



1



2



Univerzita Palackého
v Olomouci

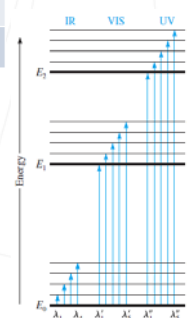
Interakce infračerveného záření s molekulami

- Infračervená oblast EMZ:

Oblast spektra	Vlnočet (cm ⁻¹)	λ (μm)
NIR – blízká infračervená	12800-4000	0,78-2,5
MIR – střední infračervená	4000-400	2,5-25
FIR – daleká infračervená	400-5	25-2000

- IR záření nemá dostatečnou E, aby při interakci s molekulou změnilo její elektronový stav; mění pouze její vibrační nebo rotační stavy.
- Při absorpci IR záření molekulami dochází ke zvýšení jejich E_V (v plynné fázi i E_R).

$$E = E_E + E_V + E_R$$



3



Univerzita Palackého
v Olomouci

Interakce infračerveného záření s molekulami

- Vibrační stavy: vazby v molekule lze přirovnat k pružině s atomy na koncích. Pružina i chemická vazba se mohou do určité míry smršťovat, natahovat a ohýbat. Rozdíl mezi modelem pružiny a vazby je v tom, že vibrační hladiny molekuly mohou nabývat jen diskrétních energetických hladin.
- Rotační stavy: vyvolány rotací molekuly v prostoru okolo těžiště.
 - Rotační hladiny se nacházejí mezi jednotlivými vibračními hladinami, E rozdíl mezi rotačními stavy je o řád menší než mezi vibračními.
 - Rotaci molekul lze v praxi pozorovat pouze u plynů.



4

4

Univerzita Palackého v Olomouci

Fyzikální popis vibrací – oscilátor

– Diagram E_{pot} :

- 1- harmonický oscilátor
- 2 - anharmonický oscilátor

v - vibrační hladiny;
vibrační kvantová čísla

– Anharmonický oscilátor nemá konstantní vzdálenosti mezi vibračními hladinami.

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

v - frekvence záření při vibraci

Potential energy E

Interatomic distance r

Dissociation energy

Energy level/
vibrational
quantum number

$v = 6$
 $v = 5$
 $v = 4$
 $v = 3$
 $v = 2$
 $v = 1$
 $v = 0$

5

5

Univerzita Palackého v Olomouci

Typy molekulových vibrací

(a) Stretching vibrations

Symmetric

Asymmetric

Valenční vibrace – mění se délka vazby

- symetrická a antisymetrická

In-plane rocking

In-plane scissoring

Deformační vibrace – mění se úhel vazby

- rovinné: kývavá (rocking) a nůžková (scissoring)

Out-of-plane wagging

Out-of-plane twisting

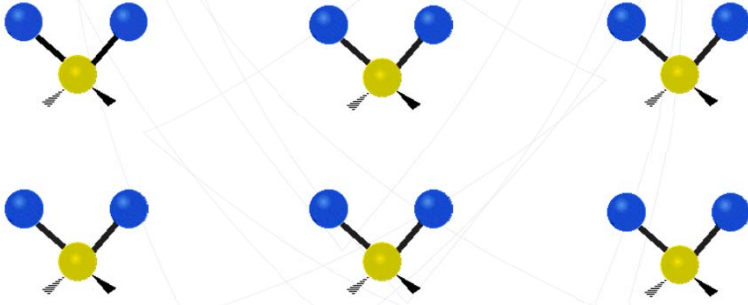
- mimorovinné: vějířová (wagging) a krouživá (twisting)

6

6

Univerzita Palackého
v Olomouci

Molekulové vibrace – CH₂



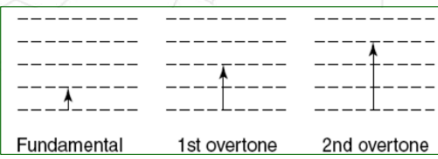
Valenční vibrace (ν): stretching – symetrická a asymetrická
 Deformační rovinné (δ): rocking – kyvadlová; scissoring – nůžková
 Deformační mimorovinné (γ): wagging – vějířová; twisting – kroutivá

7

Univerzita Palackého
v Olomouci

Molekulové vibrace

- Každá nelineární N -atomová molekula vykazuje $3N-6$ vibračních stupňů volnosti, tj. chová se jako $3N-6$ oscilátorů. Lineární N -atomová molekula: $3N-5$ vibračních stupňů volnosti.
- Jde o pohyby v molekule, při kterých se mění délky vazeb a úhly mezi vazbami, neměnná je poloha těžiště.
- Harmonický oscilátor: dovolené přechody s $\Delta v = 1$. Vzhledem k anharmonicitě se ve spektrech objevují i jiné přechody.
- **Typy přechodů** (změna vibračního kvantového čísla):
 - fundamentální ($0 \rightarrow 1$)
 - horký ($1 \rightarrow 2$)
 - svrchní tón (overtone) $\Delta v > 1$
 - kombinační – více pásů současně




Fundamental 1st overtone 2nd overtone

8

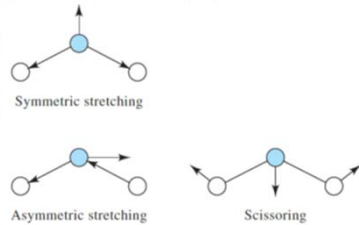
Univerzita Palackého
v Olomouci

Molekulové vibrace

- Příklad: lineární molekula CO_2
 - počet vibračních módů: $3 \times 3 - 5 = 4$
 - 2 valenční + 2 deformační vibrační módy (symetrická valenční bude v IR neaktivní, nedochází ke změně dipólového momentu)



- Příklad: nelineární molekula SO_2
 - počet vibračních módů: $3 \times 3 - 6 = 3$
 - 1 valenční + 2 deformační



- Příklad: CHCl_3 (počet módů 9)

9

Univerzita Palackého
v Olomouci

Molekulové vibrace

- Počet pásů ve vibračním spektru není v jednoduchém vztahu k vibračním stupňům volnosti, protože o aktivitě přechodů a jejich intenzitě rozhoduje i symetrie molekuly.
- Analýza vibračních spekter se provádí s využitím teorie bodových grup, která umožňuje rozhodnout, který vibrační mód bude aktivní v IR a který v Ramanově spektrometrii.
- **VÝBĚROVÉ PRAVIDLO:** ke změně vibračního stavu molekuly dojde při absorpci záření pouze, pokud se současně změní její dipólový moment.
 - V IR neaktivní: O_2 , N_2 , O_3 , S, uhlík (diamant), ...
 - V IR aktivní: HCl, H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_{xy} , anorganické soli, - NO_2 , -OH, karbonyl a karboxyl deriváty, ...

10

10



Univerzita Palackého
v Olomouci

Instrumentace

- Konstrukce spektrometrů:

- disperzní (mřížkové) spektrometry – dnes již nepoužívané,



- FTIR (Fourier transform infra red) – konstrukce s Michelsonovým interferometrem (od 70. let 20. stol.),
- nedisperzní spektrometry s filtry – jednoduchá často jednoúčelová zařízení obvykle pro kvantitativní analýzu.

- Zdroje a detektory IR záření – viz přednáška IM02.

- „Optika“ z propustných materiálů:

- MIR oblast: NaCl, KBr, CsI, CaF₂, ZnSe, ...
- FIR oblast: polyetylen
- NIR oblast: křemen

11

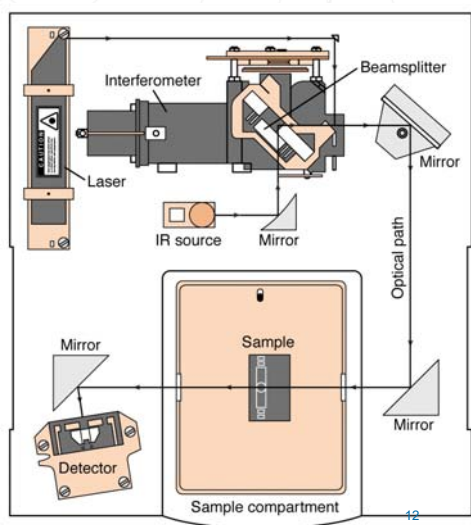
11



Univerzita Palackého
v Olomouci

FT-IR spektrometr

- Jednopaprsková konstrukce!
- Zdroj: globar, Nernstova tyčinka.
- Michelsonův interferometr s děličem svazku z KBr (pro MIR).
- Detektor: DTGS.
- Laser pro přesnou kontrolu pohybu zrcadla v interferometru.



12

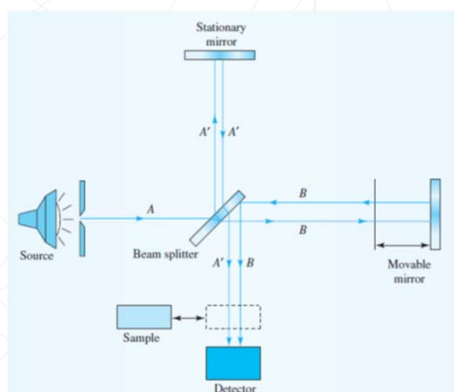
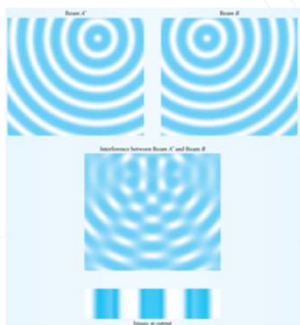
12



Univerzita Palackého
v Olomouci

Michelsonův interferometr

- Možnost proplachu N_2 nebo evakuace spektrometru – snížení pozadí.
- Z jednopaprskového uspořádání vyplývá nutnost proměřit nejprve pozadí a v dalším kroku vzorek.



Princip vzniku interferenčního obrazce mezi svazky A'a B. Dole signál na detektoru. 13

13



Univerzita Palackého
v Olomouci

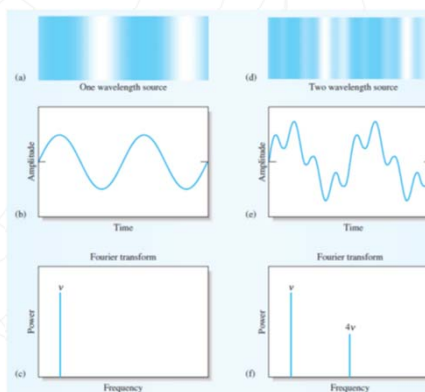
Fourierova transformace

- Výsledkem měření na FTIR spektrometru je interferogram (obr. b, e), který se na spektrum převede použitím tzv. rychlé Fourierovy transformace (FFT – fast Fourier transform).

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) \exp(-i \cdot 2\pi\nu t) dt$$

- Výsledkem je spektrum, kde na ose y je absorpance nebo transmitance.

a, b, c – interferenční obrazec, interferogram a spektrum (po FFT) monochromatického záření (s frekvencí ν)
d, e, f – interferenční obrazec, interferogram a spektrum (po FFT) pro frekvence ν a 4ν



14

14



Univerzita Palackého
v Olomouci

Vlastnosti a výhody FTIR

- Možnost měřit kapalně, pevně i plynné vzorky a použít kromě transmisní i reflexní techniku měření.
- Rozlišení a poměr signál/šum (noise):
 - jednoduché FTIR $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$, poměr S/N 8000
 - výzkumné FTIR $< 0,1 \text{ cm}^{-1}$, poměr S/N 50000
- Rychlé měření (jednotky s) ve srovnání s disperzními spektrometry (2-4 minuty).
- Fellgetova výhoda – vyšší odstup signálu od šumu u interferometru než u disperzního spektrometru.
- Jacquintova výhoda – větší propustnost záření pro FTIR (10-200 \times).
- Výhoda Connesové – laser kontroluje pohyb zrcadla, není nutná kalibrace vlnočtů jako u disperzních spektrometrů.
- Mechanická jednoduchost.

15

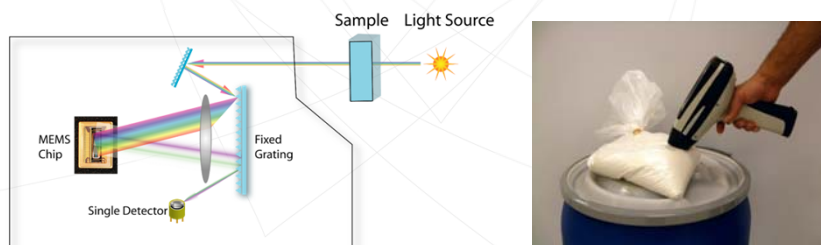
15



Univerzita Palackého
v Olomouci

Přenosné spektrometry

- Rychle se vyvíjející oblast pro kvalitativní i kvantitativní analýzu v terénu:
 - Bezdisperzní spektrometry (jen s filtry) pro analýzu plynů, dokáží rozlišit až 100 plynů, jejichž spektra mají v paměti.
 - Přenosné spektrometry založené na „chipové“ technologii.



16

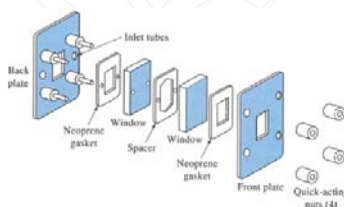
16



Univerzita Palackého
v Olomouci

Měření spektra – transmisní techniky

- **Plynné vzorky:** skleněná kyveta s délkou nejméně 10 cm a okénky z alkalického halogenidu.
- **Kapalné vzorky:** kyvety s tloušťkou asi 0,1 mm z NaCl. Rozpouštědla: CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 ; voda nevhodná.
- **Pevné vzorky:**
 - nujolová technika – suspenze vzorku s parafinovým olejem,
 - KBr technika – vylisování tablety z KBr s cca 1 % vzorku.



17



Univerzita Palackého
v Olomouci

Měření spektra – reflexní techniky

- **Technika DRIFTS:** difuzní reflexe; vhodné pro práškové vzorky. O kvalitě spektra rozhoduje velikost částic ($< 10 \mu\text{m}$), homogenita a hustota pýchování.
- **Technika ATR** (zeslabený úplný odraz): umožňuje měření kapalných a pevných vzorků bez přípravy. Vzorek se umístí do optického kontaktu s ATR hranolem a záření z něj penetruje do malé hloubky vzorku. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena.



Materiál ATR hranolu	Index lomu	Penetrační hloubka (μm)
ZnSe	2,4	2,01
Si	3,4	0,85
diamant	2,4	2,01
AMTIR	2,5	1,70

18

18



Univerzita Palackého
v Olomouci

Měření spektra – mikroskopie MIR

- Jedná se o techniku chemické identifikace látek v mikroměřítku. IR záření ze spektrometru je fokusováno na vzorek, který je umístěn na polohovacím stolku.
- Spektra lze snímat z různých míst vzorku.
- Dosahované podélné rozlišení: $5 \mu\text{m}$ (pro 2000 cm^{-1}).



19

19



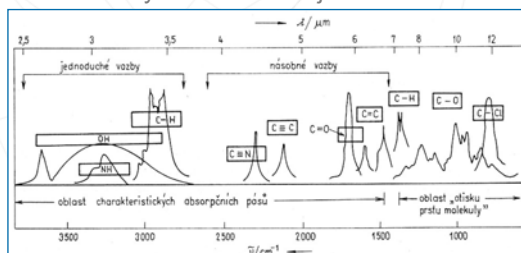
Univerzita Palackého
v Olomouci

Infračervené spektrum (MIR)

- V IR spektrech sledujeme závislost T nebo A na vlnočtu absorbovaného záření. Spektrum je pásové a pásy odpovídají různým typům vibračních přechodů.
- IR spektrum se dělí na 2 oblasti:

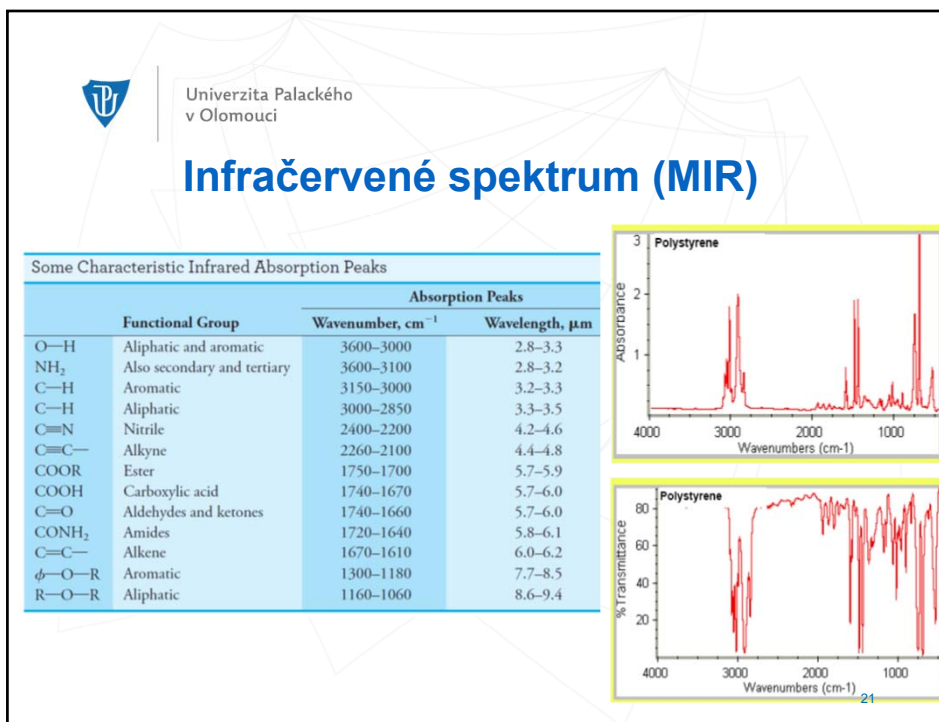
Oblast charakteristických (skupinových) vibrací: $4000\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$. Oblast se využívá pro identifikaci funkčních skupin v molekule.

Oblast otisku palce: $1000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Zde se nachází deformační vibrace ovlivněné strukturou molekuly a umožňují identifikovat konkrétní organickou látku.

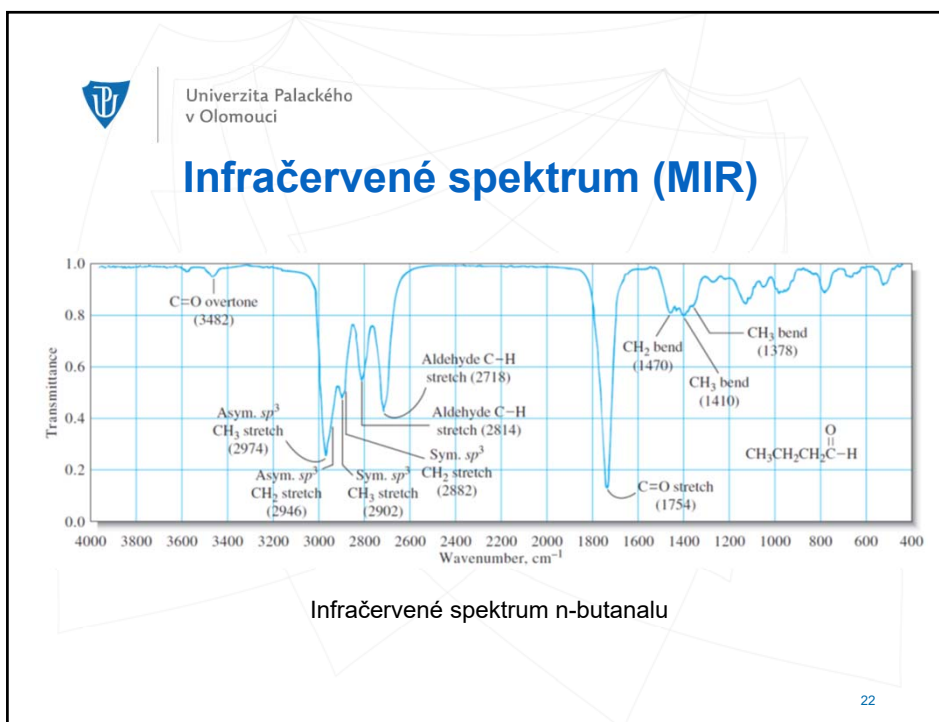


20

20



21



22




Univerzita Palackého
v Olomouci

Analytické využití – MIR

- MIR absorpční spektrometrie je jednou z nejdůležitějších, rychlých a relativně levných metod strukturní analýzy organických i anorganických látek ve všech skupenstvích.
- **Kvalitativní analýza:**
 - Identifikace charakteristických funkčních skupin (bez ohledu na zbytek molekuly) a jednotlivých látek (část otisku palce) – porovnání s knihovnamí spekter.
 - Strukturní analýza – informace o symetrii, konformaci, konfiguraci, vodíkových vazbách apod.
- **Kvantitativní analýza:**
 - menší uplatnění, nutno precizně zjistit tloušťku absorpční vrstvy.
 - využívá se Lambertova-Beerova zákona a vícerozměrných statistických metod pro kalibraci.

23

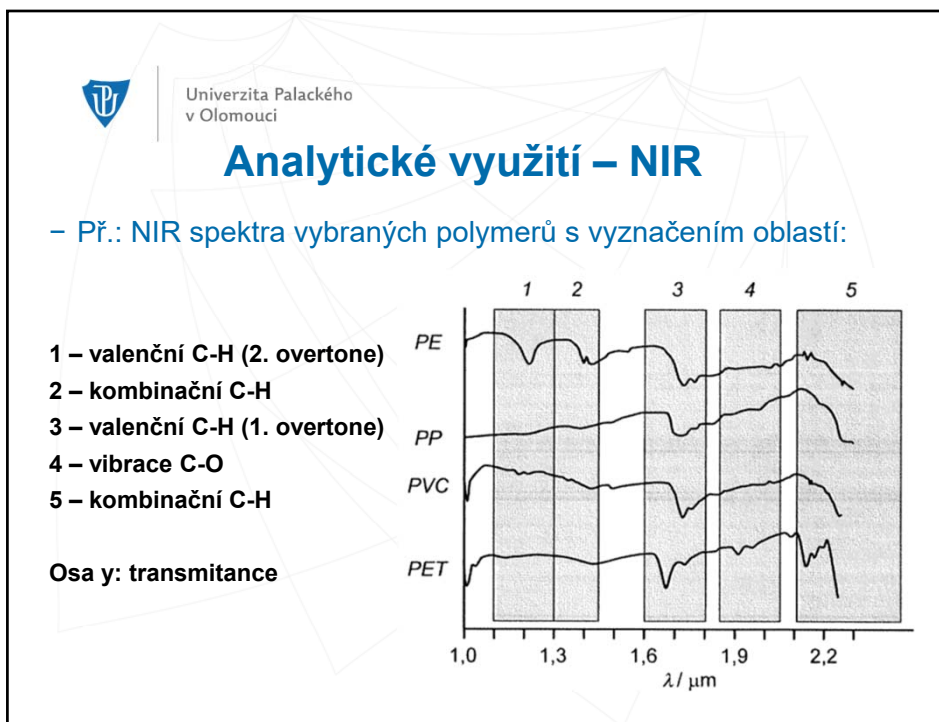


Univerzita Palackého
v Olomouci

Analytické využití – NIR

- NIR absorpční spektrometrie se využívá zejména v kvantitativní analýze v potravinářství, petrochemii či farmacii.
- NIR oblast se dělí na krátkovlnnou (780-1100 nm = 12800-9000 cm^{-1}) a dlouhovlnnou (1100-2500 nm = 9000-4000 cm^{-1}). Zde se projevují svrchní tóny a kombinační přechody molekul, které jsou řádově méně intenzivní než fundamentální přechody.
- K interpretaci spekter, jak kvalitativní tak kvantitativní, se užívají vícerozměrné statistické postupy.
- Transmisní měření (křemenné kyvety): analýza zrní, mléka, sýrů, masa.
- Reflexní měření: difuzní odraz, např. plasty.
- Procesní měření: spektrometr umístěn přímo ve výrobním procesu, často se používá vláknová optika.

24



25

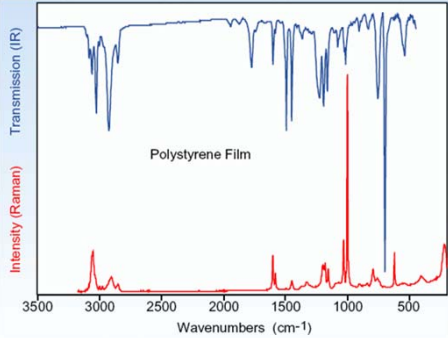


26

Univerzita Palackého
v Olomouci

Teoretický základ

- Principiálně odlišná technika od IR. Nesleduje se absorpce záření, ale nepružný rozptyl na molekulách vzorku.
- Poskytuje informace o vibračních přechodech v molekule, které jsou aktivní při změně polarizovatelnosti molekuly (výběrové pravidlo).
- Přináší komplementární informace k absorpční IR spektrometrii.
- Metoda je pojmenována po siru Ch. V. Ramanovi, který experimentálně objevil jev, dnes nazývaný Ramanův rozptyl, v roce 1928.

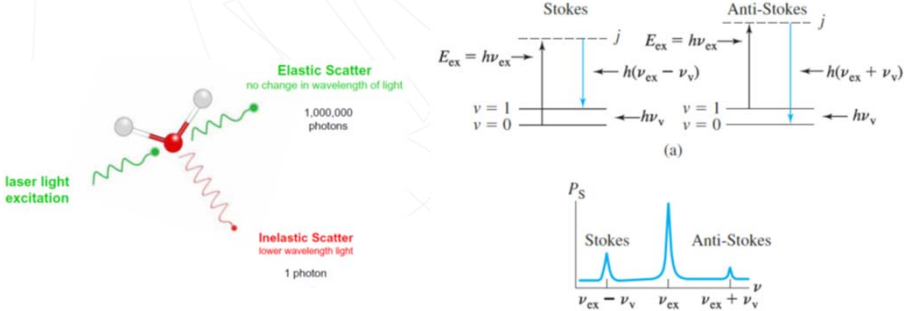


27

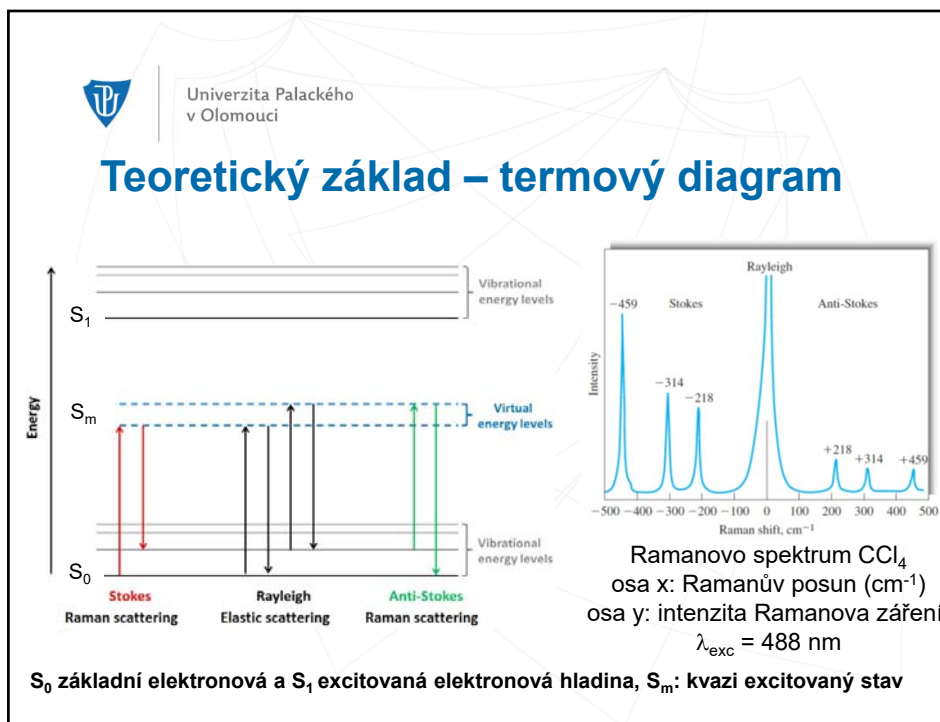
Univerzita Palackého
v Olomouci

Teoretický základ – rozptyl záření

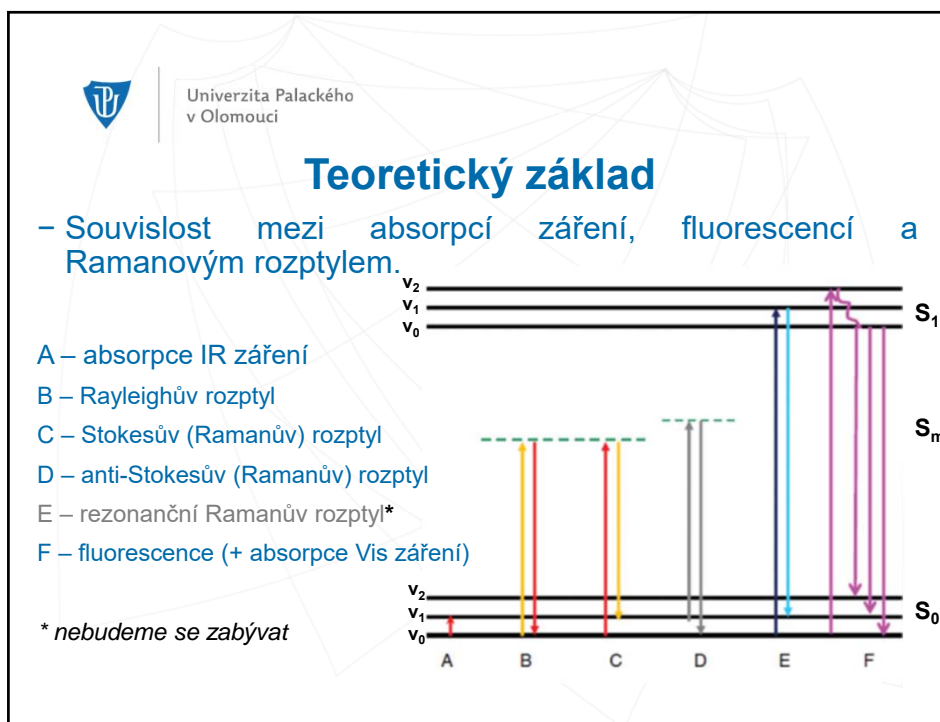
- Dělení rozptylů: elastický (bez změny E) a neelastický (změna E).
- Neelastický (nepružný) rozptyl:
 - Rayleighův
 - Ramanův – Stokesovy a anti-Stokesovy linie



28



29



30



Univerzita Palackého
v Olomouci

Instrumentace

– Blokové schéma Ramanova spektrometru:



- Ramanův rozptyl se pozoruje pod úhly: 0° , 90° nebo 180° .
- Zdroje monochromatického záření – lasery od UV po NIR oblast spektra, např.:
 - argonový – 488 nm
 - He-Ne – 633 nm
 - Nd:YAG – 1064 nm
 - Nd:YAG – 2. harmonická frekvence – 532 nm
- Filtr: slouží k odstranění Rayleighova rozptylu.

31

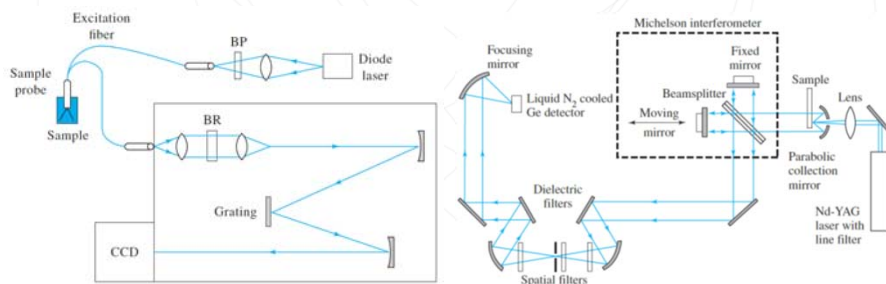
31



Univerzita Palackého
v Olomouci

Instrumentace

- Selektor vlnové délky:
 - monochromátor, případně dvojitý či trojitý; násobný monochromátor dovoluje měření blízko λ_{exc} ,
 - Michelsonův interferometr pro NIR oblast (tzv. FT-Raman).
- Detektor závisí na λ_{exc} laseru.



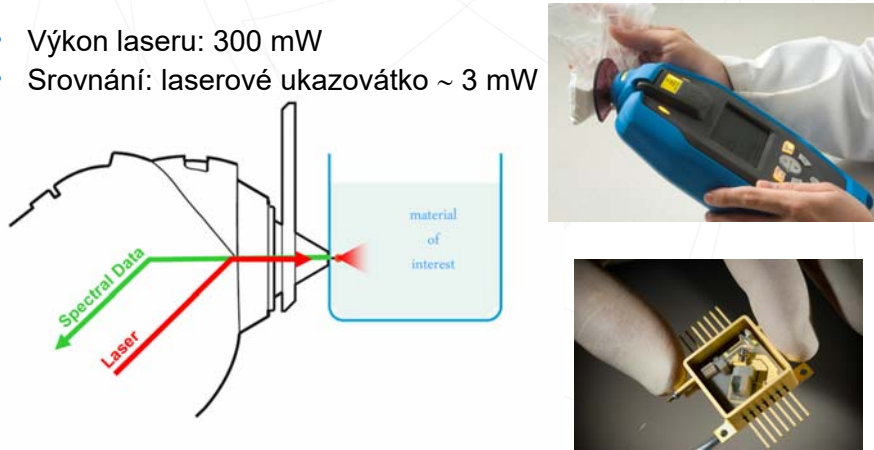
Mřížkový Ramanův spektrometr (s optickým vláknem) FT-Ramanův spektrometr

32

Univerzita Palackého v Olomouci

Přenosné Ramanovy spektrometry

- Výkon laseru: 300 mW
- Srovnání: laserové ukazovátka ~ 3 mW



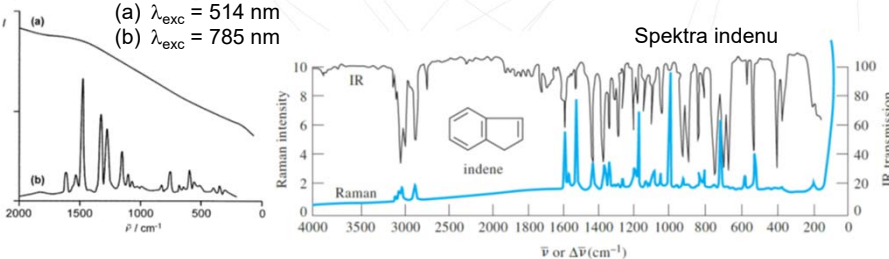
ThermoFisher SCIENTIFIC

33

Univerzita Palackého v Olomouci

Ramanovo spektrum

- Závislost intenzity Ramanova rozptylu na Ramanově posunu ($\tilde{\nu}_{0x}$), tedy posunu od Rayleighova rozptylu, kde je 0 cm^{-1} .
 $\tilde{\nu}_{0x} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_x$, index 0 náleží laseru a x bodu Ramanova spektra
- Prakticky měřitelný posun $50\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$.
- Měří se Stokesovy linie, přestože anti-Stokesovy linie nevykazují fluorescenci.
- Vliv fluorescence na Ramanovo spektrum:



Spektra indenu

Raman intensity

IR transmission

IR

Raman

indene

$\tilde{\nu}$ or $\Delta\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$

(a) $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$
 (b) $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$

34

Univerzita Palackého
v Olomouci

Zesílení Ramanova spektra

- Běžné měření Ramanova rozptylu – roztoky 10^{-2} mol l^{-1} .
- **Rezonanční Ramanova spektrometrie**: k růstu polarizovatelnosti dochází, pokud $E_{e_{xc}}$ laseru odpovídá přechodu do excitované elektronové hladiny; lze měřit roztoky 10^{-6} mol l^{-1} .
- **Povrchem zesílený Ramanův rozptyl – SERS** (surface enhanced Raman scattering): po absorpci molekul na drsný povrch nebo nanočástici kovu (Ag, Au) se zesílí signál. Hlavní příčinou jevu je vznik lokalizovaných plasmonů, tj. kolektivních oscilací e^- vůči iontům kovu. Zesílení 10^{10} umožňuje detekovat i jednotlivé molekuly.



35

35

Univerzita Palackého
v Olomouci

Aplikace Ramanovy spektrometrie

- Analýza kapalných a pevných vzorků bez úpravy.
- Rozpouštědla: voda, CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$, CH_3CN , ...
- **Strukturální analýza organických sloučenin a polymerů**:
 - část spektra – oblast detekce funkčních skupin (olefiny $C=C$).
 - část spektra – „oblast otisku palce“.
 - doplňkové informace k IR spektrům, např. o násobných vazbách.
 - **CO_2** : ν_s – změna polarizovatelnosti – Ramanova spektrometrie
 - ν_{as} – změna dipólového momentu – IR spektrometrie
- Analýza anorganických vzorků – vibrace vazeb kov-ligand v oblasti spektra, která je pro IR obtížně dostupná.
- Kvantitativní analýza – okrajové použití vzhledem k vyšší ceně Ramanových spektrometrů (oproti IR).
- **Ramanova mikroskopie** – analýza malých vzorků; transmisní nebo reflexní měření; „mapování“ vzorků.

36

36