

VIBRAČNÍ SPEKTROMETRIE

(c) David MILDE, 2004-2012

INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

David MILDE, 2004

INFRAČERVENÉ ZÁŘENÍ

- ◆ Infračervené (IR) záření: vlnočty **13000 – 10 cm⁻¹**, což odpovídá λ 0,78 – 1000 μm .
- ◆ **DĚLENÍ:**
 - blízká IR oblast 13000 – 5000 cm⁻¹ (Near IR, NIR)
 - střední IR oblast 5000 – 200 cm⁻¹ (Medium IR, MIR)
 - daleká IR oblast 200 – 10 cm⁻¹ (Far IR, FIR)
- ◆ IR záření nemá dostatečnou E, aby při interakci s molekulou změnilo její elektronový stav; mění pouze její vibrační nebo rotační stav. Při absorpci IR záření molekulami dochází ke zvýšení jejich E_{VIB} (v plynné fázi i E_{ROT}). IR spektra poskytují informace o vibračním pohybu molekuly, které je možno využít při identifikaci látek a určování jejich struktury.

David MILDE, 2008

MOLEKULOVÉ VIBRACE

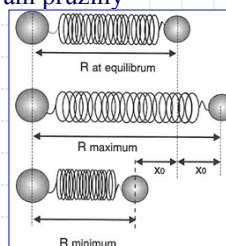
- ◆ **Dále zjednodušení:** molekula je v kondenzovaném stavu, nemůže rotovat; přechody pouze mezi vibračními hladinami.
- ◆ Vibrační pohyb se u 2 atomové molekuly popisuje modelem harmonického oscilátoru.
 - Předpokládá se, že oba atomy na sebe působí ve směru vazby silou, která je úměrná odchylce délky vazby (x_0) od rovnovážné polohy. Konstanta této úměrnosti k se nazývá **silová konstanta** (N/m).
- ◆ Tato soustava vykonává vibrační pohyb s jedinou frekvencí **v:**

$$F = m \left[\frac{d^2 x}{dt^2} \right]$$

$$m \left[\frac{d^2 x}{dt^2} \right] = -fx$$

⇐ Z Newtonova zákona – síla je úměrná hmotnosti a zrychlení.

⇐ Spojením rovnic získáme diferenciální rovnici druhého řádu.



David MILDE, 2006

MOLEKULOVÉ VIBRACE

- ◆ Řešením a úpravou diferenciální rovnice získáme vztah pro přirozenou frekvenci harmonického oscilátoru ν_m :

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

- ◆ Pro dvouatomovou molekulu o hmotnostech m_1 a m_2 zavádíme redukovanou hmotnost μ .

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{a pak} \quad \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

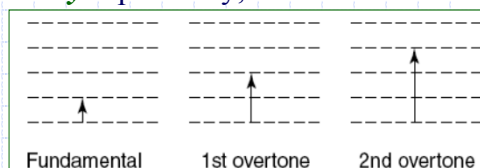
- ◆ Klasická mechanika nepopisuje komplexně chování částic velikosti atomů – **kvantovaná E** vibračních přechodů. Kvantová mechanika zavádí model harmonického oscilátoru a v něm vibrační kvantové číslo ν :

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \Rightarrow E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h \nu_m$$

David MILDE, 2008

MOLEKULOVÉ VIBRACE

- ◆ Za laboratorní teploty je většina molekul (asi 99%) v základním stavu $\nu = 0$.
- ◆ Dovolené přechody u harmonického oscilátoru $\Delta\nu = 1$:
 - **Fundamentální přechod:** $1 \leftarrow 0$
 - **Horké přechody** (vycházejí z tepelně excitovaných hladin): $2 \leftarrow 1$
- ◆ Harmonický oscilátor je jen hrubým přiblížením pohybu reálné dvouatomové molekuly, která se ve skutečnosti chová jako anharmonický oscilátor.
 - V důsledku anharmonicity se ve spektru objevují také tzv. **svrchní tóny** = přechody, kde se ν mění o více než 1.

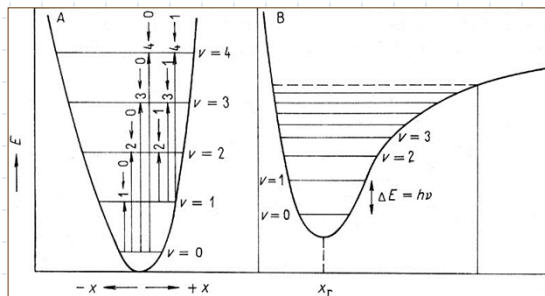


David MILDE, 2008

MOLEKULOVÉ VIBRACE

◆ Určení vibračních frekvencí je komplikováno (anharmonicitu):

- Kvantový model E harmonického oscilátoru je parabola $\Rightarrow E$ může neomezeně růst. V praxi však dochází k disociaci vazby při určité E .
- Vibrace molekuly se s rostoucím počtem atomů komplikují. Kromě natahování a smršťování délky vazby může docházet k vibracím, kdy se mění úhel mezi vazbami.



David MILDE, 2008

MOLEKULOVÉ VIBRACE

◆ Faktory ovlivňující vibrační spektra od teoretických předpokladů kvantové mechaniky:

- Svrchní tóny.
- Fermiho resonance: Má-li svrchní tón a fundamentální přechod stejnou nebo velmi blízkou frekvenci, objeví se 2 pásy na místo jednoho – tzv. *Fermiho dublet*.
- Vibračně-rotační pásy: viditelné při měření plynů při vysokém rozlišení. Vznikají díky rotačním pohybům, které jsou spojeny s vibračními přechody.

◆ Molekuly v kondenzovaném stavu jsou ve vzájemné interakci \Rightarrow přechodům neodpovídají ostré linie, ale absorpční pásy o šířce, která je mírou interakcí.

David MILDE, 2008

MOLEKULOVÉ VIBRACE

◆ Základní výběrové pravidlo:

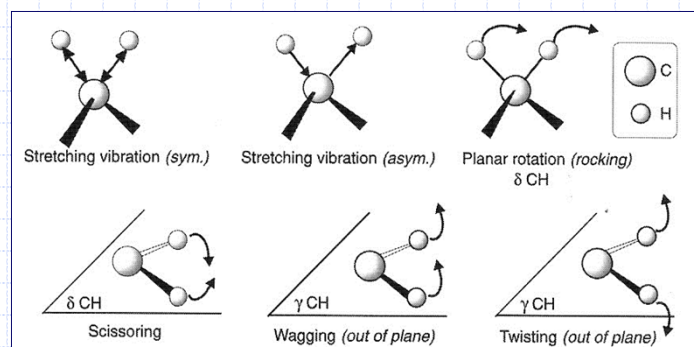
- Absorpce elektromagnetického záření je důsledkem jeho interakce s oscilujícím dipólem. Intenzita vibrace ve spektru závisí na změně dipólového momentu (μ) při změně délky vazby.

$$\frac{d\mu}{dx} \neq 0$$

- Ke změně vibračního stavu molekuly dojde pouze, pokud se současně změní její dipólový moment.
- V IR neaktivní: O₂, N₂, O₃, S, uhlík (diamant), ...
- V IR aktivní: HCl, H₂O, CO₂, SO₂, NO_{xy}, anorganické soli, -NO₂, -OH, karbonyl a karboxyl deriváty, ...

David MILDE, 2012

MOLEKULOVÉ VIBRACE



Valenční vibrace (ν): stretching – symetrická a asymetrická

Deformační rovinné (δ): rocking – kyvadlová; scissoring – nůžková

Deformační mimorovinné (γ): wagging – vějířová; twisting – kroutivá

David MILDE, 2004

MOLEKULOVÉ VIBRACE

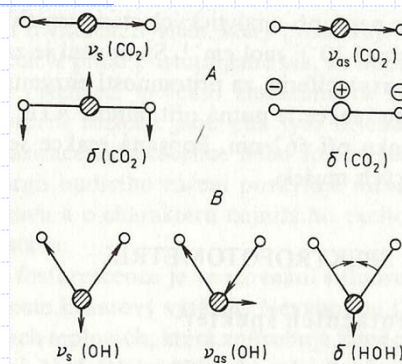
◆ Počet normálních vibrací a jím odpovídající počet fundamentálních vibračních přechodů u molekuly:

- $3N-6$ pro nelineární a $3N-5$ pro lineární molekulu s N atomy.
- Každý atom má 3 stupně volnosti (pohybu – v 3 rozměrném prostoru). Systém N atomů má $3N$ stupňů volnosti. Je-li N atomů vázáno v molekule, jejich pohyb není nezávislý, neboť molekula se pohybuje jako celek. K popisu polohy těžiště potřebujeme 3 souřadnice a další 3 pro popis rotace v souřadnicovém systému $\Rightarrow 3N-6$. U lineární molekuly je to $3N-5$, protože rotace kolem osy molekuly nemá smysl.

CO₂ 3 atomy, lineární molekula \Rightarrow 4 fundamentální vibrace
 H₂O 3 atomy, nelineární molekula \Rightarrow 3 fundamentální vibrace

Type of degrees of freedom	Linear	Non-linear
Translational	3	3
Rotational	2	3
Vibrational	$3N - 5$	$3N - 6$
Total	$3N$	$3N$

MOLEKULOVÉ VIBRACE



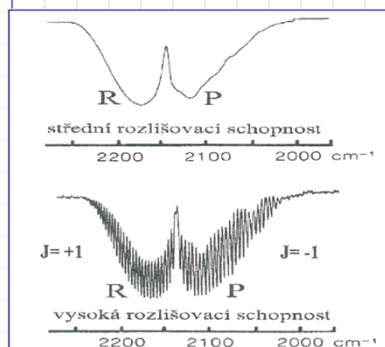
Obr. 3.27 Normální vibrační módy molekuly oxidu uhličitého (A) a vody (B)
 ν_s – symetrické valenční vibrace, ν_{as} – antisymetrické valenční vibrace, δ – deformační vibrace. Znaménka v kroužku vyznačují vibraci nad a pod rovinu nákresny

**Př.: Kolik vibračních stupňů volnosti má molekula CHCl₃?
 Nelineární molekula $3 \times 5 - 6 = 9$**

David MILDE, 2008

MOLEKULOVÉ ROTACE

- ◆ ΔE rotačních hladin je o 1-3 řády menší než u vibračních hladin \Rightarrow rotace se projeví jemnou strukturou vibračních pásů.
- ◆ Velký počet píků rotačně-vibračních pásů je dán bohatým zastoupením excitovaných molekul ve vyšších rotačních stavech.



Absorpční spektrum vibračně rotačních přechodů CO

Výběrové pravidlo: rotační kvantové číslo $\Delta J = 0, \pm 1$

$\Delta J = 0$: Q větev

$\Delta J = +1$: R větev

$\Delta J = -1$: P větev

$$E_r = BhcJ(J + 1)$$

B ... rotační konstanta

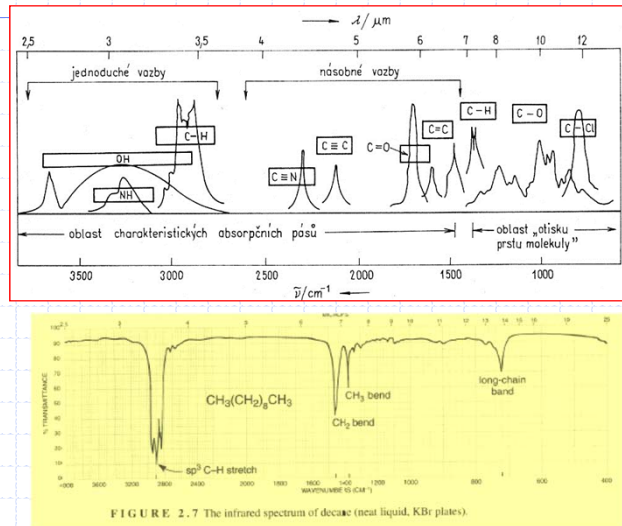
David MILDE, 2012

INFRAČERVENÉ SPEKTRUM

- ◆ V IR spektrech sledujeme závislost transmitance nebo absorbance na vlnočtu absorbovaného záření. Spektrum je pásové a pásy odpovídají různým typům vibračních přechodů.
- ◆ Rotační přechody mají malý význam a lze je měřit pouze v plynech. V kapalinách a tuhých látkách splývají v kontinuum v důsledku interakcí molekul.
- ◆ Ve spektrech převažují vibrační přechody.
- ◆ IR spektrum se dělí na 2 oblasti:
 - Oblast charakteristických (skupinových) vibrací: 4000-1000 cm^{-1} . Oblast se využívá pro identifikaci funkčních skupin v molekule.
 - Oblast otisku palce: 1000-400 cm^{-1} . Zde se nachází deformační vibrace ovlivněné strukturou molekuly a umožňují identifikovat konkrétní organickou látku.

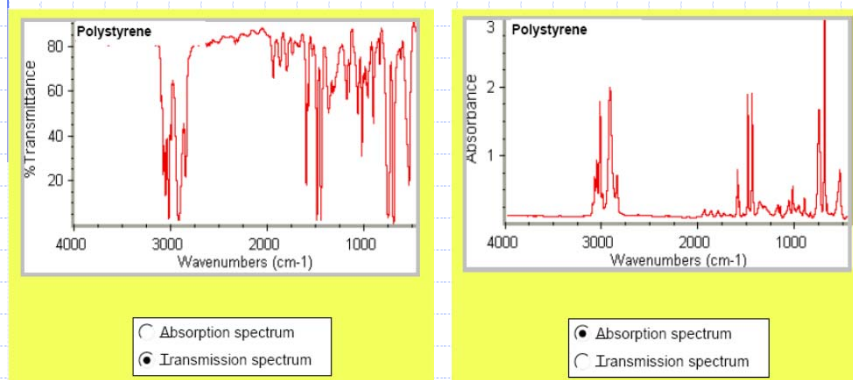
David MILDE, 2004

INFRAČERVENÉ SPEKTRUM



David MILDE, 2004

INFRAČERVENÉ SPEKTRUM



David MILDE, 2008

Instrumentace

◆ 2 typy spektrometrů:

- **DISPERZNÍ** – starší typ pracující na principu rozkladu IR záření v hranolovém či mřížkovém monochromátoru.
- **FTIR** (Fourier transform IR) používají Michelsonův interferometr.

◆ **Zdroj záření** – na 1500-2000 °C vyhřívané pevné látky:

- Globar: elektricky žhavená tyčinka z SiC.
- Nernstova tyčinka: oxidy kovů vzácných zemin.
- Rtuťová oblouková lampa pro FIR oblast.
- W žárovka pro NIR oblast.

◆ „Optika“ z propustných materiálů:

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

David MILDE, 2009

Detektory pro MIR

- ◆ **Termoelektrický detektor** (bolometr – Bi a Sb): elektrický proud vzniká v důsledku ohřevu spoje dvou elementů.
- ◆ **Pyroelektrický detektor** DTGS (dnešní standard v FTIR): absorpcí záření dochází ke změně teploty v pyroelektrickém krystalu (*deuterovaný triglycinsulfát* – DTGS), tím se mění stupeň orientace polárních molekul a to vyvolá elektrický náboj. Výsledkem je měřitelný proud.
- ◆ **Fotovoltaický detektor**: polovodičový materiál nanesený na sklo, např.: mercury/cadmium telluride (77 K; MIR a FIR) nebo lead sulfide (laboratorní teplota; NIR). Absorpcí záření dochází ke snížení odporu v polovodiči. Vysoká citlivost a vyšší cena.

David MILDE, 2009

Detektor

Transmission Spectroscopy



Choosing a detector

We offer a variety of detectors for collecting FT-IR data. Each type of detector is sensitive to a unique frequency range, allowing you to analyze a wide range of sample types.

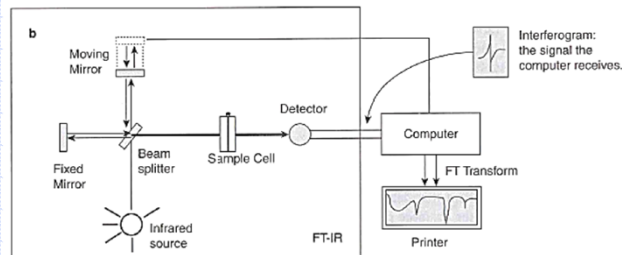
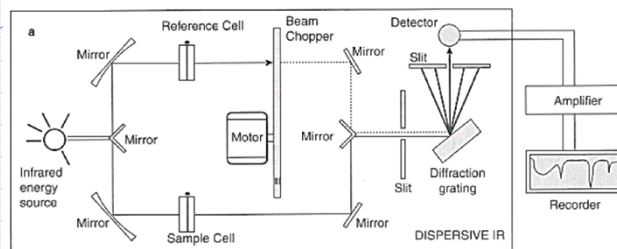
Two types of detectors, TGS detectors and MCT detectors, are the most common. Both respond to frequencies from the middle of the infrared range.

The acronyms refer to the materials the detectors are made from. Thus, TGS (or DTGS) stands for (deuterated) triglycine sulfate and MCT refers to mercury cadmium telluride.

- Detektor pro FIR: DTGS, GaAs-Zn
- Detektor pro NIR: MCT, PbSe, InSb

David MILDE, 2012

IR spektrometry



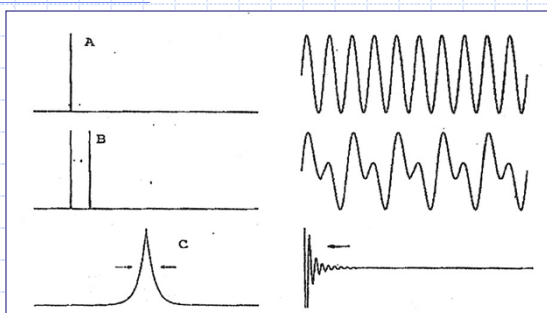
David MILDE, 2012

FTIR spektrometr

- ◆ Michelsonův interferometr (místo monochromátoru), který na principu interference zesiluje/zeslabuje záření ze zdroje.
- ◆ Vzorek je ozařován polychromatickým zářením ze zdroje. Interferencí paprsků vzniká interferogram, který obsahuje informaci o IR absorpčním spektru. Digitalizací interferogramu a matematickou **(Fourierovou) transformací** se získá IR spektrum ve formě $A = f(\lambda)$.
- ◆ V místě polopropustného děliče se setkávají odražené paprsky a interferencí se zesilují ty, které jsou ve fázi. Pohybem zrcadla (0,1 – 50 cm/s) se mění λ zesíleného záření.
- ◆ Je-li vzdálenost mezi děličem paprsků a nepohyblivým zrcadlem stejná jako vzdálenost mezi děličem a pohyblivým zrcadlem – tj. je-li optický dráhový rozdíl nulový (nebo celistvý násobek vlnové délky), dochází mezi paprsky ke **konstruktivní interferenci** = svazek paprsků dopadající na detektor má maximální intenzitu. Je-li optický dráhový rozdíl nenulový, svazky paprsků od obou zrcadel nejsou ve fázi a interferují destruktivně, což vede k redukci intenzity.

David MILDE, 2004

Interferogramy a spektra u FTIR



- A** – 1 monochromatická linie
- B** – 2 monochromatické linie
- C** – linie s lorenzovským tvarem

Interferogram: závislost intenzity na čase.
(IR) spektrum: závislost intenzity na vlnočtu.

Fourierova transformace:

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

David MILDE, 2009

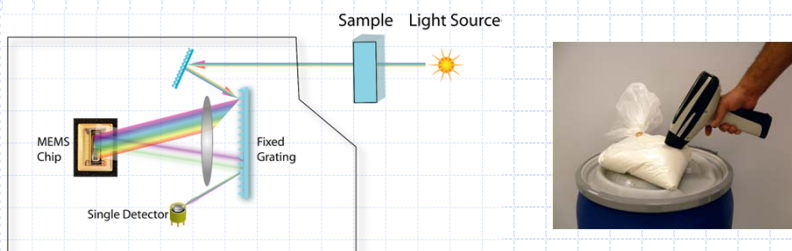
Porovnání FTIR a disperzní spektrometrie

- ◆ Nevýhody disperzních spektrometrů: malá rychlost záznamu spektra, malá optická propustnost spektrometru, možné zahřívání vzorku vedoucí k jeho změnám (rozklad apod.).
- ◆ Výhody FTIR spektrometrů:
 - *Fellgetova výhoda*: rychlý záznam spektra umožňuje za krátkou dobu změřit N interferogramů a výrazně zlepšit poměr S/N. **Rychlost moderních spektrometrů – 1 záznam za 20 ms, asi 50 spekter za 1s.**
 - *Jacquinтова výhoda* (citlivost): interferometr má větší propustnost toku záření, protože nemá omezující vstupní a výstupní šterbinu monochromátoru.
 - *Výhoda Connesové*: velmi přesné nastavení vlnočtů; pro kontrolu pohybu zrcadla se používá laser – interní kalibrace přístroje.
 - Vzorek je umístěn za interferometrem a tím je omezen vliv emise ze vzorku (emisní záření není modulováno).
 - Mechanická jednoduchost – minimum pohyblivých částí.

David MILDE, 2004

Přenosné spektrometry

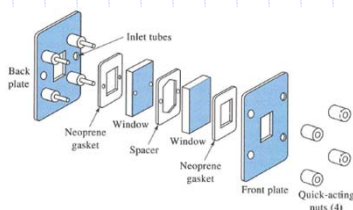
- ◆ Rychle se vyvíjející oblast pro kvalitativní i kvantitativní analýzu v terénu:
 - Bezdisperzní spektrometry (jen s filtry) pro analýzu plynů, dokáží rozlišit až 100 plynů, jejichž spektra mají v paměti.
 - Přenosné spektrometry založené na chipové technologii.



David MILDE, 2004

Měření spekter – 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 – absorbuje IR záření a vyžaduje kyvety z nerozpustného směsného jodidu a bromidu thalného.

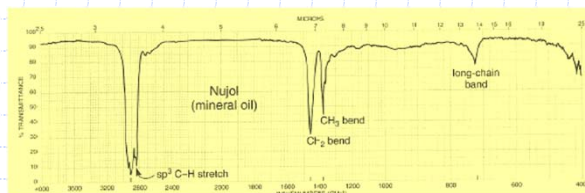
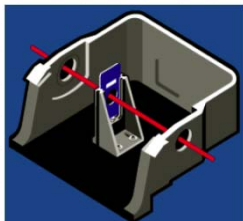


Sealed Precision Pathlength Cell available from Thermo Fisher Scientific

David MILDE, 2012

Měření spekter – transmisní techniky

- ◆ **Pevné vzorky:**
 - NUJOLová technika: vzorek se rozetře s parafinovým olejem v achátové misce na hustou suspenzi a měří se v tenké vrstvě.
 - KBr tablety: vzorek se smíchá (asi 1:20-50) a rozele se s KBr a pod vysokým tlakem se vylisuje tableta, přes kterou prochází záření.



David MILDE, 2012

Měření spekter - odrazné techniky

- ◆ **ATR (Attenuated Total Reflection) – metoda zesílení úplného odrazu:** úplný odraz záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s ATR krystalem a záření proniká částečně do analyzovaného materiálu. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena.
- ◆ **Výhody:** minimální příprava vzorků, snadné čištění, pevné i kapalné vzorky.



David MILDE, 2012

Měření spekter - odrazné techniky - ATR

- ◆ Interakce IR záření se vzorkem sériemi tzv. evanescentních vln.
- ◆ Evanescentní vlna: vstupuje do vzorku (do hloubky 1-4 μm) a změněné (zeslabené) záření pak vystupuje zpět do IR paprsku a je vedeno do interferometru ke zpracování. Evanescentní vlna obsahuje informace o absorbovaném záření.



David MILDE, 2008

The table below shows the crystal materials and angles that are typically used in ATR spectroscopy.

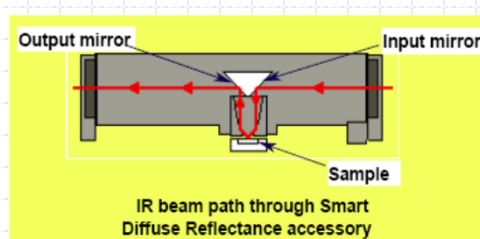
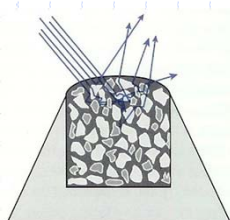
For additional specifications, click the hotspots in the table.

Crystal Material	RI*	Angle of Incidence
ZnSe	2.4	40, 45, 50, 55, 60, 70
Ge	4.0	30, 40, 45, 60
ZnS	2.2	45, 60
AMTJR	2.5	45
Si	3.4	45
Diamond	2.4	45

*Refractive Index @ 1000 cm^{-1}

Měření spekter - odrazné techniky

- ◆ **DR (Diffuse Reflectance)** – difusní odraz spočívá ve fokusaci infračerveného paprsku na pevný (*práškový*) vzorek, část je absorbována, část je odražena a část je rozptýlena. Difúzně rozptýlené záření je převedeno vhodným optickým zařízením na detektor.



David MILDE, 2008

Analytické využití

- ◆ IR absorpční spektrometrie je jednou z nejdůležitějších, rychlých a relativně levných metod kvalitativní analýzy organických i anorganických látek ve všech skupenstvích.
- ◆ Kvalitativní analýza:
 - Identifikace funkčních skupin (C=O, OH, NH, COOH) bez ohledu na zbytek molekuly (tabulky IR spekter – polohy a intenzita pásů).
 - Identifikace jednotlivých látek (část otisku palce) – porovnání s knihovnamí spekter většinou pomocí PC.
- ◆ Kvantitativní analýza: menší uplatnění, využívá se Lambert-Beerova zákona.
- ◆ **MIR** – běžné spektrometry měřící od 4000 do 400 cm^{-1} .
- ◆ **NIR** – spektrometr pokrývá oblasti UV/Vis/NIR. Horké přechody vibrací C-H, N-H a O-H vazeb. Analýza potravin a farmaceutických výrobků, hojně se používají reflexní techniky pro tuhé vzorky (DRIFT).
- ◆ **FIR** – rotační struktura plyných vzorků; vibrace mřížek krystalů anorganických sloučenin.

David MILDE, 2004