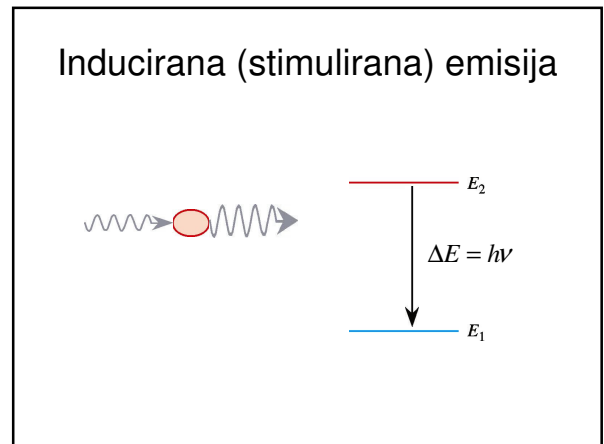
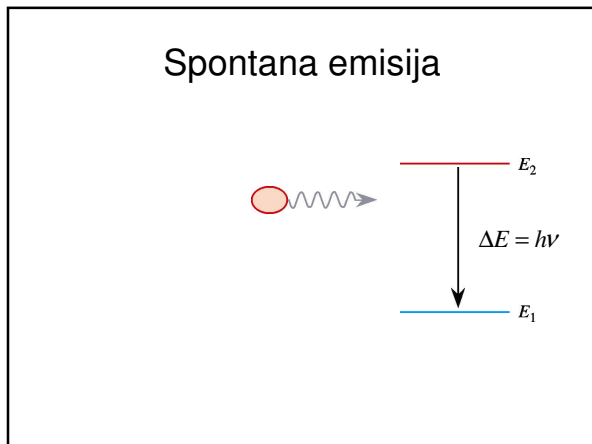
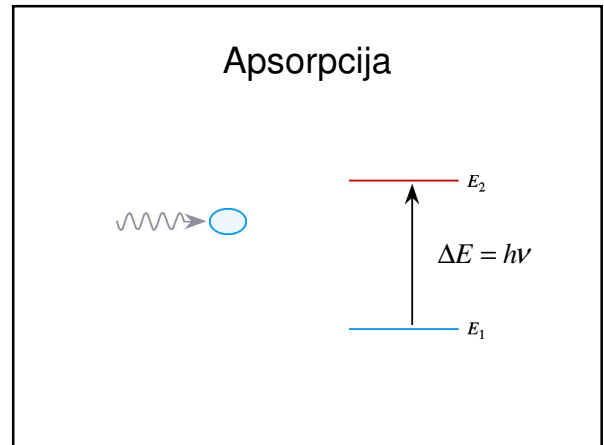
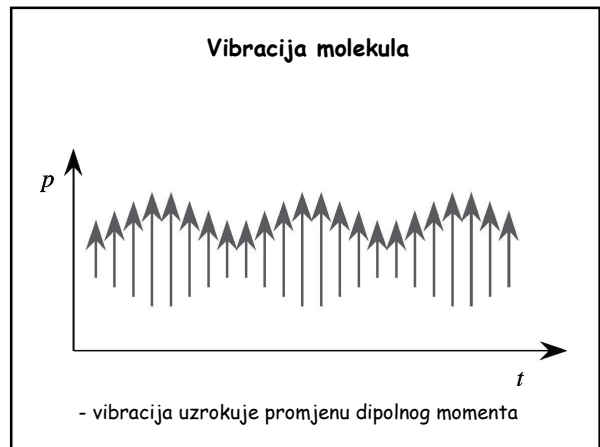
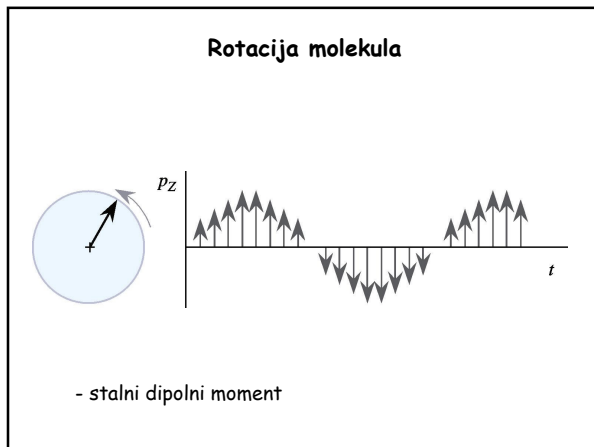
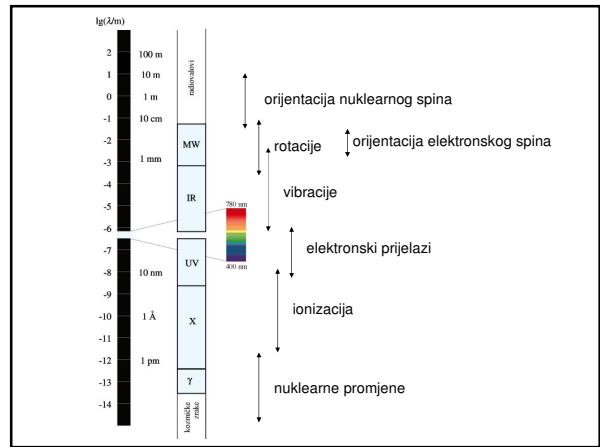
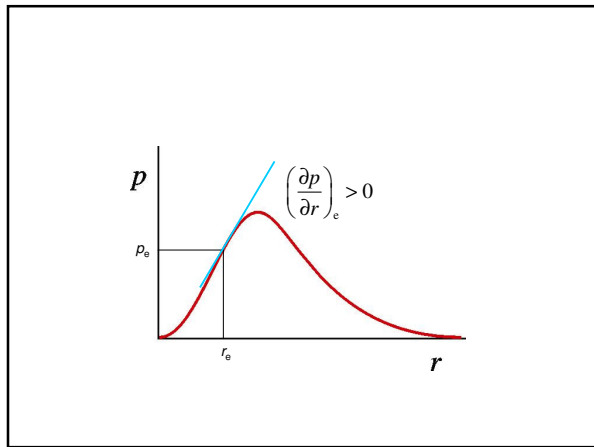
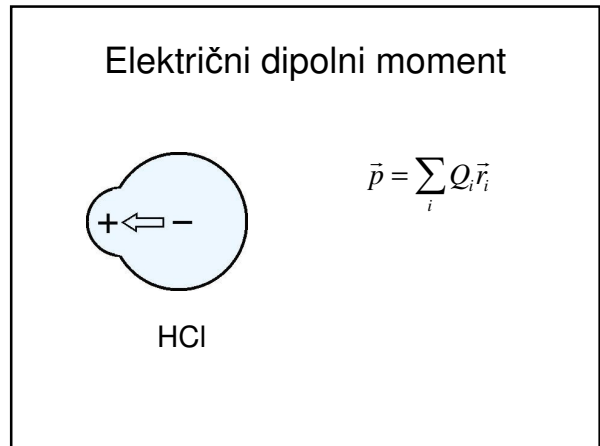
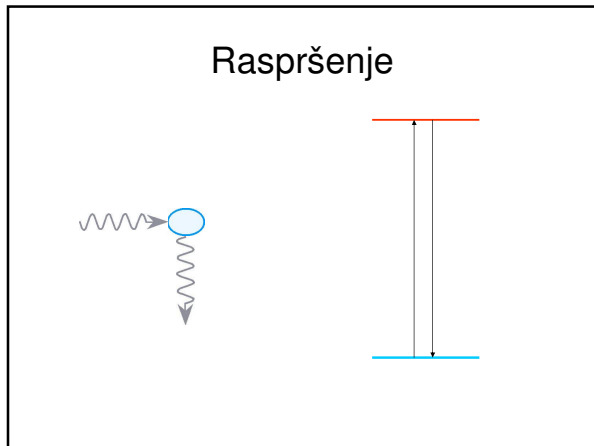


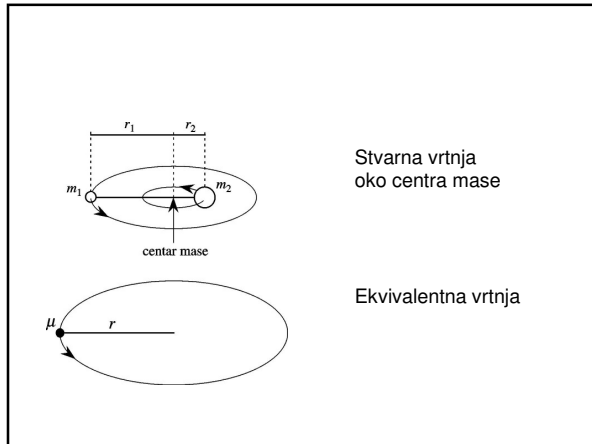
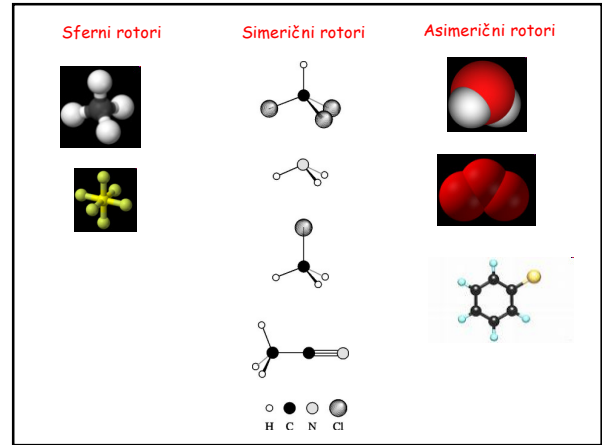
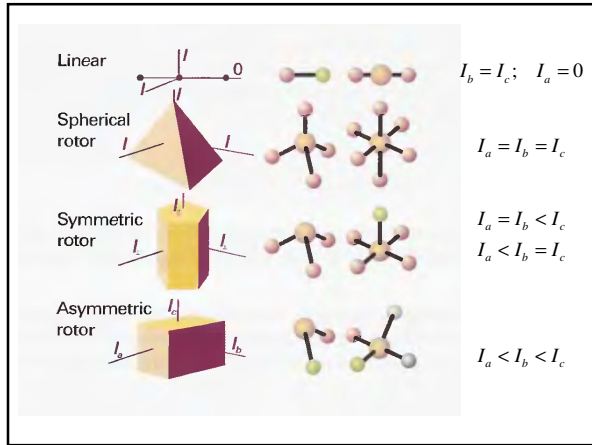
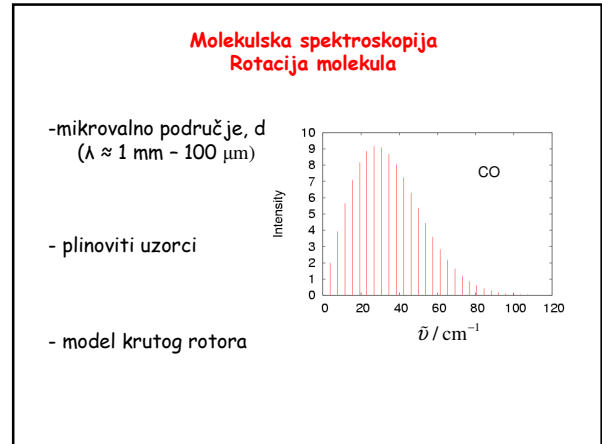
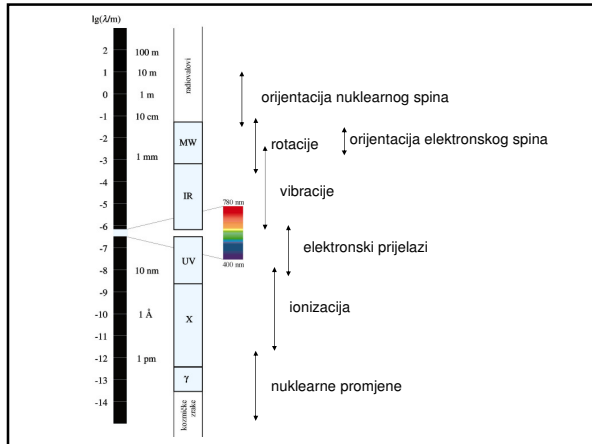
-Interakcija EMZ s materijom (refleksija, transmisija, apsorpcija)

- Lambert- Beerov zakon

- apsorpcija/emisija/raspršenje







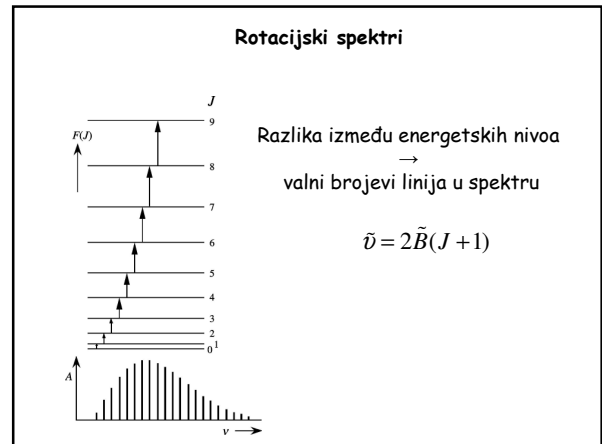
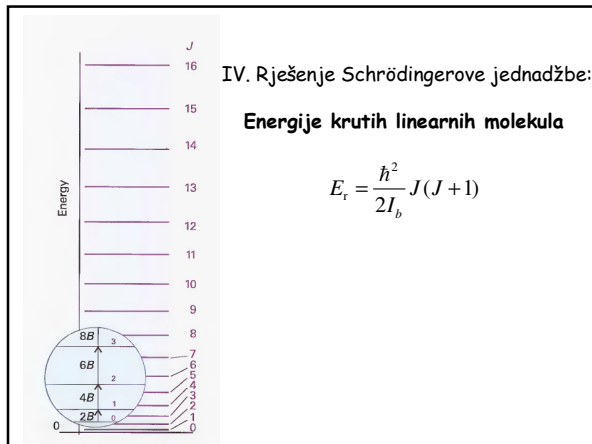
Linearne molekule

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

I. Klasični hamiltonijan $H = \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} = \frac{P^2}{2I_b}$

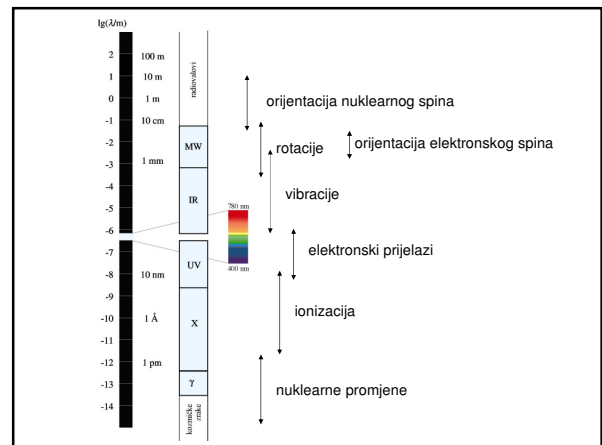
II. Kvantnomehanički hamiltonijan $\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2I_b}$

III. Schrödingerova jednačnja $\frac{1}{2I_b} \hat{P}^2 \Psi_r = E_r \Psi_r$



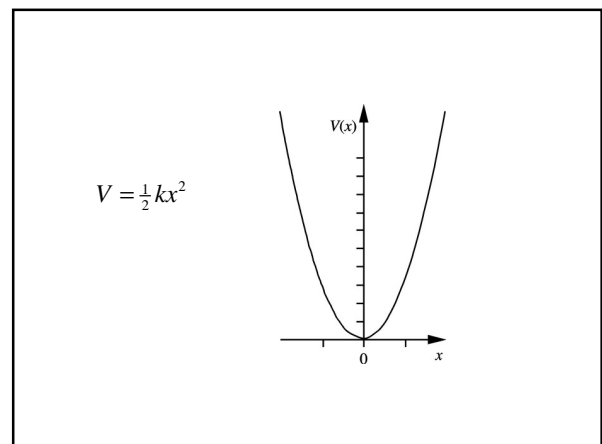
Intenziteti linija

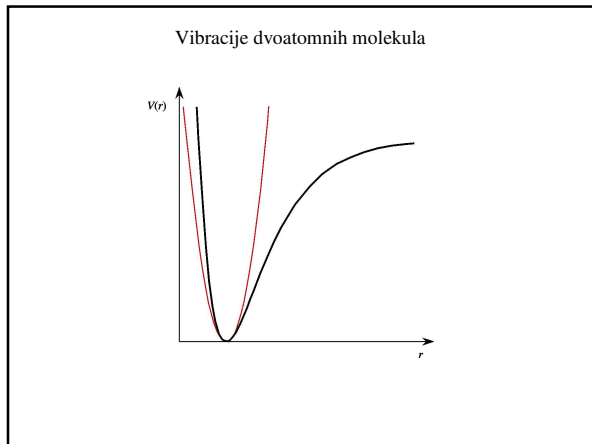
- ovisi o dipolnom momentu molekule
- ovisi o napučenosti energetske nivoa

$$N_J \propto (2J+1) \exp\left[\frac{-hc}{kT} \tilde{B}J(J+1)\right]$$


Molekulska spektroskopija
Vibracije molekula

- uslijed vibriranja dolazi do periodičke promjene dipolnog momenta
- IR - područje elektromagnetskog zračenja ($\approx 300 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$)
- Nelinearne molekule: 3N-6 načina vibriranja
- Linearne molekule: 3N-5 načina vibriranja





Harmonijski oscilator

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Schrödingerova jednačba

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi_v}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \Psi_v = E_v \Psi_v$$

IV. Rješenje Schrödingerove jednačbe - Harmonijski oscilator

Energija $E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$

Klasična frekvencija titrala $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Klasični valni broj HO $\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Vibracijski term $G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$

Harmonijski oscilator - izborno pravilo:

$$\Delta v = 1$$

Harmonijski oscilator - valni broj apsorbiranog zračenja:

$$\tilde{\nu} = G(v+1) - G(v) = \omega_e$$

Anharmonijski oscilator

Morseov potencijal

$$V(x) = hcD_e \left\{ 1 - e^{-\beta(x-r_e)} \right\}^2$$

Vibracijski term

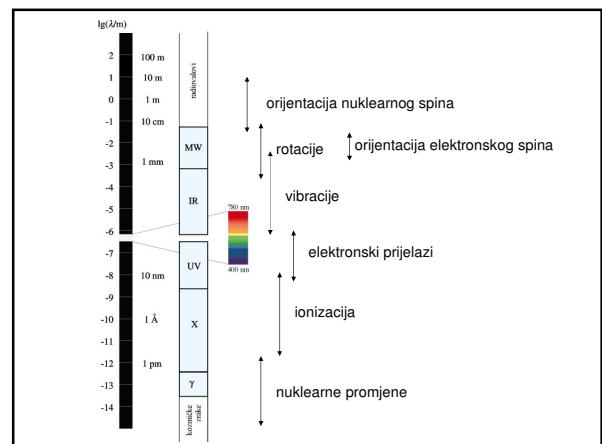
$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

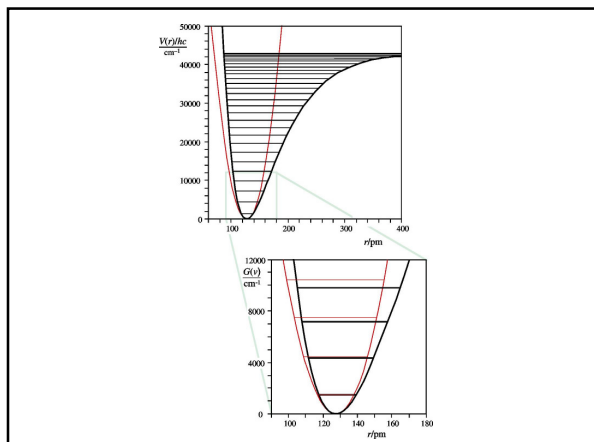
Razlika susjednih termova

$$\Delta G(v) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1)$$

Druga razlika susjednih termova

$$\Delta G(v+1) - \Delta G(v) = -2\omega_e x_e$$





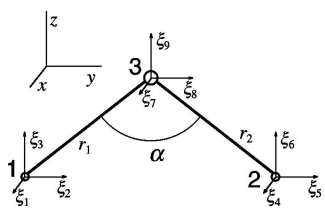
Energija disocijacije

$$\Delta G(v) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) = 0$$

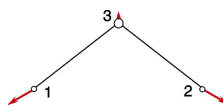
$$v_{\max} = \frac{1}{2x_e} - 1$$

$$G(v_{\max}) = D_e$$

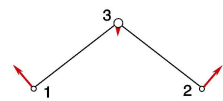
Vibracije višeatomnih molekula



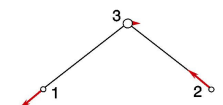
simetrija



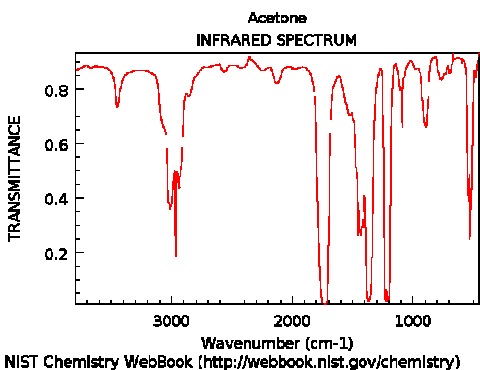
a_1 v_1 3000 cm^{-1}
simetrično istežanje



a_1 v_2
deformacija kuta

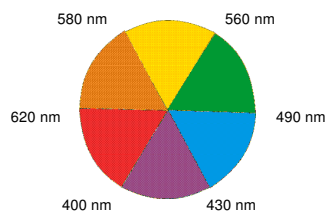


b_2 v_3
antisimetrično istežanje

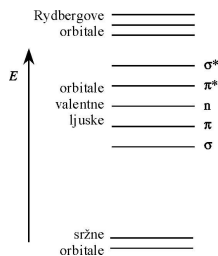


Elektronski prijelazi Elektronski spektri

- interakcija sa zračenjem u vidljivom i ultraljubičastom dijelu spektra



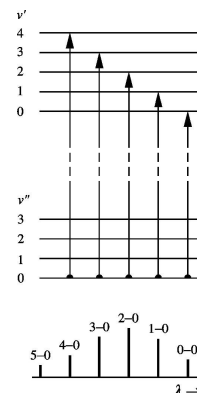
Vrste orbitala u molekuli



$$\bar{\nu} = \frac{E_i}{hc} - \frac{R}{(n-\delta)^2}$$

vibronski prijelazi - promjena i elektronske i vibracijske energije
rovibronske linije

PROGRESIJE

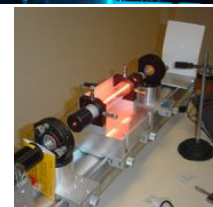
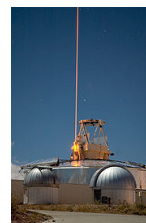
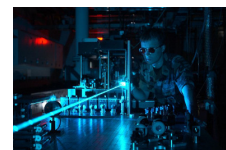


$$\Delta \bar{\nu} = \omega'_e$$

Informacije dobivene analizom elektronskih spektara

1. Elektronska struktura molekula
2. Rovibronska struktura vrpca daje informacije koje se mogu dobiti i iz vibracijskih i rotacijskih spektara
3. Tip veze
4. Kvalitativna analiza
5. Kvantitativna analiza

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation



NMR

NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA

Kako radi spektroskopija NMR?

- metoda koja se najčešće koristi za strukturnu i konformacijsku analizu različitih molekula
- temelji se na mjerenju apsorpcije elektromagnetskog zračenja i to u području do 900 MHz
- u tom području apsorbiraju jezgre atoma, a najčešće proučavane jezgre su proton ^1H , ugljik ^{13}C , fluor ^{19}F i fosfor ^{31}P

Povijest NMR



- >1930. Isidor Rabi
- >Rezonancija atomskih spektara i magnetske zrake
- >1944. Nobelova nagrada za fiziku
- > *for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei.*



- >1946. Felix Bloch (Stanford)
- >1946. Edward Purcell (Harvard)
- >1952. Nobelova nagrada za fiziku
- > *for their development of new methods for nuclear magnetic precision measurements and discoveries in connection therewith*



Kako radi spektroskopija NMR?

- jezgra se vrti oko neke osi te zbog toga ima vlastiti impulsni moment (kućnu količinu gibanja), tzv. nuklearni spin.
- jezgra sa spinskim kvantnim brojem I ima sljedeća svojstva:

1. nuklearni impulsni moment (spin) u iznosu $\sqrt{I(I+1)}\hbar$
2. komponentu impulsnog momenta $m_I\hbar$ oko neke osi gdje je $m_I = I, I-1, \dots, -I$
3. magnetski moment koji je proporcionalan impulsnom momentu s konstantom proporcionalnosti γ = magnetnožirski omjer i čiju orijentaciju odnosno na neku os određuje vrijednost m_I .

Kako radi spektroskopija NMR?

- spin i magnetni moment mogu zauzeti ukupno $2I + 1$ različitih orijentacija u odnosu na os vrtnje
- u slučaju protona ^1H i svih ostalih jezgri s $I = \frac{1}{2}$ (npr. ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P), ukupan broj orijentacija je 2, a stanja koje jezgra može zauzeti označavaju se sa:

1. $\alpha \quad m_I = +\frac{1}{2}(\uparrow)$

2. $\beta \quad m_I = -\frac{1}{2}(\downarrow)$

Kako radi spektroskopija NMR?

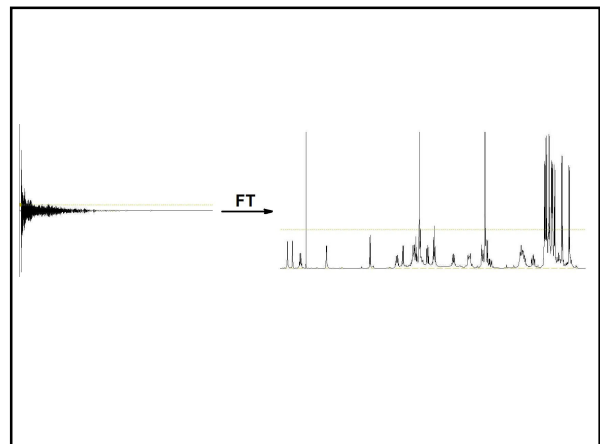
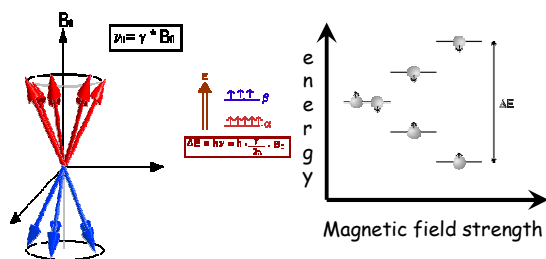
- bez utjecaja vanjskog magnetnog polja stanja α i β imaju jednaku energiju - degenerirana su
- ukoliko primijenimo vanjsko statično homogeno polje B , doći će do interakcije između magnetnog momenta i vanjskog polja koja će izazvati odvajanje energijskih razina u ovisnosti o intenzitetu primijenjenog vanjskog polja
- razlika između te dvije razine iznosi:

$$\Delta E = \frac{\gamma\hbar}{2\pi} B$$

- prijelaz između ta dva energetska stanja događa se pomoću apsorpcije ili emisije elektromagnetnog zračenja frekvencije:

$$\nu_c = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

Kako radi spektroskopija NMR?



Kako radi spektroskopija NMR?

Utjecaji kemijske okoline

- jezgre se nikad ne nalaze same u magnetskom polju, pa je polje koje one «osjećaju» rezultat raznih utjecaja iz okoline
- dva su glavna efekta kemijske okoline - kemijski pomak i spin-spin cijepanje

Kako radi spektroskopija NMR?

- Kemijski pomak

- kemijski pomak uzrokuju mala magnetska polja koja stvaraju elektroni koji se nalaze u blizini jezgre. Ta polja su obično suprotnog predznaka vanjskom magnetskom polju, pa su jezgre izložene manjem rezultirajućem polju od vanjskog, odnosno one su zasjenjene. Jačina rezultirajućeg polja je direktno proporcionalna vanjskom polju:

$$B_{\text{rezultirajuće}} = B_{\text{vanjsko}} (1 - \sigma)$$

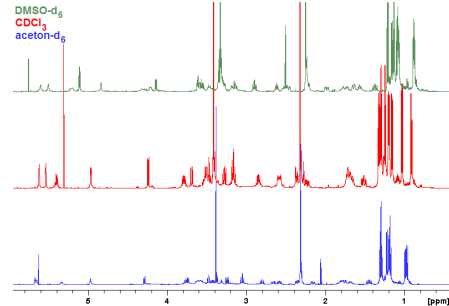
- pa su razmaci između pikova uzrokovani kemijskim pomakom direktno proporcionalni jačini vanjskog polja. Parametar kemijskog pomaka je bezdimenzijska veličina i pokazuje relativni pomak u ppm (dijelovima na milijun) u odnosu na neki standard.

Kako radi spektroskopija NMR?

Spin-spin cijepanje

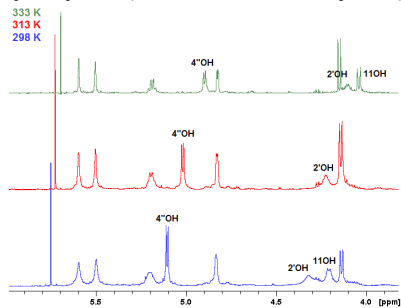
- Spin-spin cijepanje može se objasniti interakcijom (spregom) magnetskog momenta jezgre s magnetskim momentom susjedne jezgre preko veznih elektrona, što dovodi do cijepanja energetskih nivoa. Sprezanje dvije jezgre A i B opisuje se konstantom sprege J (jedinica Hz) koja se ne mijenja u ovisnosti o jačini primijenjenog vanjskog magnetskog polja.

Utjecaj otapala na kemijske pomake



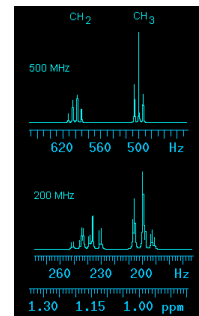
- različita dinamika vodikovih veza u pojedinom otapalu

Utjecaj temperature na kemijske pomake



- DMSO- d_6 jak akceptor protona, kidanje H-veza, zasjenjenje

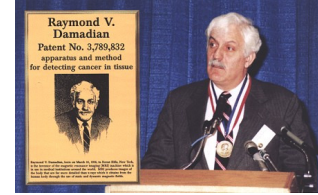
Result of NMR experiment



MRI

MAGNETIC RESONANCE IMAGING

Povijest MRI



- Raymond Damadian
- 1971. "Tumor Detection by Magnetic Resonance"
- NMR parametar T1 (relaksacijsko vrijeme) je znatno povećan kod tumorskih tkiva u odnosu na normalna tkiva
- 1977. prvi MR scan ljudskog tijela

Povijest MRI



- Paul Lauterbur
- "Image formation by induced local interaction; examples employing magnetic resonance" Nature 16. 03. 1973. - snimanje slike dvije cjevčice vode
- NN 2003. medicina (s Sir Peterom Mansfieldom)
- for their discoveries concerning magnetic resonance imaging

Povijest MRI

Element	Živa bića
Hydrogen (H)	0.63
Sodium (Na)	0.00041
Phosphorus (P)	0.0024
Carbon (C)	0.094
Oxygen (O)	0.26
Calcium (Ca)	0.0022
Nitrogen (N)	0.015



NMR → NMRI → MRI

ZAKLJUČAK

Princip je isti... Rezultat drugačiji...

