

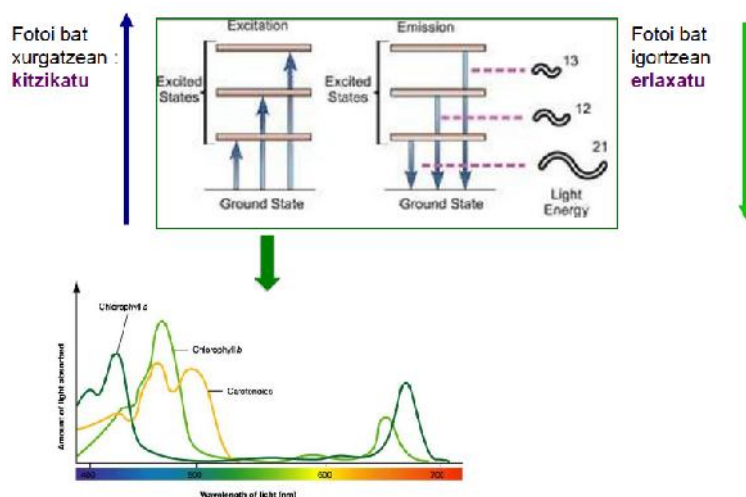
2. GAIA. TRANTSIZIOAK

Teoria mekano-kuantikoa

Atomoak eta molekulak energia kuantifikatua duten sistemak dira; uhin-funtzioekin deskribatutako egoerak dira.

Sistema material batek argiarekin elkarrekiten duenean, sistemako partikulen banaketa aldatzen da posible diren egoera energetikoen artean. Sistemak beti orekarantz joko du, hau da, kitzikapenaren ondoren erlaxatu egingo da hasierako egoerara joz, egonkorragoa delako (maila energetiko baxuagokoa).

Energia aldaketak maila elektronikoaren energiaren desberdintasunak, bibrazio (loturen luzapenak edo makurdurak) edo errotazio molekularrak dira.



Trantsizioak fotoi baten xurgapenean ematen diren jauziak izango dira eta elektroia jauziak ematen dira energia maila posibleen artean banatuz. Hauek molekula bakokoitzaren araberakoak izango dira, beraz, sistemaren ezaugarria izango da.

Molekula ezberdinetan trantsizio ezberdinak ematen dira. Honetaz gain, elektroia kitzikapen egoerara iristean modu ezberdinetan erlaxatu daiteke. Askotan fotoia igorri erlaxatzen dira eta kasu honetan energia ezberdineko fotoiak igorriko dituzte.

Atalak

1. Trantsizioak: Sarrera
2. Trantsizioen probabilitatea: Hautespen arauak
3. Orbital Atomiko eta Molekularrak
4. Trantsizio motak:
 - 4.1-Elektronikoak
 - 4.2-Errotazionalak
 - 4.3-Bibrazionalak
5. Espeketroen ezaugarriak

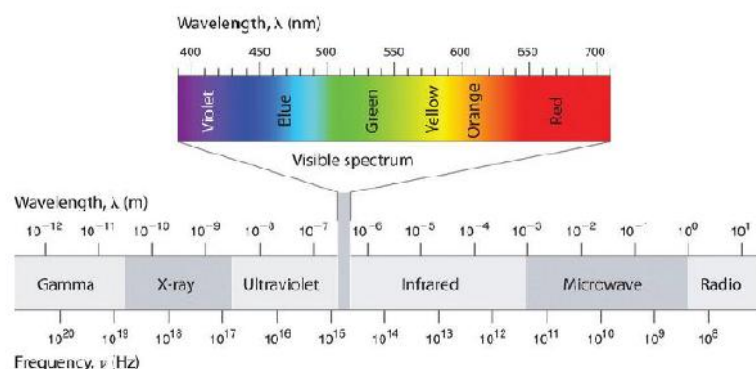
1. TRANTSIZIOAK: SARRERA

Trantsizio bakoitzak energia ezberdina beharko du, hori dela eta, uhin luzera ezberdineko erradiazioak aplikatzen dira.

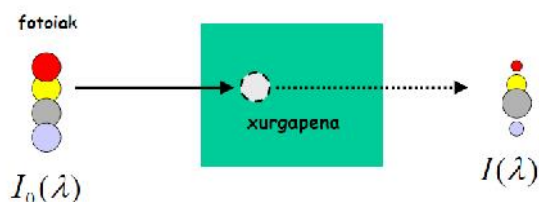
Elektronikoak: Ultramore/ikuskorra (UV/Vis)

Bibrazionalak: Infragorria (IR)

Errotazionalak: Mikro-uhinak



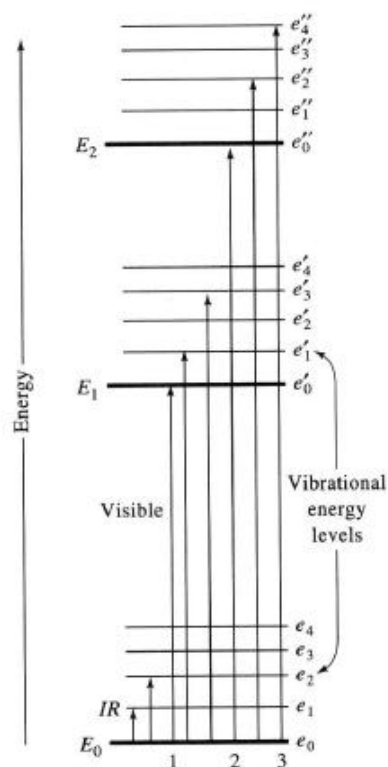
Xurgapena ematearen ondorioz, trantsizio atomiko/molekularrak emango dira maila energetiko desberdinetan. Fotoi batzuk xurgatuko direnez, laginaren bestaldean jasoko duguna behatzen da.



- Erradiazioaren xurgapena

EEMA atomoetara, ioietara edo molekuletara transferitzen denean, oinarritzko mailatik maila kitzikatu batera pasako da.

Atomo edo molekulen energia maila desberdinak daude eta hauetako bakoitzak energia mugatua du, kuantuak deritzona. Hortaz, energia egoera bakoitzak energia maila jakina duenez, energia maila ezberdinak bereiz daitezke. Maila kitzikatuaren eta maila basalen energiaren desberdintasuna, xurgatutako fotoiaren energiaren berdina izan behar da.



- Energiaren kuantizazioa

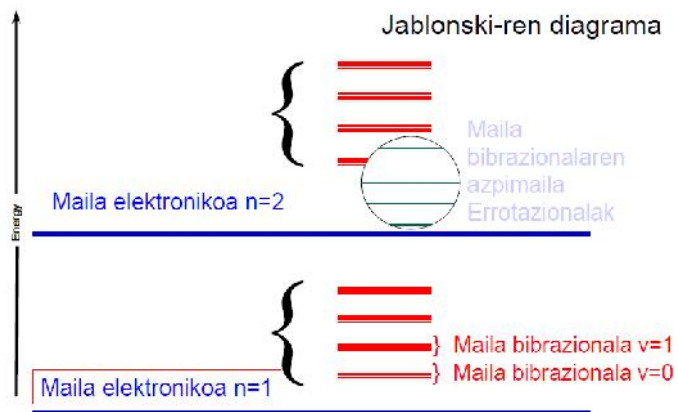
Aurretik aipatu bezala energia kuantizatuta dago. Partikula baten energia, partikula horren energia mota guztien batura da, energia errotazional, bibrazional elektronikoa eta abarren batura hain zuzen ere.

$$E_{mol} = E_{elekt} + E_{bib} + E_{errot} + \dots$$

$$E_{mol} = E_{elekt} + E_{bib} + E_{errot}$$

$$E_{elekt} \gg E_{bib} \gg E_{errot}$$

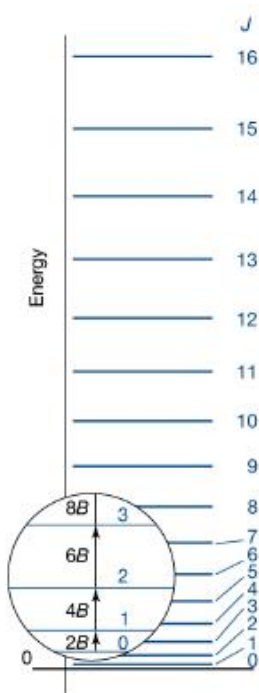
Jarraian ikusten duguna energiaren kuantizazioa adierazteko erabiltzen den diagrama da. Jablonski-ren diagrama hau trantsizioak adierazteko eta trantsizio posibleak ikusteko erabiltzen da.



Hemen ikus daiteke zein ezberdintasun dagoen maila elektronikoen artean, bai eta bibrazional eta errotazionalen artean ere.

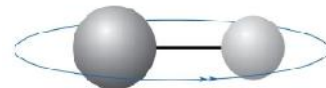
Ikus daitekeen moduan maila elektronikoen artean dago salto gehien eta errotazionalen artean gutxien.

- Errotazioa



Uhin funtzioaren bidez auresan daitezke maila elektronikoa ezberdinen energia. Horretarako sistemarik sinpleena hartzen da. Kasu honetan, molekula diatomikoekin gabiltzanez errore lineala hartzen da.

Errore lineala plano batean, ardatz baten inguruan biraka dabilen errorea da.



$$E_J = J(J+1) \frac{h^2}{2I} = J(J+1)hcB$$

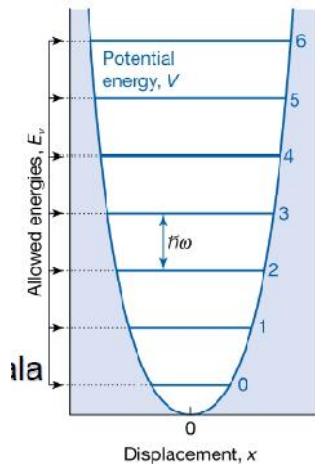
$J = 0, 1, 2, \dots$: zenbaki kuantiko errotazionala

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI}$$

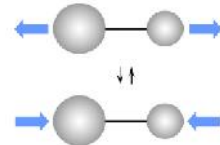
I: inertzia momentua
C: argiaren abiadura hutsunean

Formula honen bidez, maila errotazional bakoitzeko energia zein den jakin dezakegu. Hala, trantsizio errotazionalak emateko zein energiadun fotoiak behar ditugun aurrean dezakegu.

- Bibrazioa



Bibrazioak aztertzeko hurbilektak egiteko erabiltzen den modeloa molekula diatomikoetan oszilatzaile harmonikoa da. Kasu honetan bi atomoen arteko loturaren luzera aldatu egiten da.



Desplazamendurik ematen ez denean, loturaren luzera orekan egongo da eta beraz, energia potentziala zero izango da.

Malguki baten distantzia zabaltzen badugu (x ardatzean eskuinerantz) sistemari energia potentziala ematen ari gara. Aldi berean malgukia estutuz ere energia potentziala handitu egingo da.

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega = (v + \frac{1}{2}) hc \tilde{\nu}$$

$v = 0, 1, 2, \dots$: zenbaki kuantiko bibrazionala

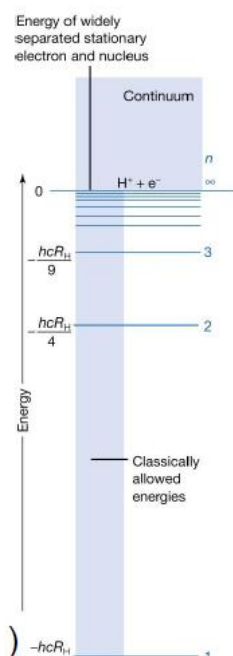
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \omega \quad \omega: \text{abiadura angeluarra}$$

$$\boxed{h/2\pi = \hbar}$$

Formula honen bidez definitu ditzakegu energia mailak.

Modu teoriko honetaz gain, praktikan espektroskopia ere erabiltzen da.

- Elektronikoa



Kasu honetan atomoa da sistemarik sinpleena eta normalean hidrogeno atomoak erabiltzen dira. Azpiko formula erabiltzen da energia mila jakiteko.

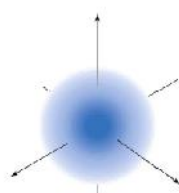
$$E_n = \frac{hcR_H Z^2}{n^2}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$: zenbaki kuantiko nagusia

R_H H atomoaren erradioa

Z Zenb atomikoa (Hrentzat=1)

Hidrogeno atomoa



n-k ezin du 0 izan, izan ere, elektroi bat ez dugu inoiz nukleoan aurkituko. Energia mailen distantzia zenbat eta gehiago urrundu nukleotik orduan eta txikiagoa izango da.

Atomo edo molekulek energia maila diskretuak dituzte eta soilik trantsizio batzuk dira zilegi. Elektroiaren distribuzioan trantsizio posibleak soilik emango dira.

Demagun trantsizioa ematen dela bigarren maila elektronikotik hirugarren maila elektronikora. Kasu honetan energia maila altuago batera goazenez, energia (fotoi bat) xurgatu beharko da. Fotoi horren energia trantsizioa emateko behar den energia izango da, hau da, $\Delta E = E_3 - E_2$.

Aldiz trantsizioa maila elektroniko baxuago batera ematen bada, esaterako bigarren mailatik lehengo mailara, kasu honetan fotoi bat igoerriko da. Fotoiaren maiztasuna, sistemaren energiaren aldaketarekin erlazionatuta dago. Bohr-en erlazioarengatik ondorengoa izango da fotoiaren energia: $E_{\text{fotoi}} = h\nu = \Delta E$.

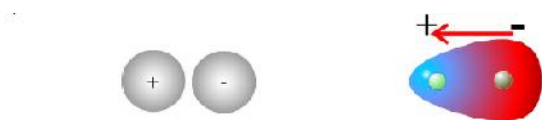
2. TRANTSIZIOEN PROBABILITATEA: HAUTESPEN ARAUAK

- Lehenengo araua

Erradiazio elektromagnetikoaren (EEM) eta materiaren arteko elkarrekintzak eremu elektriko eta magnetikoa izango du.

Dipolo elektrikoak, atomiko edo molekularrak eta EEMren eremu elektrikoak (errotazionala, IR, UV-Vis) interakzioak izango dituzte.

Dipolo elektriko molekularen barnean elektroiaren hodei dentsitatea simetrikoa ez denean eratuko da, hau da, alde batean elektroi-hodeiaren dentsitatea handiagoa denean bestean baino. Hau, bi atomoz osaturiko molekula batean atomo bat bestea baino elektronegatiboagoa denean gertatuko da. Molekulek dipolo elektriko hau izan ezean ezingo dute elkarrekin eremu elektrikoarekin.



Dipolo atomiko magnetiko eta EEM-ren eremu magnetikoa (RMN).

- Bigarren araua

Teorikoki posible diren trantsizio guztiek ez dute zertan gertatu.

$E_{\text{fotoi}} = h\nu = \Delta E$ izango da, hau da, trantsizioa gertatzeko fotoiaren energia mailen arteko energia ezberdintasunaren berdina izan behar du. Hau beharrezkoa izango da fotoi baten xurgapena eman eta trantsizioa gertatzeko baina hori eman arren, trantsizioa ez derrigorrean eman behar.

- Hirugarren araua

Fotoiek **momentu lineal** bat eta **momentu angeluar** bat dute.

Energiaren kontserbazioak, momentu linealak eta momentu angeluarrak errestrikzioak ezartzen dizkie atomo eta molekulek jasaten dituzten trantsizioei.

Momentu angeluarraren kontserbazioa ematen da.

$$L = r \times p = I \times \omega$$

$$E = h \times f = h \times \omega / 2\pi = \hbar \times \omega$$

Fotoi baten xurgapenaren ostean, atomoaren momentu angeluarraren handipen bat gertatzen da (zenbateko berdinarekin).

Hirugarren araua betetzen ez dituzten trantsizioak ez dira gertatuko.

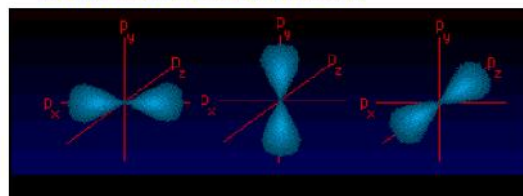
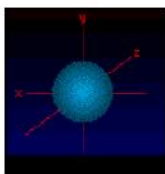
3. ORBITAL ATOMIKO ETA MOLEKULARRAK

- Orbitala (kokapen probabilitatea)

Orbitala elektroi baten mugimenduaren deskribapen mekaniko-kuantikoa da, uhin-funtzioa. Orbitala da atomo baten barnean elektroia aurkitzeko probabilitate handiena duen espazioa.

Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioaren arabera ezinezkoa da une konkretu batean, elektroi baten posizioa eta momentu lineala aldi berean ezagutzea.

Orbital Atomikoak



- Zenbaki kuantikoak

Zenbaki kuantikoek sistema deskribatzeko balio dute, hau da, elektroiak atomoetan dituzten ezaugarriak deskribatzeko balio dute, orbitalak definitzen baitituzte, eta Schrodinger-en ekuazioaren soluzio geldikorrak dira. Lau zenbaki kuantikoen bidez definitzen dira elektroiak:

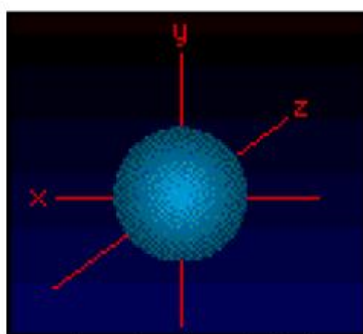
- Zenbaki kuantiko nagusia (n): maila energetikoaren balio bera du. $n = 1, 2, \dots, \infty$
- Sekundarioa edo azimutala (l): orbitalen forma zehazten du. $l = 0, 1, \dots, n-1$. Zenbaki kuantiko nagusiaren araberakoa da.
 - $l = 0$, "s" zirkularra (sharp)
 - $l = 1$, "p" erdizirkular zapala (principal)
 - $l = 2$ "d" lobularra, eraztun nodal bat (difuse)
 - $l = 3$ "f" lobularra nodo erradialekin (fundamental)

- Magnetikoa (m): orbitalaren orientazioa adierazten du.
 $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ bakoitzarentzat $2l+1$ m zenbaki daude.
- Spina. Elektroien mugimenduaren zentzua adierazten du bere ardatzaren baitan. Bi mugimendu posible ditu beraz bere balioak:
 $s = -\frac{1}{2}$ edo $+\frac{1}{2}$

3.1. ORBITAL ATOMIKOAK

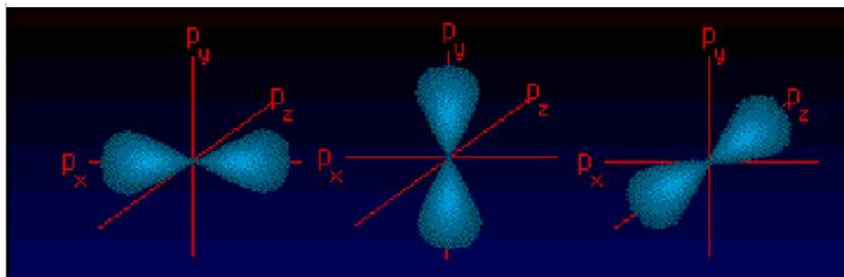
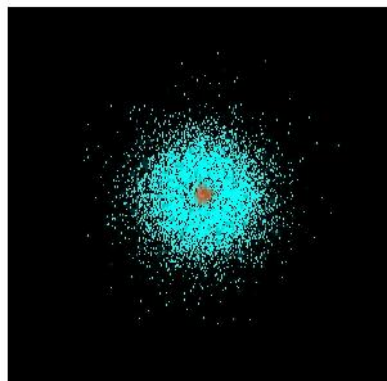
- S orbital atomikoak

S orbital atomikoek simetria esferikoa dute.



1s atomic orbital

$$l = 0 ; m = 0$$



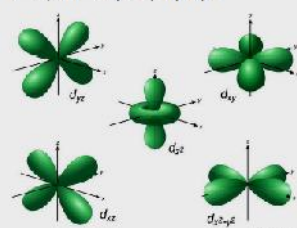
2p orbital atomikoak, $l=1, m=-1, 0, 1$

Elektroien dentsitateak x, y eta z ardatzen inguruan erakusten dira irudian. **Nodo** deritze elektroien aurkitzeko probabilitatea zero deneko puntuak. Kasu honetan erdiko puntua izango da nodoa, bertan elektroien ez direlako aurkituko.

- D eta F orbital atomikoak

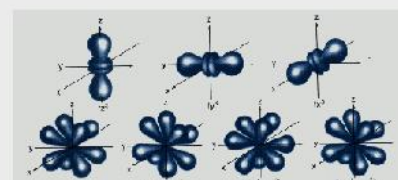
D orbitalak

$$l=2, m=-2, -1, 0, 1, 2$$

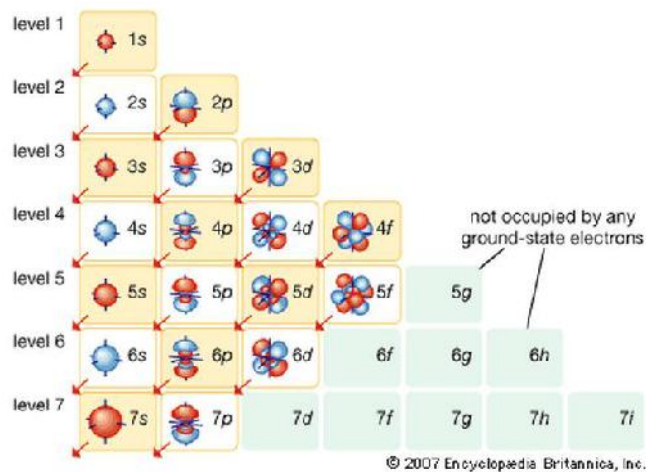


F orbitalak

$$l=3, m=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$



- Energia maila



- Nola betetzen dituzte elektroiek orbital atomikoak?

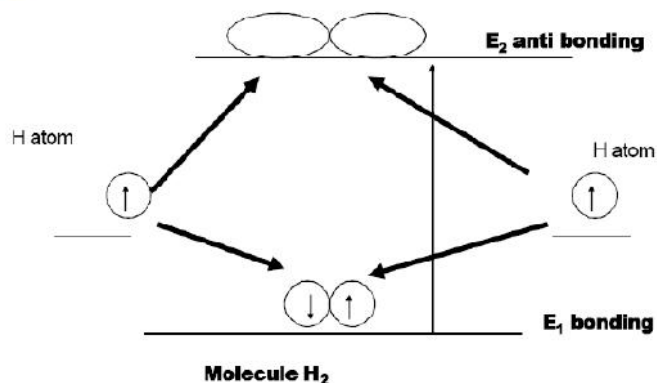
•**Aufbau printzipioaren** arabera elektroiak energia baxuko orbitalak betetzen dituzte lehenengo.

•**Pauli-ren esklusio printzipioaren** arabera atomo bereko bi elektroik ezin dituzte zenbaki kuantiko guztiak berdinak eduki. Beraz, soilik bi elektroik egon daitezke orbital berdinean, eta kontrako spin-arekin.

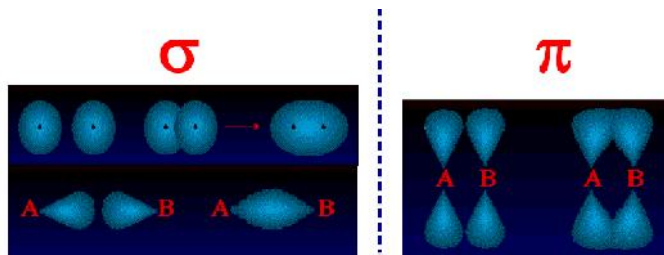
•**Hund-en legearen** arabera elektroiak, hutsik dauden orbitalak (maila energetiko berekoak) beteko dituzte beste batekin elkartu aurretik.

3.2. ORBITAL MOLEKULARRAK

Bi orbital atomiko elkartzean sortuko dira eta sortzen diren orbital atomikoak maila energetiko desberdinekoak izango dira. Bi orbital atomikotik bi orbital molekular sortuko dira, bata lotzailea eta bestea antilotzailea.

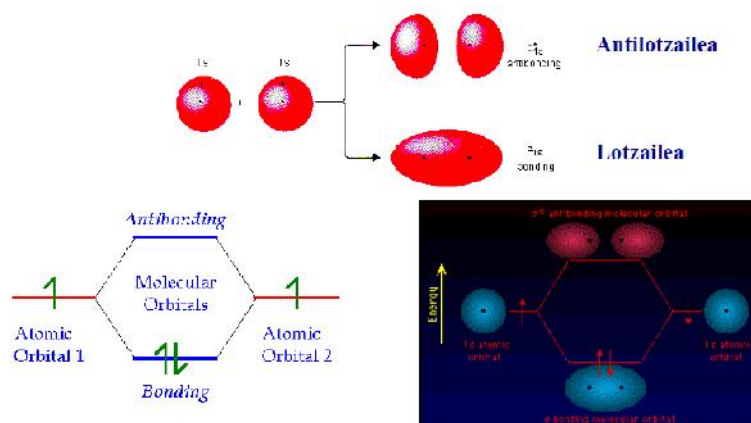


Bi modutara batu daitezke orbital atomikoak. Alde batetik, parez-pare gainjarri daitezke eta hala sortuko diren orbitalak σ orbitalak izango dira. Bestetik, bi orbitalen albo gainjarpena eman daiteke, eta hala π orbitalak sortuko dira. Azken orbital hauetan gainjarpena ez da guztiz ematen.

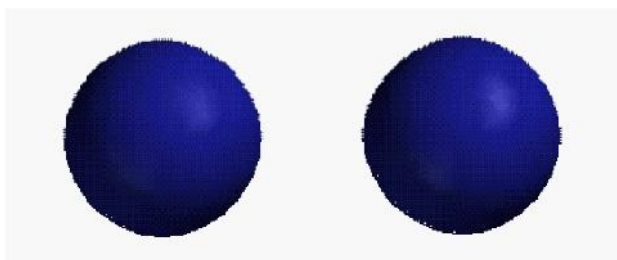
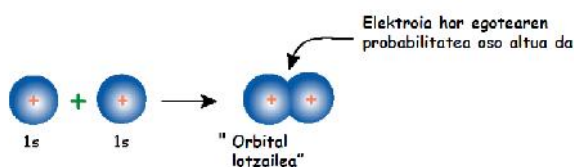


Orbital Molekularren Teoriak dio lotura kobalenteak eraikitzeke erabiltzen diren orbital atomiko kopurua, sortzen diren orbital molekularren kopuruaren berdina izan behar dela.

Kasu honetan bi S orbitalak atomiko elkartean bi σ orbital molekular sortzen dira. Horietako bat lotzailea eta beste antilotzailea izango da.

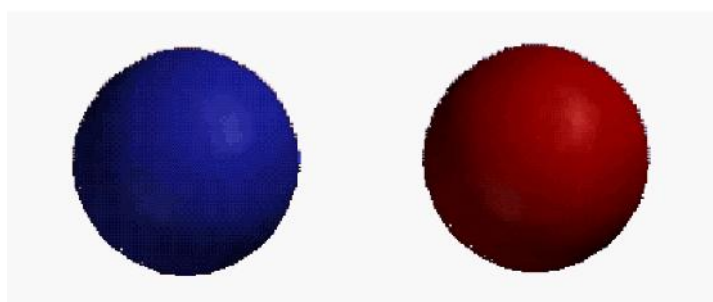
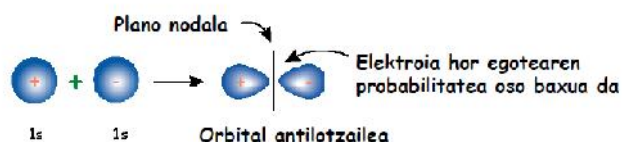


- Orbital lotzailea



Kasu honetan, bi atomoen arteko zentroen artean elektroiak kokatzeko probabilitatea dago eta horren ondorioz lotura eratu daiteke. Energia baxuagoa du orbital atomiko eta orbital molekular antilotzaileak baino. Gogoratu sistemak nahiago duela energia maila baxuetara joatea.

- Orbital antilotzailea



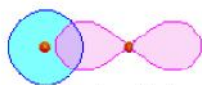
Kasu honetan, bi nukleoen artean nodoa izango dugu eta hortaz, ez dago ia probabilitaterik elektroiak bien artean aurkitzeko.

σ orbital molekularrak

Orbitalak atomikoak



Superposición de orbitales s



Superposición de orbitales s y p

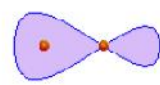


Superposición de orbitales p y p

Orbitalak molekularrak



Orbital molecular σ

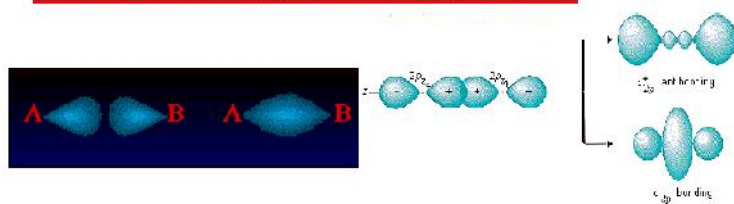


Orbital molecular σ

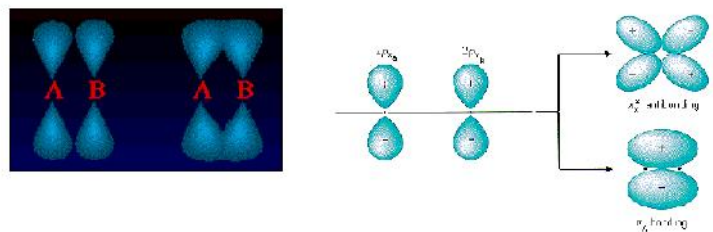


Orbital molecular σ

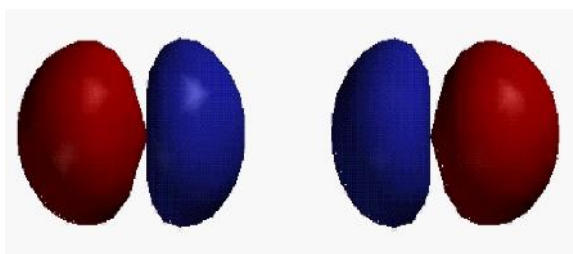
P (x) orbitalak atomikoak → σ orbital molekularrak



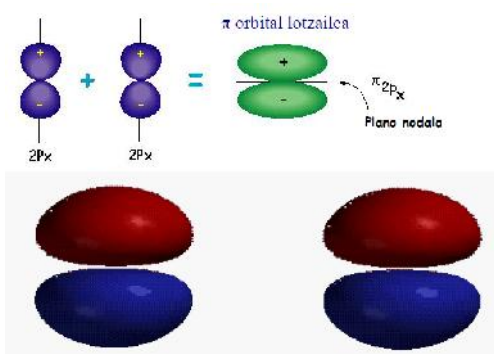
P (y edo z) orbitalak atomikoak → π orbital molekularrak



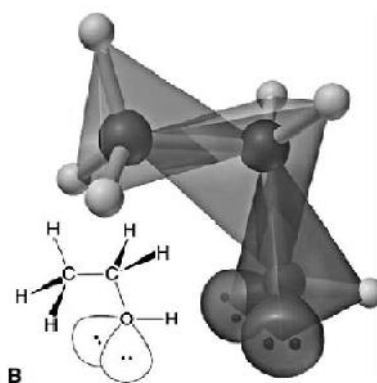
P orbital atomikoak elkartzean σ lotzaile molekularra sortzen da.



P orbital atomikoak elkartzean π orbital molekularrak sortzen dira.

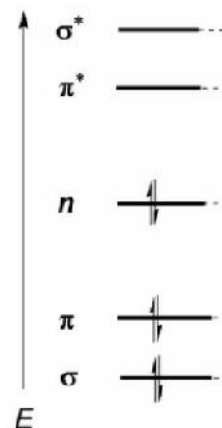


- n orbital ez lotzailea



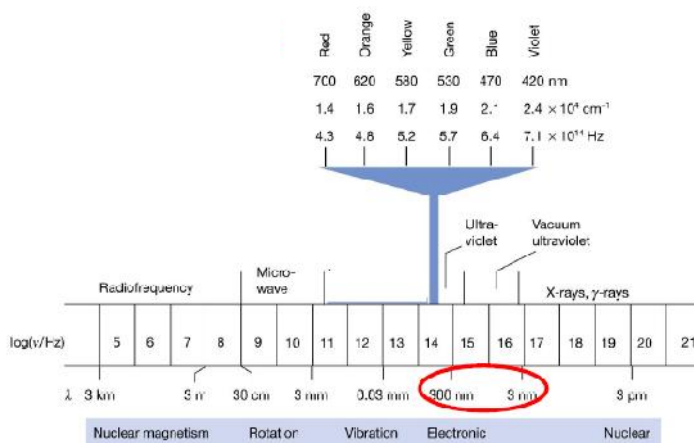
Hirugarren motako orbitalak ere sortzen dira, **n orbital ez lotzaileak** hain zuzen ere. Energia altuko orbitalak dira eta hauetan aurkitzen diren elektroiek ez dute parte hartzen molekularen loturetan. Atomo batzuk loturetan parte hartzen ez duten balentzia elektroiek dituzte eta hauek dira n orbitaletan azaltzen direnak.

Irudian orbital molekular bakoitza bere energia mailaren arabera ordenaturik ikus daiteke. Orbital egonkorrena, hau da, energia maila baxuenekoa σ orbitala izango da.



4. TRANTSIZIO MOTAK

4.1 TRANTSIZIO ELEKTRONIKOAK



$$\lambda_{\text{vis}} = 700\text{nm} - 420\text{nm}$$

$$\nu_{\text{vis}} = 4.3 \cdot 10^{14} - 7.1 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\lambda_{\text{UV}} = 420\text{nm} - 3\text{nm}$$

$$\nu_{\text{UV}} = 4.3 \cdot 10^{14} - 9.9 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$$

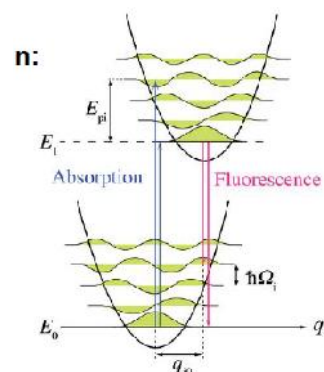
Trantsizio elektronikoak espekro-elektromagnetikoaren UM-Ikuskai tartean ematen dira eta maila elektroniko batetik beste batera gertatzen diren trantsizioei deritze. Maila elektronikoen arteko energia desberdintasuna eta fotoiaren energia berdinak izan behar dira.

Aipatu bezala, erradiazio UM-ikuskai emango da xurgapena, molekula batean kanpoko elektroien banaketa aldatzea eraginez.

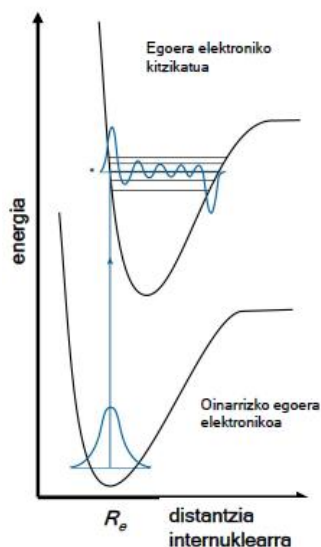
Erradiazio hau ez da gai barne geruzetako elektroiek kitzikatzeko, honetarako energia gehiago behar da, esaterako X-izpiak. Horregatik trantsizio elektronikoak kanpo geruzetako elektroien (atomoetako balentzia elektroien) trantsizioak izango dira.

Elektroiak egoera kitzikatura igarotzean, nukleoaren arteko distantzia aldatu egiten da. Indar bibrationalen konstanteak ezberdinak dira.

Diagrametan nukleoaren arteko desplazamendu hori ikus dezakegu (X ardatzean nukleoaren arteko distantzia adierazten delarik).



- Franck-Condon-en Printzipioa



Trantsizio elektronikoak oso denbora tarte laburrean gertatzen dira, 10^{-15} - 10^{-16} segundotan. Nukleoaren masa dela eta, berriz, trantsizioak oso motelak dira. Beraz, elektroien mugimendua askoz azkarragoa da nukleoarenarekin alderatuz. Honen ondorioz, trantsizio elektronikoak, konfigurazio nuklear finko batetan ematen dira: trantsizio bertikalak.

Trantsizioek R_e berdina mantentzeko, elektroiak beharrezkoa den maila bibrazionalera egingo du salto, eta maila bibrazional hau maila bibrazional altuagokoa izango da (uhin luzera antzekoa duena).

Aplikazioak

- Talde funtzionalen identifikazioa molekulatan: bertan zer dagoen jakiteko, izan ere, xurgapen bandak molekulatan aurkitzen diren lotura motekin erlazioa daitezke.
- Konposatuaren determinazio kuantitatiboa

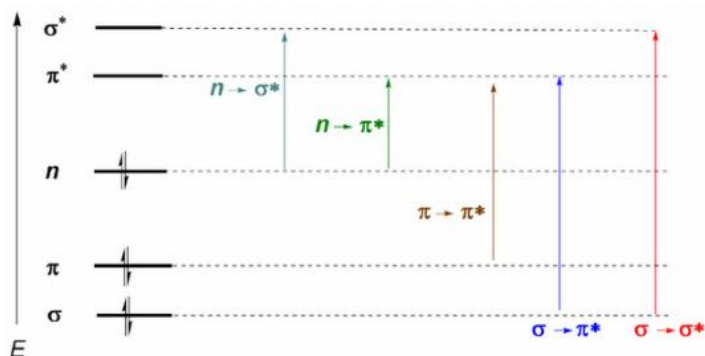
Trantsizio elektroniko motak

- π , σ eta n orbitalen artean ematen diren trantsizioak
- d eta f orbitaletako elektroien trantsizioak
- Karga transferentziatzko elektroien trantsizioak

1. f , σ eta n orbitalen artean ematen diren trantsizioak

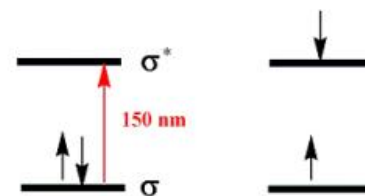
Orbital molekularrak energia mailaren arabera kokatzen baditugu, σ orbitalak dira energia maila baxuenekoak, eta beraz, egonkorrenak. Ondoren π orbital lotzaileak izango ditugu eta azkenik n orbitalak. * batez markatuta dauden orbitalak antilotzaileak dira.

Energia maila jauziaren arabera trantsizioa ezberdina izango da. Izan ere, irudian ikusten den bezala, askoz ere energia gehiago behar da σ orbital lotzaile batetik antilotzaile baterako trantsizioa emateko, n orbital ez lotzailetik π antilotzailerako trantsizioa emateko baino.



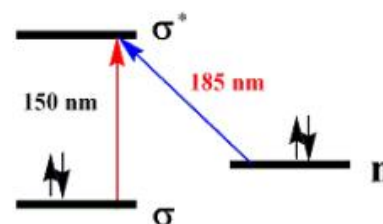
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ trantsizioak

Energia diferentzia handiena duten trantsizioak dira, eta hauek emateko behar izaten den uhin luzera txikia izaten da: $\lambda < 185$ nm, ultramore urruna hain zuzen ere. Maila elektroniko tarte handiena duten trantsizioak direnez, erradiazio altuko energia behar izaten da. Trantsizio hauek lotura bakuneko konposatuetan ematen dira, eta konposatu saturatuak izaten dira hauek (C-H, C-C (CH_4 , CH_3CH_3)). Neurtzeko zailak izaten dira, bai aparatuen aldetik erradiazio mota hau lortzea ez delako erraza, eta baita disolbatzailearekin elkarrekintzak daudelako ere.



$n \rightarrow \sigma^*$ trantsizioak

Uhin luzera handiagoko erradiazioa ($\lambda = 150\text{-}200\text{nm}$) behar da hauek emateko, izan ere, orbitalen arteko energia diferentzia txikiagoa da. Kasu honetan, elektroio ez lotzaileek parte hartuko dute. Elektronegatibitate altuko heteroatomoak dituzten konposatuetan ematen da trantsizio mota hau. Balentzia elektroio asko dituzten atomoek mota honetako orbital molekularrak izan ditzakete.



$n \rightarrow \pi^*$ eta $\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioak

Kasu hauetan energia jauzia txikiagoa da, beraz trantsizioa emateko beharrezko erradiazioaren uhin luzera handiagoa da, $\lambda = 200\text{-}700\text{nm}$ -takoa hain zuzen ere. Trantsizio hauek lotura bikoitz edo hirukoitzeko konposatuetan gertatzen dira. Izan ere, π orbital molekularra osatzeko lotura bikoitz edo hirukoitzak behar dira (lotura sinpleetan ez dira agertzen). Guretzat trantsizio garrantzitsu eta erabilienak dira hauek, ultramore- ikusgai tartean.

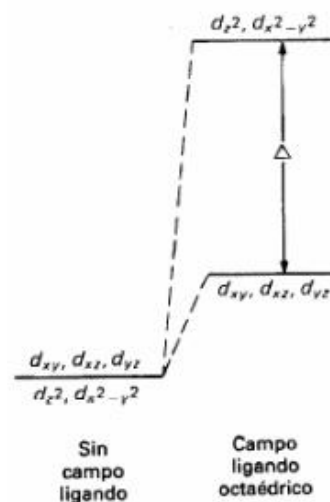
Bi trantsizio mota hauen artean desberdintasuna dago, xurgapen koefiziente molarrari (ϵ) dagokiona. $n \rightarrow \pi^*$ trantsizioan ϵ baxua da ($10\text{-}100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), eta aldiz $\pi \rightarrow \pi^*$ ϵ altua ($100\text{-}10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Xurgapen koefiziente molarra handiagoa bada, xurgapenaren intentsitatea handiagoa izango da.

Ondorengo taulan hasierako orbitalen eta orbital kitzikatuak alderatzen dira. Ikus daitekeenez, σ orbitaletan trantsizioa uhin luzera txikitzen ematen da. Horrez gain, trantsizioa loturan parte hartzen duten molekulen edo atomoen izaeraren arabera dela ikus daiteke. Hau da, trantsizioa berdina izan arren, parte hartzen duten atomoak ezberdinak direnez, trantsiziorako energia ezberdina beharko da.

Elektroi partehartzaileak	Loturak	Trantsizioak	λ_{max} (nm)
σ elektroiak	C-C, C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
	-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	185
	-N-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
n elektroiak	-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	195
	C=O	$n \rightarrow \pi^*$	290
	C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	190
π elektroiak	C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	190

2. d eta f orbitalen arteko elektroien trantsizioak

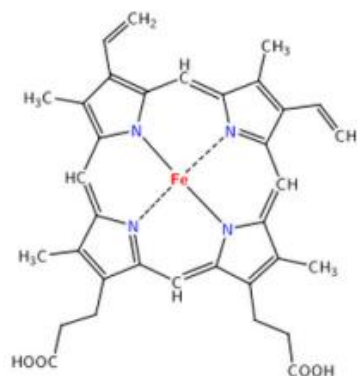
Trantsizio hauek biokimikan ez ditugu ikusten, parte hartzen duten atomoak trantsizio metalak, lantanidoak eta aktinidoak izaten direlako. Metal hauek disoluzioan jarri eta ligandoari batzean, d orbitalaren energia mailan desberdintasun bat jasaten dute. d orbitalaren energia endekatuta dago, hau da, d orbital guztiek energia maila bera dute. Hauek ligandoari batzean (Lantanidoak disoluzioan daudenean esaterako), d orbitalak banatu egiten dira energia maila desberdinetako orbitaletan. Beraz, ligandoari batuta elektroien banaketa aldatzen da eta d orbitalek ez dute energia maila berdina. Ondorioz d orbitalen arteko trantsizioak eman daitezke (d-d bandak). Trantsizio hauek intentsitate baxukoak dira ($\epsilon < 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ez baitira oso probableak. Trantsizio debekatu esaten zaie hauek emateko probabilitatea oso baxua delako.



3. Karga transferentziako elektroien trantsizioak

Konposatu ez organikoetan (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) eta konplexu molekularretan ematen dira trantsizio hauek. ϵ koefiziente balio altuko ($>10^4$) ultramore ikuskorreko xurgapena ematen da.

Elektroi baten transferentzia gertatzen da trantsizio hauetan. Horretarako, alde batetik elektroi bat emateko gaitasuna duen konposatu edo talde funtzional bat behar dugu, eta bestetik elektroia hartzeko gaitasuna duen beste talde bat molekula berean. Fotoi bat xurgatzean elektroi baten trantsizioa ematen da emaile eta hartzaile artean, hau da, erredox erreakzio intramolekular bat ematen da. Talde bat oxidatzailea izango da eta bestea erredutzitailea. Adibiderik ohikoena hemoproteinena da. Porfirina eraztuna dutenetan oso ohikoa da transferentzia mota da hau. Irudian, burdinak gaitasuna du inguruko hidroxiloekin erredox erreakzio bat emateko, fotoi baten xurgapena ematen denean. Xurgapen hauek oso banda intentsioak ematen dituzte, trantsizioa oso faboratua baitago. Horrela, burdinaren erredox erreakzioa jarrai dezakegu espektroskopia bidez.



Hautespen arauak (trantsizio elektronikoetarako)

1. Trantsizioa momentu dipolar bat badago edo trantsizioak momentu dipolarra eragiten badu soilik gertatuko da. Molekulak simetria zentroa badu ez da trantsiziorik emango beraz. Adibidez, karbono dioxidoan karga banaketa ez da berdina, oxigenoek karga negatibo partziala baitute, eta karbonoak aldiz karga partzial positiboa. Momentu dipolarra magnitude bektorial bat da, beraz, bi aldetara momentu dipolar berdina dago, ondorioz, baturan ez du momentu dipolarrik izango. Trantsizio elektroiniko bat gertatzeko beraz karbono dioxidoak ez digu balio. Momentu dipolar neto bat behar da.

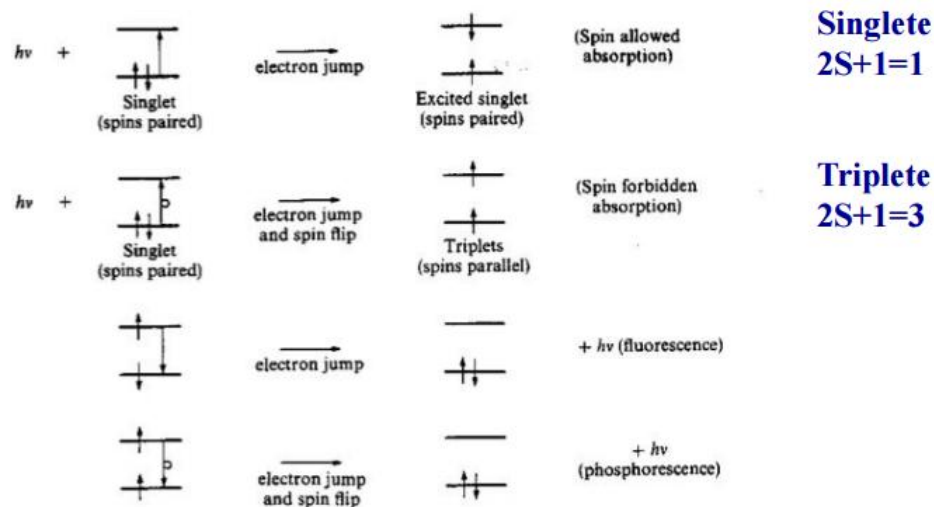
2. Erradiazioaren energia, trantsizioaren berdina izan behar da. Fotoiaren energia trantsizioaren arteko energia elektronikoen diferentzia izatea behar dugu: $\Delta E = h\nu$.

3. Spinaren multiplizitatea mantendu behar da trantsizioaren aurretik eta ondoren.

Espinaren multiplizitatea $2S+1$ da, S orbitalean dauden elektroien spinen batura izanik, hau da, $S = \sum s$.

Demagun bi elektroio spin berdin baina kontrako zeinuarekin ditugula. Orduan, s-ren batura 0 izango da. Ondorioz, singletea izango da multiplizitatearen balioa 1 delako. Elektroio batek goiko orbitalera jauzi egingo du, eta spinen batura ez da aldatuko zeinua aldatzen ez bada. Beraz, oinarritzko singletetik singlete kitzikatura pasatzen da trantsizio honetan eta multiplizitatea mantentzen da.

Demagun singlete bat dugula, eta trantsizioaren amaieran elektroien spina aldatzen da. Kasu honetan, oinarritzko singletetik, tripletera pasatzen da, kasu honetan multiplizitatearen balioa 3 izango delako. Azken honek ez du hautespen araua betetzen, multiplizitatearen balioa mantentzen ez delako eta beraz, trantsizio debekatu bat da. Hori dela eta, probabilitate oso baxuko trantsizioa izango da, eta aldiz, singletetik singleterako trantsizioa probableagoa. Oinarritzko egoerara itzultzeko kasu berdina da, hau da, singlete kitzikatutik oinarritzko singletera, edo tripletetik oinarritzko singletera (ez da mantentzen spinaren multiplizitatearen araua) pasa



daiteke. Bi hauen arteko diferentzia da, lehenengoak fluoreszentzia emango digula, eta bigarrenak fosforeszentzia. Azken hau polikiago ematen da, probabilitate txikiagoa duelako.

Xurgapen koefiziente molarra (ϵ)

Trantsizioaren probailitatea xurgapen koefizientearekin lotuta dago. Xurgapen koefiziente baxua dutenak ($1\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1} \leq \epsilon \leq 50$) probabilitate baxuagoa dute. Xurgapen koefiziente altuko trantsizioak gertatzen direnak dira ($10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1} \leq \epsilon \leq 10^5$), eta zenbat eta koefiziente altuagoa izan, intentsitatea handiagoa izango da.

Trantsizioa gertatzeko probabilitatea momentu dipolarraren proportzionala izango da:

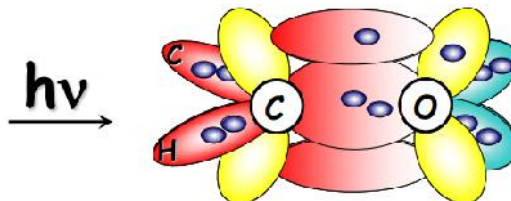
$$|\epsilon_\nu d\nu| \propto |\mu_{mn}|^2$$

μ_{mn} trantsizio dipolarraren momentua da, eta ϵ_u erradiazioaren maiztasun baterako xurgapen koefiziente molarra.

$\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioa: ϵ altua ($100-10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Hauek probabilitate altuko trantsizioak dira. Demagun molekula diatomiko bat dugula. C eta O-k σ orbital lotzaile eta π orbital lotzaileak dituzte.

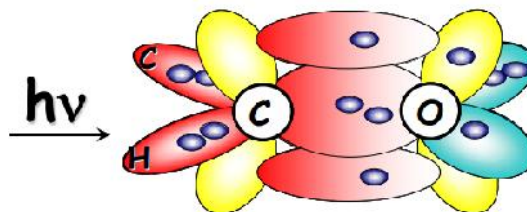
Lotura sinpleari σ orbitala dagokio, eta bikoitzari π orbitala. Oxigenoa elektronegatiboagoa denez, lotura polarizatuta dago. Irudian ikusten den bezala, elektroiak gertuago daude oxigenotik. Argia



iristean, fotoi bat xurgatu eta trantsizio bat emango da π lotzailetik π antilotzailera. Hau da, π orbital lotzaileko elektroiak π orbital antilotzailera jauzi egingo du (horiz salto egin duen elektroia). Hau gertatzean, gehiago banatzen da elektroien karga. Hain zuzen ere elektroia oxigeno aldeko orbital antilotzailera pasatu da, eta beraz, karga banaketa areagotu egin da (elektroi karga dentsitatea alde batera mugitu da), momentu dipolarra handitu da. Momentu dipolarra handitzeak, trantsizio probabilitatea handitzen du.

$n \rightarrow \pi^*$ trantsizioa: ϵ baxua ($10-100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Probabilitate baxuagoko trantsizioak dira ϵ baxuagoa baitute. Fotoia xurgatzean elektroiak n orbital ez lotzaile batetik π antilotzailera pasatuko dira. Elektroien mugimenduaren ondorioz momentu dipolarra jaisten da, oxigenoaren



aldera zegoen elektroia karbonoaren alderantz mugitu delako. Beraz, momentu dipolarra jaisteak, xurgapen koefiziente molar baxuagoa izatea eragiten du.

Trantsizio elektronikoak jasaten dituzten molekulak

Molekula hauen ezaugarri nagusia lotura bikoitz anitzak izatea (askotan konjokatuak) eta molekula elektronegatiboen presentzia da.

-Kromoforoak

Erradiazio ultramore ikusgaia xurgatzeko gai dira molekula hauek. Normalean π orbital molekularrak izaten dituzte (lotura bikoitz asko) eta horri esker gertuko ultramore eta argi ikusgaia xurgatuko dute. Hala ere, kromoforo batzuk ultramore urruna xurgatu dezakete (σ elektroiak dituzten sistemak). Energia altuagoko erradiazioa beharko dute trantsizioa emateko.



-Auxokromoak

Kromoforoek batuta dauden taldeak dira (normalean elektroik pare askeekin), eta kromoforoen xurgapen bandaren intentsitate eta uhin luzera aldatzen dute. Auxokromoek ez dute erradiazioa xurgatzen. Beraz, kromoforo batek zein trantsizio jasango duen jakiteko inguruan dituen molekulak zeintzuk diren ezagutzea garrantzitsua izango da, xxurgapenean eragina

izango dutelako. Tipikoak dira hidroxilo taldeak, amino taldeak, sulfidrikoak eta eratorriak, eta halogenoak (atomo oso elektronegatiboak).

Adibidea:

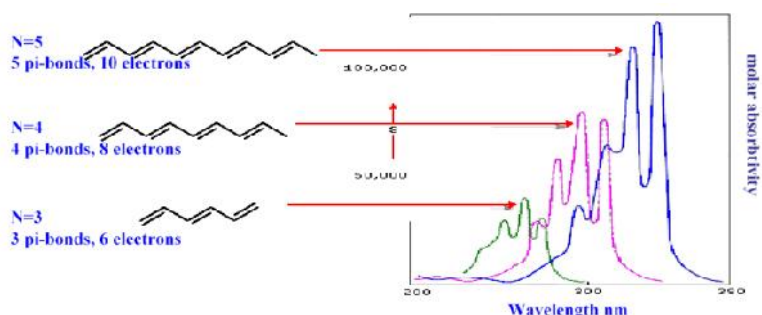
Irudian ikusten den bezala, molekulak argia xurgatuko du, baina inguruko atomoen arabera, aldatuko da xurgapenaren uhin luzera. X-ean protoi bat badago edo beste molekularen bat badago, xurgapenaren uhin luzera aldatzen da.

Woodward-Fieser Rules for Calculating the λ_{\max} of Conjugated Dienes and Polyenes	
Core Chromophore	Substituent and Influence
 Transoid Diene 215 nm	R- (Alkyl Group) +5 nm RO- (Alkoxy Group) ... +6 X- (Cl- or Br-) +10 RCO ₂ - (Acyl Group) 0 RS- (Sulfide Group) ... +30 R ₂ N- (Amino Group) ... +60
 Cyclohexadiene* 260 nm	Further π -Conjugation C=C (Double Bond) ... +30 C ₆ H ₅ (Phenyl Group) ... +60

X	λ_{\max}	(ϵ)	calc
H	235	19000	235
EtO	241	22000	240
MeS	268	22600	266
Br	238	23000	240

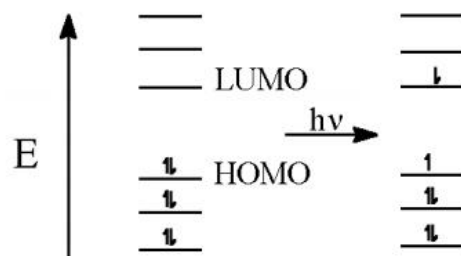
Trantsizio elektronikoetan eragiten duten faktoreak: konjugazioa

Konjugazioak uhin luzeran eragina du. Zenbat eta lotura konjokatu gehiago, orduan eta uhin luzera handiagoa beharko dugu ikusteko.

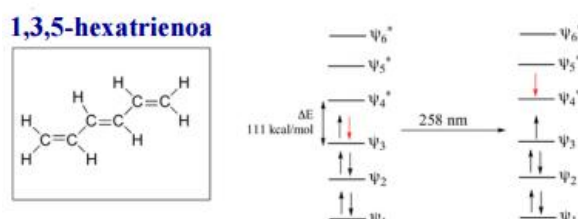
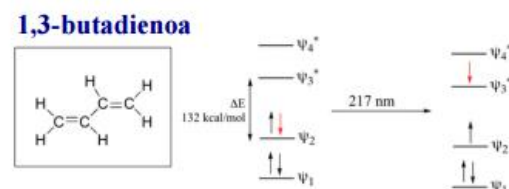
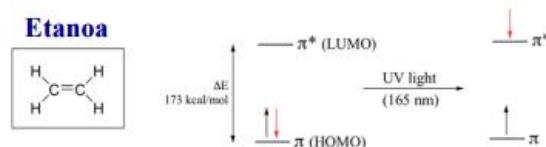


Eraztun kopurua handitzean ere efektu berdina ematen da. Zenbat eta eraztun gehiago, orduan eta uhin luzera handiagotan ikusiko dugu xurgapena.

Trantsizio elektronikoak, energia altueneko beteta dagoen orbital molekularretik (HOMO) bete gabe dagoen energia baxueneko orbital molekularrera (LUMO) ematen dira. HOMOTik LUMOrak ematen dira trantsizioak.

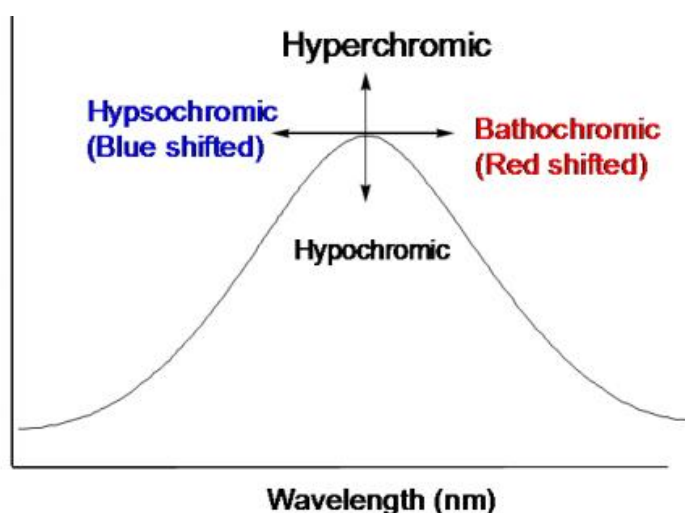


Sistema konjokatueta HOMO eta LUMO-ren artean energia tartea txikitzen da, eta beraz uhin luzera handiagoetara gerta daiteke trantsizio elektronikoa. Etanoaren kasuan π orbital molekular lotzailetik π ez lotzailera trantsizioa emango da. Aldiz, lotura konjokatuak sartzen hastean, HOMOTikLUMOrako tartea txikitu egiten da. Beraz, lotura konjokatuak eragina dute alboko lotura konjokatueta. Ondorioz, trantsizioa emateko (butadienoarena) energia gutxiago behar dugu, orbitalen energia mailak gertuago daudelako. Hiru lotura konjokaturekin, areagotu egiten da efektua. Trantsizioa ikusteko beharrezko erradiazioaren uhin luzera oraindik handiagoa izango da.



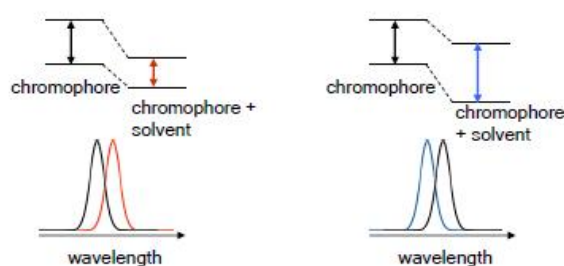
Espektro nomenklatura

Demagun molekula baten xurgapena neurtzen dugula uhin luzera desberdinetan eta irudiko espektro beltza ikusten dugula. Hainbat aldaketarekin, espektroan aldaketak ikus ditzakegu. Intentsitatea handitzen duen zerbait eginez gero, efektu hiperkromikoa ematen da. Intentsitatea jaistean, efektu hipokromikoa. Ordea, maximoa lortzeko uhin luzera handitzen bada, efektu batokromikoa da (gorrirantz). Uhin luzera txikiagotara jotzen badu, ordea, hipsokromikoa da (urdinerantz).



Disolbatzailearen polaritatearen efektua

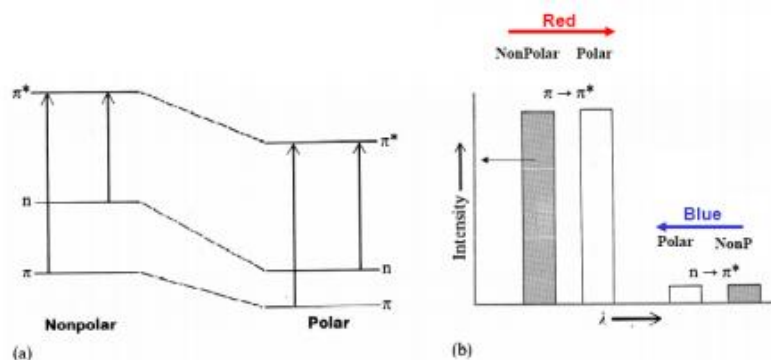
Disolbatzailearekin elkarrekintzak izango ditu molekulak, eta bi eragin izan ditzake: egonkortu edo desegonkortu. Egonkortzean energia mailen arteko aldea txikitzen da, energiari maila baxuago batera pasatuz; desegonkortzean, aldiz, aurkakoa ematen da. Egonkortzea eta desegonkortzea kromoforoaren, disolbatzailearen eta ikusten ari garen trantsizioaren arabera izango dira. Zenbait faktore izan behar dira kontuan disolbatzailearen eragina zein den ikusteko. Trantsizioak uhin luzera handiagoa behar badu, gorrirantzko aldaketa emango da; salto energetikoa handiagotzen badu, ordea, urdinerantz.



π orbital molekular antilotzaileak egonkorragoak dira disolbatzaile polarretan π orbital lotzaileak baino. π orbital lotzailetik antilotzailerako trantsizioa disolbatzaile polarrean jartzean, desplazamendu batokromikoa ematen da (gorrirantz, λ handiagoak). Ingurune polar batean H-zubiak osatzean, gehiago egonkortuko da n orbital molekularra π orbital antilotzailea baino. Beraz, n eta π antilotzailearen arteko trantsizioaren distantzia handituko da, desplazamendu hipsokromikoa emango delarik (urdinerantz, λ txikiagoak). N orbital

molekularren kasuan, orbital ez lotzaileak egonkortzean, desplazamendu hipokromikoa ere ematen da, hau da, intentsitatea txikitzen da.

Beraz, disolbatzaileak egoera kitzikatua egonkortzen badu (egoera kitzikatuaren energia txikitzen du), trantsizioaren energia desberdintasuna txikitzen da eta uhin luzera handitzen da (gorrirantz desplazamendua).



π orbital lotzailetik antilotzailera, zenbat eta disolbatzaile polarragoa izan, orduan eta uhin luzera maximo handiagoa dugu. N ez lotzailetik π antilotzailera aldiz, kontrako efektua emango da, hau da, zenbat eta disolbatzaile polarragoa izan, orduan eta uhin luzera maximo txikiagoa izango da.

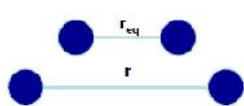
Solvent	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\times 10^{-3}$)	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\times 10^{-1}$)
Hexane	229.5	12.6	327	9.8
Ethanol	237.0	12.6	315	7.8
Water	244.5	10.0	305	6.0

4.2 TRANTSIZIO BIBRAZIONALAK

Espektroskopia bibrazionalean uhin infragorriak erabiltzen dira ($\lambda = 0.3 \text{ mm} - 0.8 \text{ mm} / \nu = 10^2 - 10^5 \text{ GHz}$). Sistemarik sinpleena hartzen badugu, molekula diatomiko bat, honek energia potentzial bat izango du, lana egiteko duen energia. Energia mota hau erabil dezake **energia zinetikoa** lortzeko.

Molekula kimikoak zurrinak ez direnez, molekula guztiek bibratzeko gaitasuna dute, baita oinarrizko egoeran kitzikapenik jaso gabe ere. Bibrazio bat espektroskopikoki aktiboa izateko atomoen arteko desplazamenduak momentu dipolarren magnitudea edo norantza aldatu beharko du. Izan ere, bi atomoen arteko distantzia handituz, momentu dipolarra ere handitu egiten da. Horrez gain, mugimendu bibrazionala mugimendu periodikoa izango da, mugimendu sinusoidala hain zuzen ere.

Bibratzen ari den molekula diatomiko batean, bi nukleoen arteko distantzia honakoa izango da:



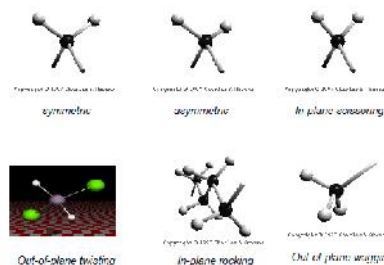
$$X = r - r_{eq}$$

r = loturaren luzera

r_{eq} = loturaren luzera oreka

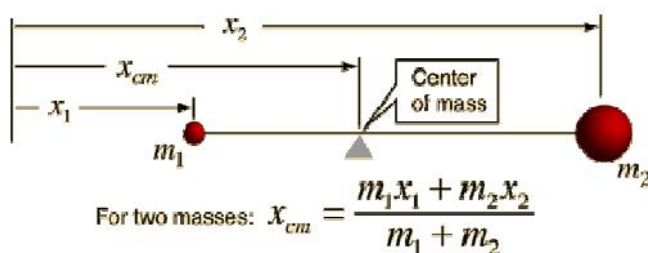
Atomo multzo batek bibrazio ezberdinak izan ditzake:

1. Luzapen-konpresio mugimenduak: simetriko nahiz asimetrikoak
2. Tolesketa edo tortsio mugimenduak: planoan edota planotik kanpo

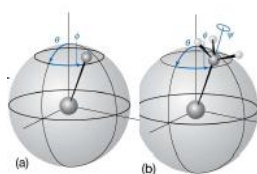
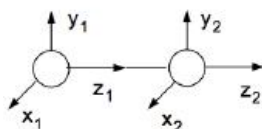


BIBRAZIO MODU NORMALA

Oinarritzko egoeran dagoen molekula bat kitzikatzean oszilazio harmonikoa eragiten bada **bibrazio normala** sortu dugula diogu. Egoera honetan nukleoak maiztasun berdinean mugitzen dira eta fasean daude, hau da, masa zentroa beti konstante mantentzen da.

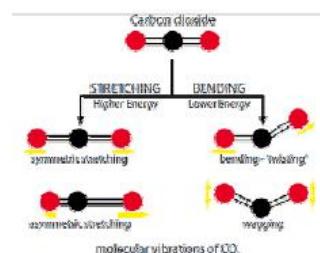
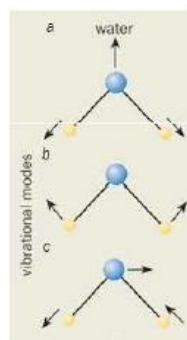


Atomo bat espazioan definitzeko molekularen askatasun-graduak definitu behar dira, hau da, atomo bat definitzeko erabiltzen diren koordinatu kopuru minimoa. N atomoen askatasun-graduak (translazioa, errotazioa eta bibrazioa) **$3N$** izango dira. Hauetatik 3 translazioak definitzeko erabiliko dira (x,y,z) ; errotazioa adierazteko beste 3 beharko dira (orokorrean angelu bidez) eta bibrationalak adierazteko sisteman gelditzen diren askatasun-graduak erabiliko dira: **$3N-6$** . Molekula linealarentzat, ordea, mugimendu errotazionalak adierazteko nahikoa dira 2 koordinatu eta beraz, bibrationalak definitzeko **$3N-5$** izango ditugu.



Adibidea:

- CO_2 molekula linealarentzat: $3N-5$
- H_2O molekula ez-linealarentzat: $3N-6$



Bi sistemek 3 atomo izan arren karbono dioxidoak 4 bibrazio modu normal izango ditu; aldiz, ur molekularako 3 bibrazio modu egongo dira.

Esan bezala, espektroskopia bibrazionala erradiazio infragorriaren (IR) xurgapenean dago oinarrituta, trantsizio bibrazionalak gertatzen baitira. Kasu honetan energia potentziala osziladore harmonikoaren antzekoa izango da.

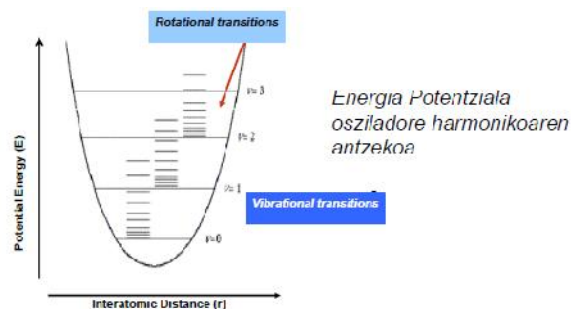
OSZILADORE HARMONIKOA

Hooke-ren legea aplikatzen da atomoen arteko distantzia eta mugimendua simulatzeko eta horrela sistema makroskopiko honekin hurbilketa egin daiteke.

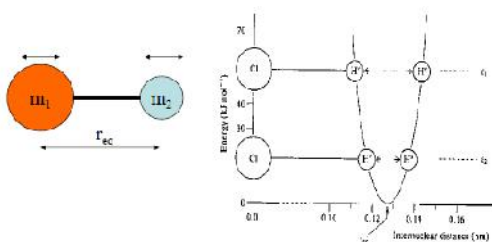
$$E_{\text{potentziala}} = \frac{1}{2} kx^2$$

X : distantzia

K: malgukiaren konstantea



Esaterako, HCl molekula izanik, Cl atomoa ardatzean kokatzen badugu H atomoa mugitu egin daitekeela ikus dezakegu.



MAILA ENERGETIKO BIBRAZIONALAK

Osziladore harmonikoaren hurbilketan, sisteman honako energia potentziala definitu dezakegu:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad X = R - R_e$$

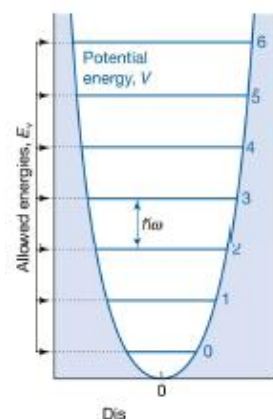
Onartutako energia mailak:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \tilde{\omega} \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Maiztasun angeluarra: $\omega = 2\pi\nu$

Energia kuantikoa 0 izanik ere, energia bibrazionala dago. Irudian ikusten denez, distantziaren luzapena eta uzkurdua simetrikoak dira. Horrez gain, maila batetik bestera dagoen energiak balio bera du beti: $\hbar\omega$

Hau dela eta, ez dago $E_p=0$ duen molekularik, molekula beti bibratzen ari da. Beraz, Heissenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa dela eta ezingo dugu inoiz guztiz kokatu partikularen posizioa eta zinetika.



Molekulen atomoen masak jakinik eta indar konstantea jakinik maiztasun angeluarra (ω) eta uhin zenbakia kalkula daitezke.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \omega \quad \tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$$

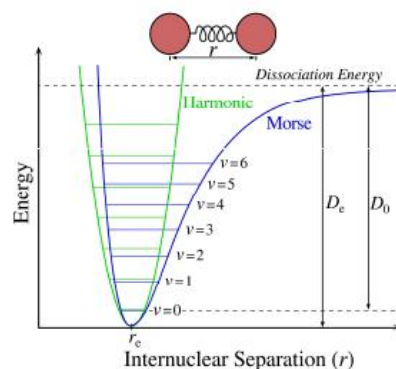
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Osziladore harmoniko baterako beti beteko den hautespen araua trantsizioetan zenbaki kuantikoen aldaketa 1 dela izango da ($\Delta v = \pm 1$). Hau da, ezinezkoa izango da bi maila bibrazional igo edo jaitea. Giro tenperaturan atomoak oinarritzko egoeran egongo dira, maila bibrazional baxuenean ($v=0$). Erradiazio infragorriaren xurgapenaren ondorioz trantsizio bat ematen bada, 1.maila bibrazionalean izango ditugu atomoak.

Hala ere, sistemaren arabera, askotan sistemak ezin dira ulertu osziladore harmoniko modura.

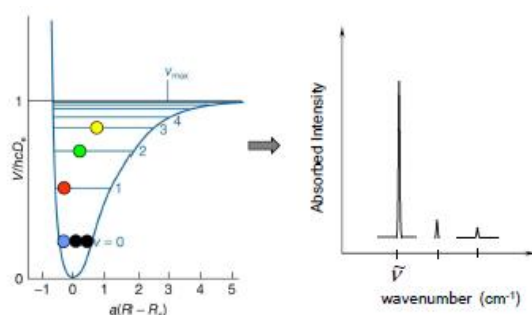
OSZILADORE EZ HARMONIKOA

Kasu hauetan lotura kimiko baten konpresioa eta tentsioa ez dira energetikoki baliokideak izaten. Diagraman berdez osziladore harmoniko baten trantsizioak ditugu, non maila energetiko batetik besterako distantzia konstante mantentzen den. Ez-harmonikoetan aldiz (urdinez) maila energetikoen arteko tartea txikituz doa eta gainera, ez du egitura simetrikoa luzatzean eta estutzean. Distantzia txikitzen (edo estutzean) energia potentziala askoz handiagoa da, bi nukleoak elkartzen ari direlako. Aurkako egoeran, nahikoa energia emanda atomoak disoziatzera iritsi daitezke.



Osziladore harmonikoa anplitude txikiko bibrazioei soilik aplikatu daiteke. Ez-harmonikoak edo energia potentzial internuklearra hobeto deskribatzen da **Morseren** modeloarekin. Azken honen arabera, maila energetikoak ez daude modu berean banatuta. Gainera, badago maila bibrazional maximo bat ($E_{v_{\max}}$) non bi atomoen arteko disoziazioa lortu dezakegun, beraz, maila bibrazionalaen kopurua mugatua da.

Hautespen arauei dagokionez, $\Delta v = \pm 1$ araua osziladore harmonikoetan soilik aplikatu daiteke. Osziladore ez harmoniko baten zenbaki kuantikoaren aldaketa, beraz, ez du zertan 1 izan behar, guztiak onartzen dira nahiz eta trantsizio guztiek probabilitate bera ez izan. Osziladore ez harmoniko bat kitzikatzean trantsizio ezberdinak ikus ditzakegu. Trantsizio bakoitzak piko ezberdinak emango ditu: zenbat eta probableago izan trantsizioa, pikoaren intentsitatea orduan eta altuagoa izango da.



APLIKAZIOAK

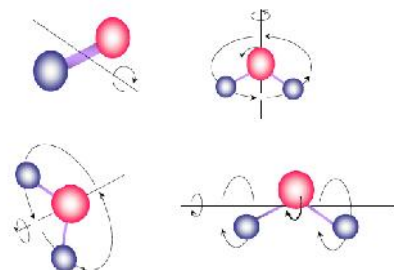
- Loturaren luzeraren determinazioa
- Loturaren indar konstantearen determinazioa
- Loturaren disoziazio energiaren determinazioa
- Analisi kimiko kuantitatibo eta kualitatiboa

4.3 TRANTSIZIO ERROTAZIONALAK

Trantsizio errotazionalak soilik gasetan ikus daitezke solidoetan mugimenduak oztopatuta baitaude. Errotazio mugimendu bati dagokion errotazio energia, energia zinetikoa da eta errotazio energia hori kuantifikatuta dago. Errotazio mailen arteko trantsizioei espektro errotazional deritze. Errotatzeko behar den energia baxua da horregatik mailen arteko distantziak txikiak izaten dira. Molekula batek beste batzuekin topo eginez gero (talkak eragiten baditugu) bere errotazio maila aldatzen da. Beraz, espektroa neurtzeko beharrezkoa da presio baxuetan jardutea ($< 10^{-4}$), molekula kopurua jaitsiz, talkak ekidin eta errotazio-espektro on bat lortzeko.

Errotazio mota ezberdinak daude. 3 atomo dituen molekula batek 3 ardatzen inguruan errotatu dezake. Sistemaren errotatzeko modua ezagutzeko inertzia momentua definitzea garrantzitsua izango da.

Errotazio mailen arteko distantzia oso txikiaenez, erabili beharreko erradiazio elektromagnetikoaren energia ere oso txikia da, eta beraz, uhin-luzera handikoak (mikrouhinak: $\lambda = 30\text{cm}-0,3\text{mm}$). Oso erabilia da astronomian izarrarteko hodeien konposaketak aztertzeko. Esan bezala, molekulen arteko talkak ekiditeko presio baxuan egiten da lan, eta laginak gas egoeran egon behar direnez, nahiko tenperatura altuak erabiltzen dira (800K). Erresoluzio altua duenez, isotopoak bereizteko gaitasuna du.



APLIKAZIOAK

- Parametro geometrikoen determinazioa: lotura angelua eta luzera aztertzeko
- Barne errotazioen ikerketa: isomero errotazionalen kopurua eta energia desberdintasuna ematen du
- Molekularen propietate elektrikoei buruzko informazioa: momentu dipolar eta kuadrupolarra
- Gasen nahasketei buruzko informazio kualitatibo eta kuantitatiboa

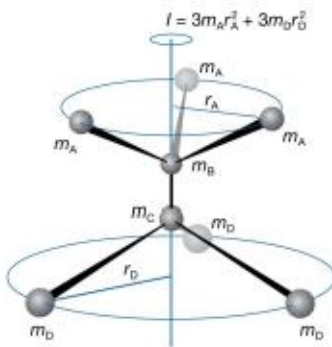
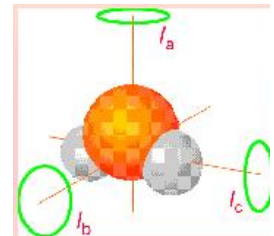
Momentu dipolarra duen atomo bat eremu elektriko batean jartzean eremu horrek eragin egingo dio, molekulak bulkada bat jasoko duelako eremu horretan orientatu dadin. Honek errotazio mugimendu bat sortuko du. Erradiazio elektromagnetikoa maiztasun egokiarekin errotazio mugimenduen aldaketa bat lortuko dugu, baina soilik sistemak momentu dipolarra badu.

Inertzia momentua (I) sistemak aldaketari dion erresistentzia izango da, dagoen moduan jarraitzeko joera eta sistemaren masaren banaketaren menpekoa da. Ardatz bakoitzean inertzia momentu bat izango dugu eta beraz, mugimendua deskribatzeko zein ardatz kontuan hartuko dugun azaldu beharko da. Hau da, inertzia momentua errotazio-ardatz batekiko adierazten da.

$$I = mr^2$$

Orokorrean molekula batek 3 inertzia momentu desberdin eduki ditzake, 3 ardatz perpendikularrekiko.

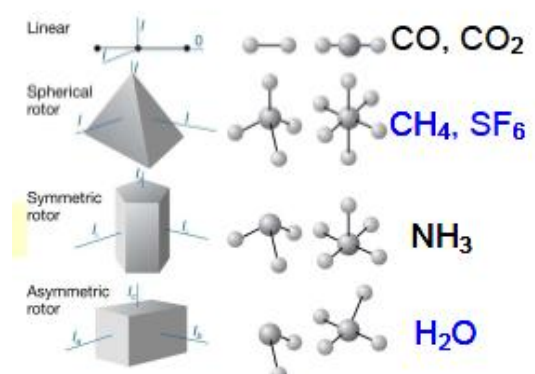
Molekula baten inertzia momentua ezagututa bere errotazioa zehazki deskribatu daiteke. Sistemaren inertzia momentua partikula guztien inertzia momentuaren batura izango da. Atomo ezberdinen inertzia momentuaren batura honakoa da:



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

Geometriaren arabera errotazio inertzia ezberdinak lortu daitezke. Sinpleenak ERROTORE ZURRUNAK izango dira:

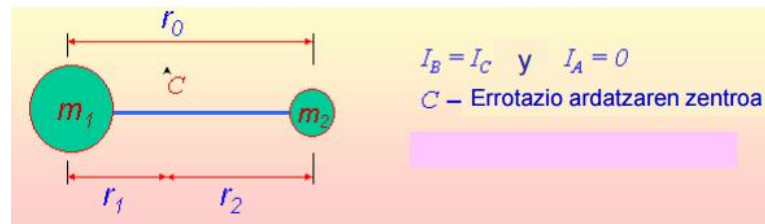
- Errotore linealak: $I_a = I_b, I_c = 0 \rightarrow I_c = 0$ da atomoetatik barrena doan ardatza delako, atomoak ardatzean bertan kokatuta daudelako.
- Errotore esferikoak: $I_a = I_b = I_c \rightarrow$ edozein ardatzetan inertzia momentua bera da.
- Errotore simetrikoak: $I_a = I_b \neq I_c$
- Errotore asimetrikoak: $I_a \neq I_b \neq I_c$



Sistemaren geometriak garrantzia izango du inertzia momentua definitzerako orduan. Errotore lineal eta esferikoetan inertzia momentu bat definitzearekin nahikoa izango da mugimendua deskribatzeko.

ERROTORE LINEAL ZURRUNA

Inertia momentua kalkulatzeko aukeratuko dugun ardatza masa zentrotik pasatzen den ardatza izango da. Horrela, inertia momentu bat 0 izango da, eta beste bien balioa berdina izango da.



Hemendik abiatuta, masak eta distantziak erabiliz ondoko hiru erlazioak lor ditzakegu, eta ekuazio hauek ordezkatzuz, inertia momentuaren formula lor daiteke, hau izango delarik guk erabiliko duguna.

$$\begin{aligned} m_1 r_1 &= m_2 r_2 & (1) \\ r_1 + r_2 &= r_0 & (2) \\ I &= m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 & (3) \end{aligned} \Rightarrow I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_0^2 = \mu \cdot r_0^2$$

μ – masa efektiboa edo erreduzitua
 Unitateak $I = \text{kg} \cdot \text{m}^2$

Energia errotazional mailak

Errotore linealen kasuan, inertia momentu bat soilik definitu behar dugu, eta errotore zurrun baten energia errotazionala (E_J) kuantizatuta dago:

$$E_J = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \cdot I}$$

Formulari erreparatzen badiogu, ikus dezakegu energia errotazional hau erlazionatuta dagoela zenbaki kuantiko errotazionalekin (J), zenbait konstanterekin eta baita inertia momentuarekin ere.

Energia errotazionala cm^{-1} -tan adierazten da.

Energia errotazionala uhin zenbakiaren baitan ere adieraz daiteke. Trantsizio horiek emateko behar den energia kalkulatzuz, erradiazioaren uhin zenbakia zein den ondorioztatu dezakegu. Trantsizio bat emateko beharrezkoa den erradiazioaren uhin zenbakia, konstante errotazionalaren eta errotazio zenbaki kuantikoaren araberakoa izango da.

$$E_J = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \cdot I} \quad E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} \equiv \varepsilon = \frac{E}{h \cdot c}$$

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h^2 J(J+1)}{4\pi^2 \cdot 2I \cdot hc} = \frac{h}{8\pi^2 I \cdot c} J(J+1)$$

B - Konstante errotazionala cm^{-1}

$$\varepsilon_J = B \cdot J(J+1) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I \cdot c} \quad \text{Note: units for } c!$$

Inertia momentua kontuan hartzen duen konstantea, konstante errotazionala da. B konstante hau espektroskopikoki lor dezakegu, trantsizioa emateko erabiltzen den uhin zenbakia zein den ikus dezakegulako.

Ekuazio berdinak erabiltzen dira errore esferikoentzat, baina simetriko zein asimetrikoentzako ekuazioak konplikatuagoak dira.

Energia mailak irudian ikusten den bezala daude antolatuta. Bertan, trantsizioen arteko energia desberdintasuna adierazten da.

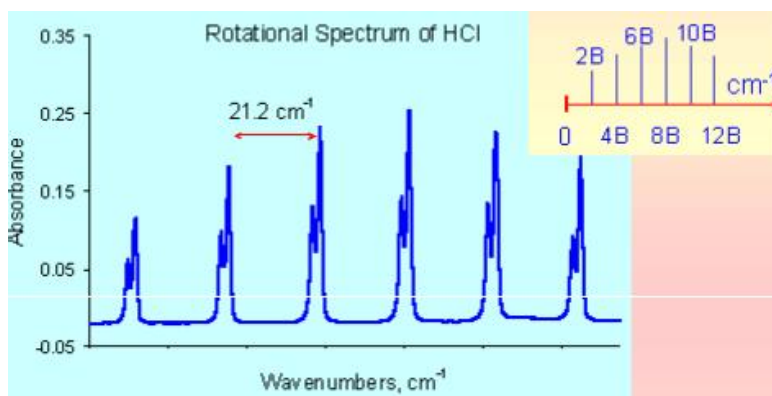
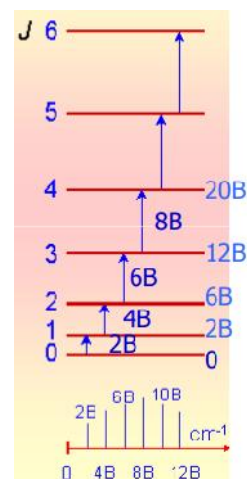
Guk espektro bat eginez gero, trantsizioa ematen den bakoitzean jauzi bat ikusten da, energia mailen arteko distantziaren berdina dena. Trantsizio batetik besterako distantzia konstante mantentzen da. Trantsizio batetik bestera, uhin zenbakia konstante mantentzen da.

Adibidez, HCl-ren espektroa aztertuko dugu jarraian.

Uhin zenbaki desberdineko erradiazioa igorri eta absorbantzia neurtzen da. Xurgapenak erradiazio mailen arteko trantsizioarekin datoz emanda. Piko bakoitza uhin zenbaki bateko argiari dagokio, eta trantsizio hauetan trantsizioen arteko distantzia konstante mantentzen dela ikusten dugu.

Trantsizio bakoitza $2B$ dela dakigunez, $B=10,6$ izango da. Hemendik inertia momentua kalkulatu daiteke, eta horrek atomoen arteko distantzia zein den jakiteko aukera ematen digu, atomo horien masa baldin badakigu.

Beraz, espektro errotazionala eginez eta uhin luzeren arteko distantzia ikusirik, atomoen arteko loturaren distantzia jakin dezakegu.



Hautespen arauak

Molekulak momentu dipolar iraunkorra izan behar du erradiazio elektromagnetikoak trantsizio errotazionalak eragiteko, bestela eremu elektrikoak ez baitu eraginik izango. Soilik molekula polarretan balio du espektroskopia honek beraz. Ondorioz, molekula diatomiko homonuklearrek eta heteronuklear simetrikoek ez dute trantsizio errotazionalik jasaten.

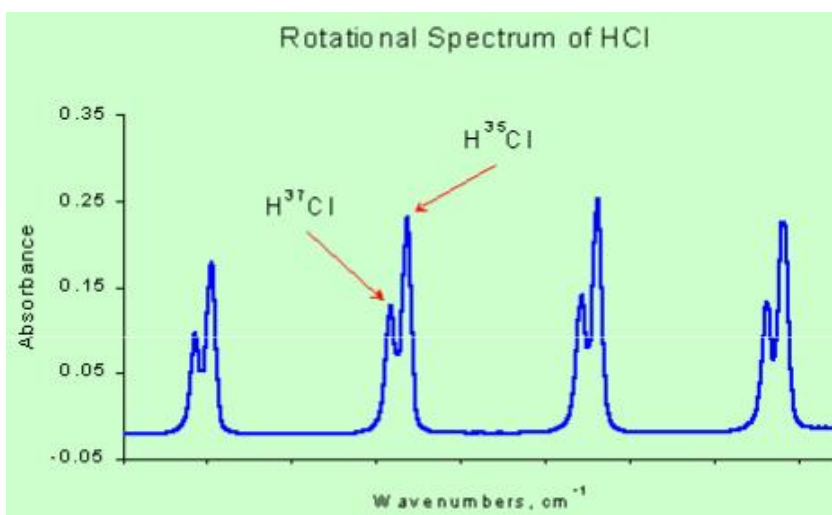
Espektro errotazional baten intentsitatea molekularen momentu dipolarrarekin handitzen da. Eman daitezkeen trantsizioak soilik $\Delta J = \pm 1$ aldaketak dira.

Adibidez, CO_2 molekulak ez du momentu dipolar netorik, eta beraz eremu elektriko batean ez du erantzunik emango. Hori dela eta ez dugu xurgapenik ikusiko.

Espektroskopia errotazionalaren bitartez batez ere atomoen arteko distantzia eta masa atomikoa lor ditzakegu.

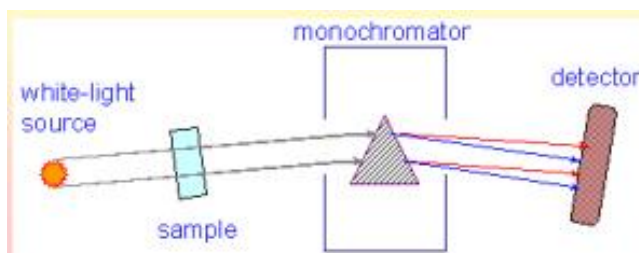
Espektro honek erresoluzio oso altua duela esaten da, nahaste batean isotopo desberdinak baditugu, hauek desberdintzeko aukera dagoelako. Xurgapen bakoitza isotopo desberdin bati dagokio. Gainera, isotopo bakoitzak zein aberastasun duen jakin dezakegu.

Isotopoen masa desberdina izanik, inertzia momentu desberdinak dituzte. Beraz, konstanteari eragiten dio, eta ondorioz uhin luzera xurgapenei ere eragiten die. B balioa desberdina bada, trantsizioen tartea ere (2B balioak) desberdinak izango dira.



Espektroaren ezaugarriak

Demagun argi iturri bat dugula. Honek erradiazio espektro jarrai bat igortzen du, eta erradiazioa gure laginera iristean guk laginaren espektroa azter dezakegu, laginetik iritsi diren erradiazioak banatuz. Erradiazioa monokromadoretik pasatzean, honek energiaren arabera banatuko ditu erradiazioak, eta detektore baten bidez aztertuko ditugu laginetik iritsi diren erradiazioak. Detektagailuak argiaren intentsitatea neurtuko du maiztasunen funtzioan. Erradiazioak maiztasunaren arabera bereiziko ditu, eta pikoak emango dizkigu. Erradiazio mota bakoitzetik nolako intentsitatea iritsi zaigun ikusiko dugu.

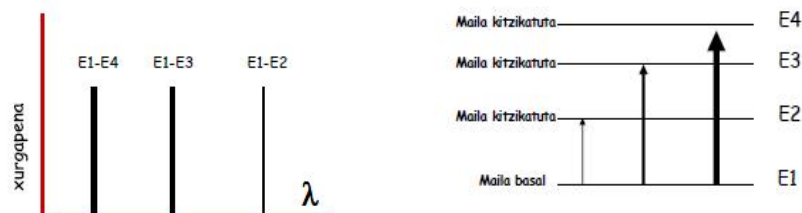


Trantsizio bat ematen denean, energia maila hori zuen erradiazio bat xurgatu duelako ematen da trantsizioa. Uhin luzera horretako erradiazioa xurgatu dela ikusiko genuke.

Espektroan ez dugu marra bat ikusten, banda bat baizik.

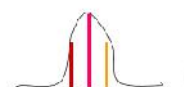
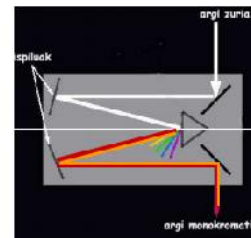
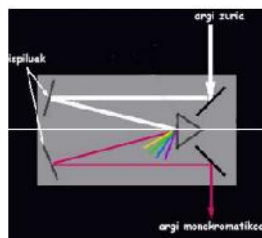
Bandaren kokalekua

Trantsizio horretan ematen diren energia mailen arteko fotoiaren uhin-luzerari bandaren kokalekua dagokio trantsizio. Trantsizio bakoitzari erradiazio bat dagokio, eta energia jauziaren arabera da.



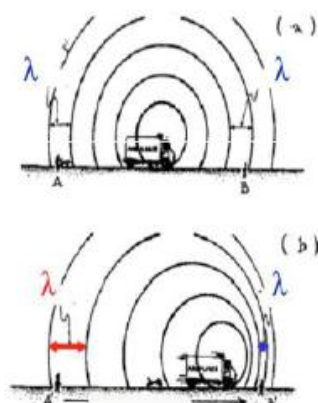
Espektro bandaren zabalera

- Zabalera naturala:
 - o Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa denbora eta energiarentzako: energia jaso eta gero egoera kitzikatuan partikulak pasatzen duen denbora eta energiaren artean ziurgabetasun erlazio bat dago. Zenbat eta txikiagoa izan kitzikatutako egoeran pasatutako denbora, orduan eta tarte zabalagoa izango dugu trantsizioen energia maila posibleen artean. Denbora zenbat eta gehiago zehaztu, ziurgabetasun handiagoa izango dugu energia mailan, ezin izango baitugu hainbeste zehaztu zein den energia maila hori. Ziurgabetasun bat badago sistema batek egoera kitzikatuan pasatzen duen denboran, orduan sistemak energia zehatz bat eduki beharrean, edukiko duena energia tarte bat izango da. Ondorioz, banda zabalago bat izango dugu, ezin ditugulako guztiz zehaztu energia maila eta kitzikatuta pasatzen duen denbora.
- Banden zabaltzea (Ez naturalak):
 - o Instrumentalak: Demagun gure laginetik datorren argia monokromadore batekin bereizi nahi dugula. Monokromadoreak ez dira perfektuak, eta teoriarik uhin luzera bakarreko argia pasatzen utzi beharko balu ere, errealitatean monokromadoreek errore txiki bat izan dezakete, eta soilik argi arrosa izan beharrean, laranja eta horia ere pasa daitezke. Zabaltze hau aparatuari dagokio beraz. Zenbat eta errore txikiagoa, espektro zehatzagoa.



- Talkak: erlazio bat dago kitzikaturik dagoen denbora eta energiaren artean. Talken ondorioz egoera kitzikatuan partikula batek pasatzen duen denbora murriztu egiten da. Zenbat eta talka gehiago, orduan eta denbora gutxiago pasatzen du partikulak egoera kitzikatuan, egoera kitzikatuko molekula azkarrago pasatuko baita oinarritzko egoerara. Ondorioz, talkak handitzeak energia maila kitzikatuaren indeterminazioa zabaltzea eragiten du. Zenbat eta talka gehiago, orduan eta banda zabalagoa izango dugu. Gehien bat energia baxuko trantsizioetan ikusten da hau. Talken eragin hau bereziki nabaritzen da trantsizio errotazional eta bibrazionaletan. Normalean banden zabaltzea ekiditeko tenperatura jaisten da.

- Doppler efektua: erradiazioa igortzen duen iturria mugimenduan dagoenean guregana iristen den erradiazioaren maiztasuna aldatu egiten da. Igorlea mugitzen ez denean, uhin luzera ez da aldatzen. Aldiz, igorlea mugitzen badago, uhin luzera txikiagotzen da hartzaileari hurbiltzen zaionean eta aldiz, handitu hartzailetik urruntzean. Kasu hauetan, beraz, igortzen diren partikulak ezberdinak izango dira. Energia maila bat jaso beharrean energia sorta bat jasoko da. Efektua gutxitzeko tenperatura jaitea komeni da.



- Maila energetikoen poblazioa:

$$\frac{n_{E_i}}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

n_{E_i} : maila energetikoen poblazioa E_i

N : partikuluen zenbakia

k : Boltzmann-en konstantea = $1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

T : Tenperatura (kelvin)

banatzen dira BOLTZMANN-en banaketaren arabera. Partikula batzuk maila batean badaude eta besteak beste batean, energia gehiago duten trantsizioan izango dira intentsitate handiena dutenak.

Bi maila ezberdinetako partikula distribuzioa konparatzeko maila bakoitzaren maila energetikoa zein den jakin beharko da eta baita bakoitzean dauden partikula kopurua zein den. Dakigunez, energia gutxiko mailak beteago egongo dira. Banaketa energia desberdintasunaren eta tenperaturaren arabera izango da. Tenperatura baxuetan partikula gehienak oinarritzko maila edo energia maila baxuena duen mailan egongo dira. Tenperatura igotzean, pixkanaka energia maila altuagoko mailak betetzen doaz, tenperatura altuetan distribuzioa aldatuz. Tenperatuak, beraz, trantsizioak eta haien intentsitateak aldatuko ditu.

$$\frac{n_{E_i}}{n_{E_j}} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{e^{-\frac{E_j}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

