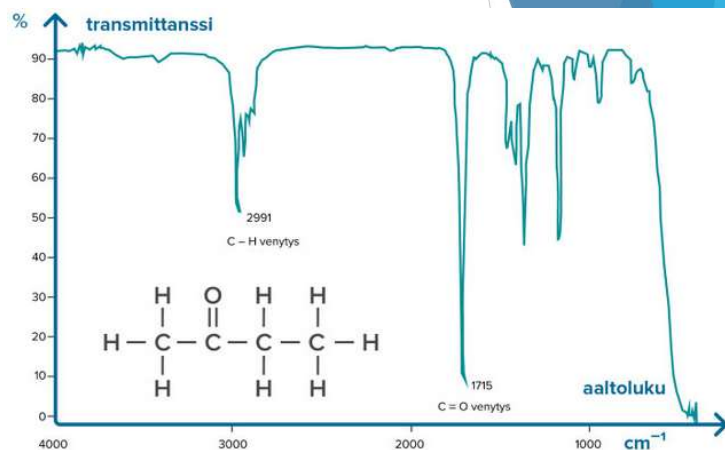


Spektrofotometrin osat.
Kuvassa näytekyvettä
ollaan laittamassa
näytetilaan.

4

► Infrapunaspektrometria IR

- Orgaaniset molekyylit absorboivat infrapunasäteilyä, jolloin kovalenttiset sidokset alkavat värähtelemään
- Erilaisilla kovalenttisilla sidoksilla on oma tyypillinen sidosvärähtelytaajuus
- IR-spektrissä piikit vastaavat tiettyä absorboitunutta säteilytaajuutta → **voidaan päätellä, mitä sidoksia molekyylissä on**



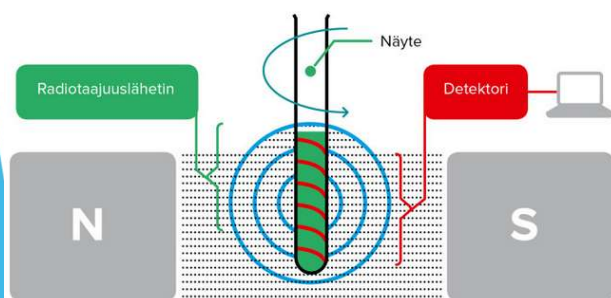
MAOL: Spektrien tulkinta

(video)

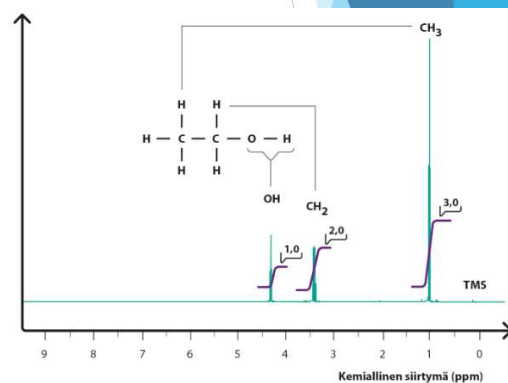
5

► Ydinmagneettinen resonanssispektrometria NMR

- Minkä tyyppisiä atomeja näytteessä on
- ¹H-NMR:n avulla selviää, kuinka vetyatomit ovat sitoutuneet
- Menetelmä perustuu siihen, että vahvassa magneettikentässä tietyt ytimet käyttäytyvät sauvamagneetin tavoin. Hetkellinen säteily saa ytimet hyrräliikkeeseen, minkä aiheuttava signaali mitataan. (Eri ympäristössä olevat ytimet aiheuttavat erilaisen signaalin)



Kuva 71. NMR-laitteessa näytettä pyöritetään lasiputkessa voimakkaassa magneettikentässä ja siihen kohdistetaan säteilyä, jonka taajuus vastaa radioaaltojen taajuutta.



video

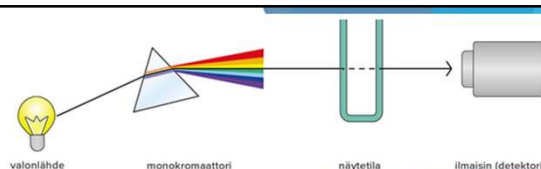
6

Lisätietoa:

- ▶ Magneettikuvaus on NMR:n sovellus

7

7.2 UV/VIS-spektroskopia pitoisuusmäärityksissä



- ▶ Kun yhdisteeseen absorboituu UV-valon tai näkyvän valon (VIS) säteilyenergiaa, elektroni virittyy
- ▶ Absorbanssi A ilmaisee absorption suuruuden
 - ▶ Spektrofotometrillä mitataan yhdisteen absorptiospektri
 - ▶ Lambert-Beerin laki: $A = \varepsilon \cdot b \cdot c$, missä
 - ε = määritettävälle aineelle ominainen vakio, molaarinen absorptiokerroin ($\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$)
 - b = säteen kulkema matka liuoksessa (cm)
 - c = tutkittavan aineen konsentraatio liuoksessa ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$)

8

Co(NO₃)₂(aq)

NiSO₄(aq)

Mikä aallonpituus analyysiin?

Valitaan aallonpituus ($\lambda_{\max}$), jolla suurin absorbanssi.

Näytteen UV-spektri

λ (nm)

Kuva: Liuoksen väri määräytyy sen perusteella, mitkä näkyvän valon aallonpituudet ovat absorboituneet aineeseen.

Liuos näyttää vihreältä, kun se heijastaa vihreää valoa ja absorboi näkyvän valon muiden aallonpituuksien säteilyä.

Liuos näyttää punaiselta, kun se heijastaa punaista valoa ja absorboi näkyvän valon muiden aallonpituuksien säteilyä.

PITOISUUSMÄÄRITYS

- mittausaallonpituus $\lambda_{\max}$
- tunnetun väkevyisistä liuoksista standardisuora

näytteen absorbanssi

näytteen konsentraatio

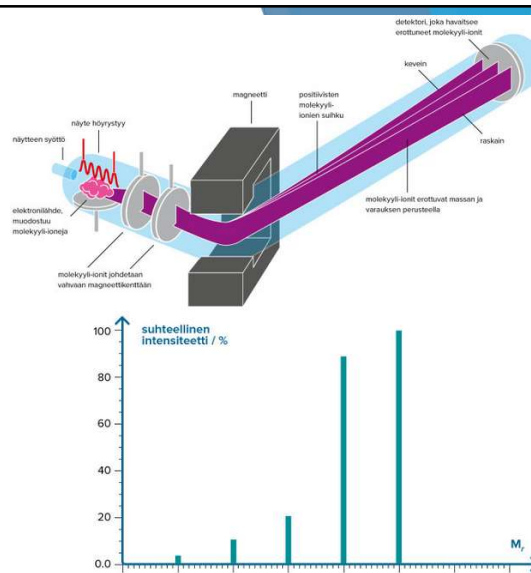
c (mol / l)

9

7.3 Massaspektrometria ja röntgenkristallografia

► Massaspektrometria MS

- Voidaan määrittää tarkasti tutkittavan yhdisteen suhteellinen molekyylimassa
- Yhdisteestä irrotetaan elektroneja (elektronisuihkulla) → syntyy positiivisia molekyylioneja, jotka voivat pilkkoutua edelleen
- Magneettikenttä erottelee erimassaiset ionit → tulostuvat piikkeinä massaspektriin

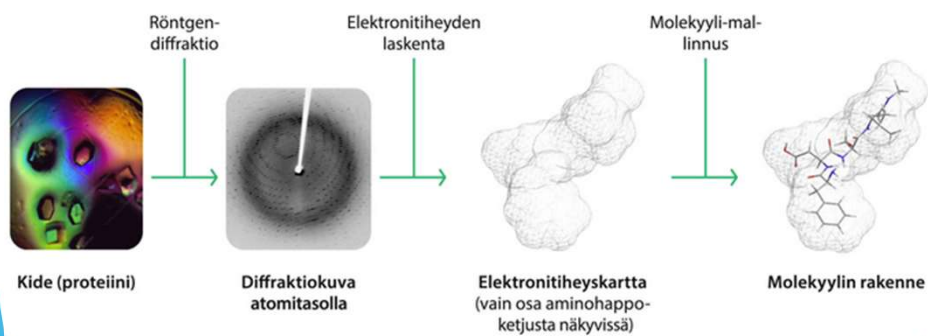


Kuva 106. Yksinkertaisinkin hiilivety metaani CH₄ tuottaa massaspektriin useita piikkejä, jotka vastaavat elektronipommituksella syntyneitä ioneja C⁺(12), CH⁺(13), CH₂⁺(14), CH₃⁺(15) ja CH₄⁺(16). Suluissa oleva luku ilmoittaa muodostuneen ionin molekyylimassan. Lukuarvoltaan suurin metaanin piikki vastaa koko yhdisteen molekyylimassaa (noin 16), ja sitä merkitään yleisesti symbolilla M⁺.

10

► Röntgenkristallografia

- Röntgensäteiden avulla voidaan selvittää kiinteiden aineiden kiderakenteita
- (Perustuu Braggin lakiin: kuinka röntgensäteily siroaa kiinteän aineen hilasta ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, missä $n \in \mathbb{N}$, ratkaistaan d))



11