

Infračervená spektroskopie

Metody chemické výzkumu

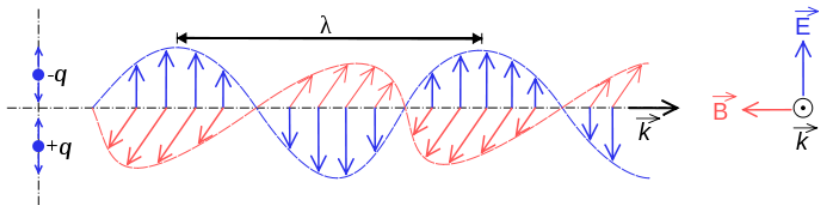
Zdeněk Moravec, A12/316, hugo@chemi.muni.cz

- ▶ Molekulová spektroskopie
- ▶ Základní principy IR spektroskopie
- ▶ Symetrie molekul
- ▶ Měřicí techniky
 - ▶ FT-IR transmisní měření
 - ▶ ATR, DRIFT, PAS
 - ▶ TG/IR, GC/IR

- ▶ Studuje interakci elektromagnetického záření s molekulami vzorku
- ▶ Jde o kvalitativní i kvantitativní analytickou metodu
- ▶ Metody molekulové spektroskopie
 - ▶ Infračervená spektroskopie
 - ▶ Ramanova spektroskopie
 - ▶ Mikrovlnná spektroskopie

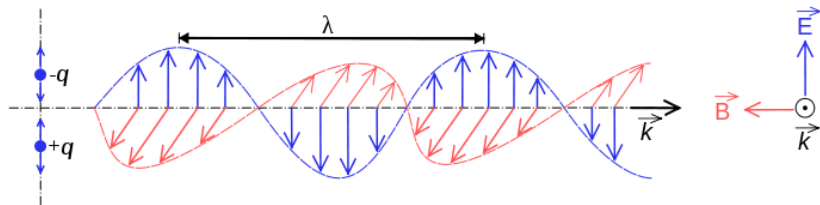
Elektromagnetické záření

- ▶ Kombinace magnetického a elektrického vlnění (pole)
- ▶ $E = h.f = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$
 - ▶ E - energie záření
 - ▶ h - Planckova konstanta: $6,626176(36) \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
 - ▶ f - frekvence záření
 - ▶ c - rychlost světla: $2,99792458(01) \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
 - ▶ λ - vlnová délka
 - ▶ $\tilde{\nu}$ - vlnčet

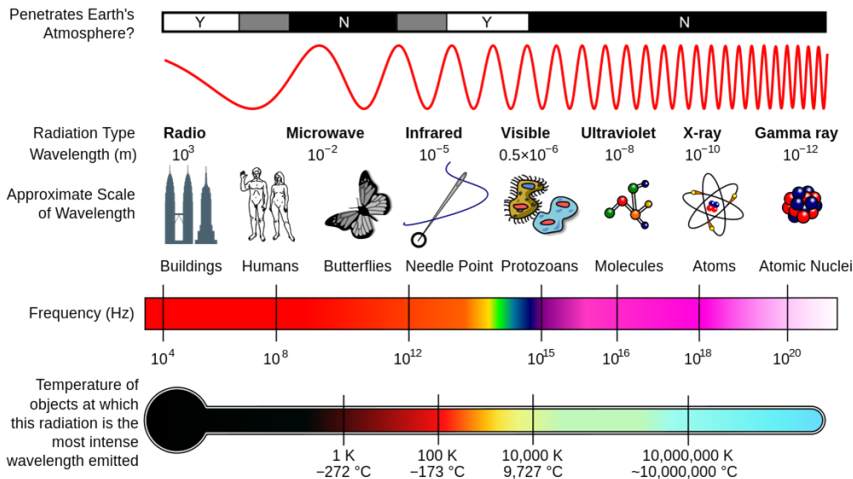


Vlnová délka, frekvence, vlnočet, energie

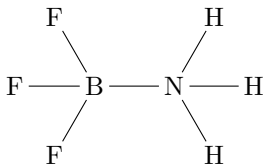
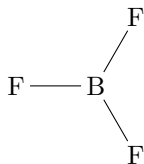
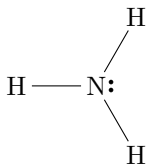
- ▶ *Vlnová délka* (λ) - dráha, kterou urazí vlna během jednoho kmitu.
 $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m} = 0,1\text{nm}$
- ▶ *Frekvence* (f) - počet kmitů vlny za 1 s. $1\text{ Hz} = 1\text{ s}^{-1}$
- ▶ *Vlnočet* ($\tilde{\nu}$) - počet vln, připadající na dráhu 1 cm ve směru šíření vlny [cm^{-1}]
- ▶ $E = h \cdot f = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$



Spektrum elektromagnetického záření



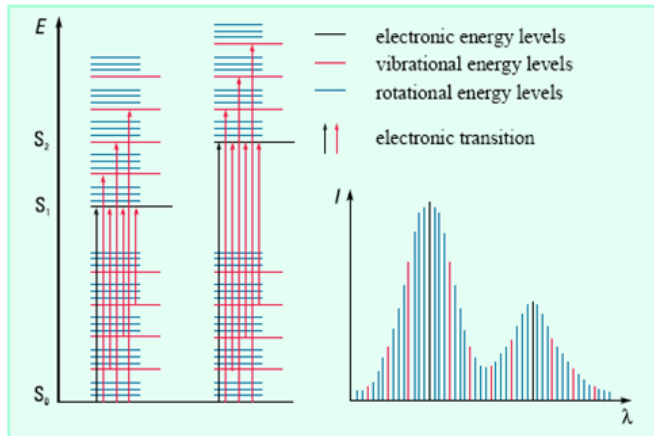
- ▶ Soubor metod založených na využití těch vlastností molekul, které jsou spojeny s přítomností:
 - ▶ kovalentních vazeb
 - ▶ koordinačních vazeb



Molekulová spektroskopie

	UV-VIS 50-800 nm	IR 1-100 μm	MW 1-10 mm
Elektronická spektroskopie	Absorpční UV-VIS Luminiscenční spek- troskopie		
Vibrační spektroskopie	Ramanova spek- troskopie	Infračervená spektroskopie	
Rotační spektroskopie	Ramanova spek- troskopie		Mikrovlnná spektroskopie

Základní principy IR spektroskopie



- ▶ Během vibrace vazby dochází k přechodu systému na jinou energetickou hladinu.
- ▶ Energie (frekvence) vibrace závisí na síle vazby a hmotnosti atomů, které vazbu tvoří.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

ν - frekvence vibrace; k - silová konstanta; μ - redukovaná hmotnost;
 m_A, m_B - hmotnosti atomů

- ▶ *Silová konstanta vazby (k)* - závisí na hmotnosti atomů, vazebné energii a řádu vazby.

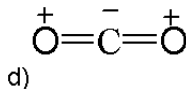
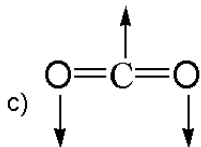
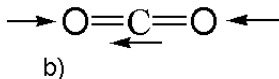
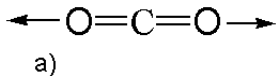
- ▶ Přechod mezi základní a 1. excitovanou hladinou se nazývá *základní (fundamentální) vibrace*.
- ▶ Pokud dochází k přechodům na vyšší hladinu, jedná se o tzv. *vyšší harmonické přechody (overtony)*. Jejich frekvence jsou *přibližně* násobkem fundamentální frekvence (energetické hladiny se postupně zhušťují).
- ▶ Pokud dojde k současné změně dvou vibračních stav molekuly jedná se o *kombinační přechody*.
- ▶ **Valenční vibrace** – dochází ke změně mezijaderné vzdálenosti.
- ▶ **Deformační vibrace** – dochází ke změně vazebného úhlu.

Vibrace ve víceatomové molekule

- ▶ Víceatomové molekuly můžeme popsat jako soustavy hmotných bodů.
- ▶ Výsledná vibrace je rovna součtu normálních vibrací.
- ▶ Počet normálních vibrací je roven počtu vibračních stupňů volnosti. Pro nelineární molekulu o N atomech je počet vibrací roven $3N-6$, u lineární je to $3N-5$.

Vibrace v lineární molekule

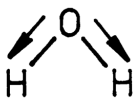
- ▶ Lineární molekula – CO_2 – $N = 3$
- ▶ $3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$



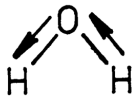
a,b) valenční vibrace; c,d) deformační vibrace

Vibrace v nelineární molekule

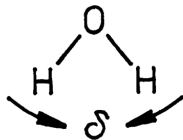
- ▶ Nelineární molekula – H_2O – $N = 3$
- ▶ $3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$



ν_s a)



$\nu_{as.}$ b)



c)

a,b) valenční vibrace; c) deformační vibrace

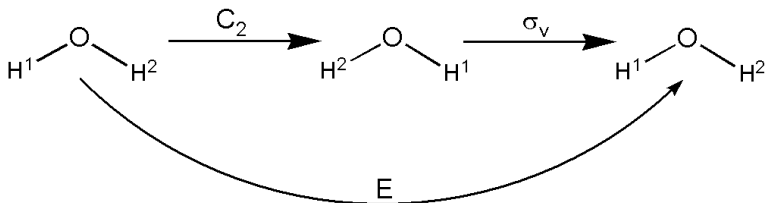
Symetrie molekul

- ▶ Struktura a symetrie molekuly je velmi důležitá pro interpretaci molekulových spekter.
- ▶ **Operace symetrie** - geometrická operace, jejímž provedením dostaneme objekt do polohy nerozlišitelné od výchozí.
- ▶ **Prvek symetrie** - body, jejichž poloha se v průběhu provádění operace symetrie nemění.
- ▶ U molekul existuje pět prvků symetrie. Test

Operace symetrie	Symbol	Prvek symetrie
Identita	E	Celý objekt
Rotace	C_n	Rotační osa
Zrcadlení	σ	Rovina symetrie
Inverze	i	Střed symetrie
Nevlastní osa	S_n	Rotačně-reflexní osa

Symetrie molekul

- ▶ Každou molekulu lze na základě její symetrie zařadit do jedné z *bodových grup symetrie*.
- ▶ *Grupa* – množina objektů, jejichž individuální vlastnosti jsou podmíněny navzájem.
- ▶ Kombinováním dvou libovolných prvků grupy získáme prvek, který náleží do stejné grupy.



¹<http://plus.maths.org/content/os/issue48/package/index>

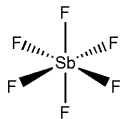
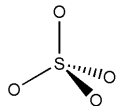
²White, J.E. *J. Chem. Ed.* **1967**, *44*, 128-135. An Introduction to Group Theory for Chemists

Bodové grupy symetrie

- ▶ Množina prvků symetrie, jejichž operace ponechávají alespoň jeden bod tělesa nepohyblivý.
 - ▶ Příslušnost molekuly k bodové grupě se určuje pomocí prvků symetrie dané molekuly.
 - ▶ Bodové grupy se označují pomocí *Schönfliesovy symboliky*.
-
- ▶ C_1 : tato grupa obsahuje pouze identitu, CHFCIBr
 - ▶ C_j : E, i. Např. FCIHC-CHCIF
 - ▶ C_s : E, s. Např. CH₂CIF
 - ▶ C_n : E, C_n ; H₂O₂
 - ▶ C_{nv} : E, C_n , $n \sigma_v$; H₂O, NH₃
 - ▶ C_{nh} : E, C_n , $n \sigma_h$; H₃BO₃, *trans*-1,2-dichlorethen

Bodové grupy symetrie

- ▶ D_n : E, C_n , n C_2 ; $D_1 = C_2$
- ▶ D_{nh} : E, C_n , n C_2 , σ_h , pokud je n sudé, má grupa i střed symetrie; D_{2h} : naftalen; D_{3h} : BF_3
- ▶ D_{nd} : E, C_n , n C_2 , σ_d , pokud je n liché, má grupa i střed symetrie
- ▶ **Tetraedrické** - T , T_d , T_h
 - ▶ T_d : E, 4 C_3 , 3 C_2 , 6 σ_d
 - ▶ CH_4 , SO_4^{2-}
- ▶ **Oktaedrické** - O , O_h
 - ▶ O_h : E, 3 S_4 , 3 C_4 , 6 C_2 , 4 S_6 , 4 C_3 , 3 σ_h , 6 σ_d , i
 - ▶ SbF_6 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$
- ▶ **Ikosaedrická** - I_h
 - ▶ I_h : E, 6 S_{10} , 10 S_6 , 6 C_5 , 10 C_3 , 15 C_2 and 15 σ
 - ▶ B_{12} , C_{60}



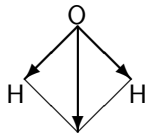
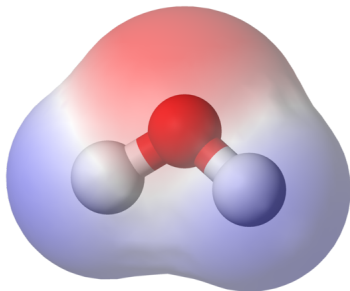
Bodové grupy symetrie

- ▶ *Úplná rotační grupa* $-R_h$ - Obsahuje nekonečně mnoho os se všemi možnými hodnotami četnosti. Osy se protínají ve středu symetrie. Dále obsahuje nekonečně mnoho rovin symetrie, které procházejí středem symetrie.



Dipólový moment

- ▶ Vektor popisující rozložení elektrického náboje v molekule.
- ▶ Výsledný dipólmoment získáme vektorovým součtem dipólmomentů jednotlivých vazeb.

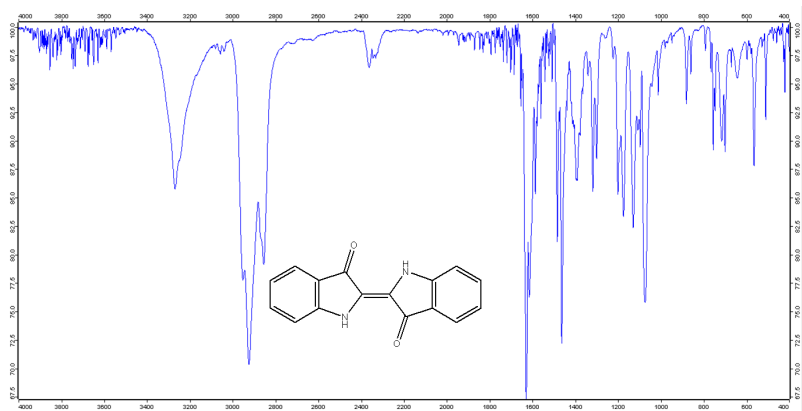


Absorpce infračerveného záření

- ▶ Aby mohla molekula absorbovat infračervené záření musí během vibrace docházet ke změně dipólového momentu.
- ▶ Při absorpci dochází ke změně amplitudy vibrace, frekvence zůstává nezměněna.
- ▶ Intenzita absorpčních pásu je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu.
- ▶ Absorpcí infračerveného záření molekulami vznikají pásová spektra.

- ▶ NIR ($0,7 - 2,5 \mu\text{m}$; $14\,000 - 4\,000 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie v blízké oblasti
- ▶ MIR ($2,5 - 25 \mu\text{m}$; $4\,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie ve střední oblasti
- ▶ FIR ($25 - 1000 \mu\text{m}$; $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie ve vzdálené oblasti

Absorpční spektrum



► Absorpční spektrum indiga

- ▶ FT-IR - transmise, ATR
- ▶ DRIFT, IRRAS
- ▶ TG-IR, GC-IR

- ▶ Disperzní – za vzorkem je umístěn monochromátor (mřížka), který postupně propouští jednotlivé vlnové délky na detektor.
- ▶ Nedisperzní – využívá monochromatické zdroje záření.
- ▶ Interferometrický spektrometr (FT-IR)
 - ▶ neobsahuje monochromátor, ale interferometr (Michelsonův interferometr)
 - ▶ celé spektrum se snímá najednou a získaný interferogram je nutné zpracovat pomocí Fourierovy transformace.
 - ▶ je citlivější než jiné typy spektrometrů.

Zdroj infračerveného záření

- ▶ *Nernstova lampa* – lampa s žhavenou keramickou tyčinkou
- ▶ *Globar*
 - ▶ tyčinka z karbidu křemíku vyhřívána na teplotu 1000-1400 °C.
 - ▶ keramická tyčinka omotaná odporovým drátem, který ji vyhřívá
 - ▶ nejběžnější zdroj záření pro FT-IR spektrometry
- ▶ *IR LED* – diody z III/V polovodičů, poskytují monochromatické záření.
- ▶ *IR lasery* – plynové nebo pevnolátkové lasery, zdroje monochromatického záření.

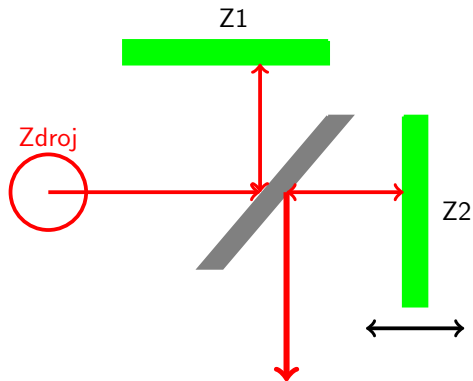
Michelsonův interferometr

- ▶ Autorem je americký fyzik Albert A. Michelson.
- ▶ Skládá se z beamsplitteru a dvou zrcadel.
- ▶ Jedno ze zrcadel se pohybuje, konstantní rychlostí, po dráze kolmé k jeho ploše.
- ▶ Interferometr moduluje vstupující záření plynulou změnou rozdílu délky drah paprsků.

¹<http://blockeng.com/technology/ftirtechnology.html>

Michelsonův interferometr

Beamsplitter (BS) rozděluje paprsek ze zdroje na dva stejné paprsky. Jeden je odražen na nepohyblivé zrcadlo (Z1), od kterého se odrazí zpět. Druhý projde beamsplitterem a dopadne na pohyblivé zrcadlo (Z2). Oba paprsky dopadnou zpět na BS, kde interferují a výsledný paprsek je znovu zčásti odražen k detektoru a z části projde BS směrem ke zdroji. Intenzita výsledného paprsku je závislá na rozdílu vzdáleností obou zrcadel od BS.



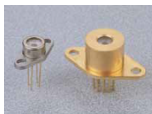
Nejčastěji se využívají pyroelektrické detektory.

- ▶ *DLaTGS*

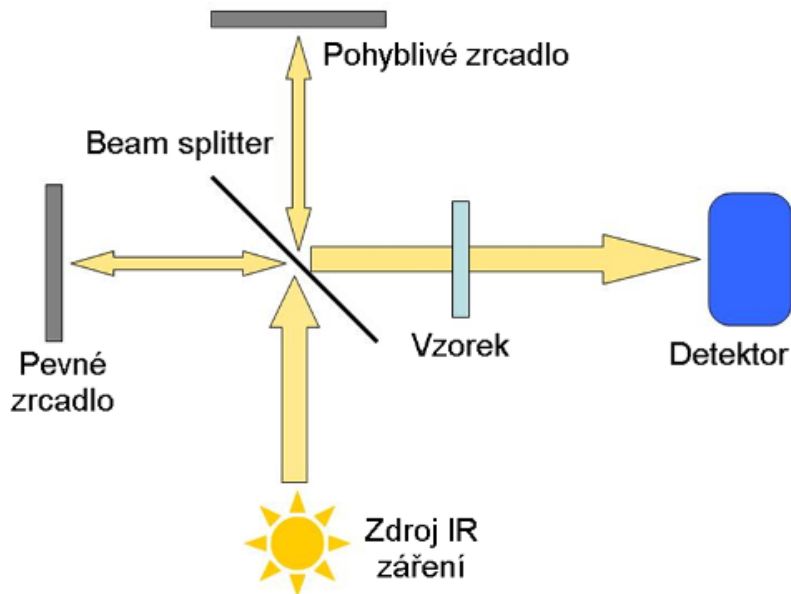
- ▶ triglycinsulfát dopovaný L-alaninem
- ▶ pyroelektrický detektor (krystal, po dopadu záření dojde k jeho ohřátí a tím vzniku elektrického napětí na povrchu krystalu)

- ▶ *MCT*

- ▶ mercury/cadmium/telluride
- ▶ fotovodivostní detektor (dioda)
- ▶ citlivější než DLaTGS
- ▶ vyžaduje chlazení na teplotu kapalného dusíku



- ▶ Nejběžnější měřící technika
- ▶ Podle úpravy vzorku rozlišujeme měření v transmisním módu a ATR
- ▶ Spektrometr neobsahuje monochromátor, ale interferometr
- ▶ Celé spektrum se snímá najednou, získáme interferogram, který je nutné zpracovat pomocí Fourierovy transformace



FT-IR



Transmisní měření

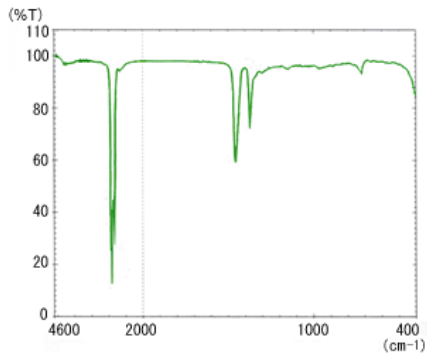
- ▶ Lze měřit pevné látky, kapaliny i plyny
- ▶ Pevné látky měříme ve formě KBr tablet (1-3 hm. % v KBr) nebo jako suspenze v Nujolu
- ▶ Kapaliny měříme jako tenký film mezi okny z vhodného materiálu (KBr, KRS, NaCl, ...)



- ▶ *Lambert-Beerův zákon* – $A_\lambda = \epsilon_\lambda lc$
 - ▶ A_λ - absorpance vzorku při vlnové délce λ
 - ▶ ϵ_λ - absorpční koeficient při vlnové délce λ . Je charakteristický pro každou sloučeninu.
 - ▶ l - délka kyvety
 - ▶ c - koncentrace vzorku
- ▶ Pro stanovení koncentrace se využívá *kalibrační křivka*.

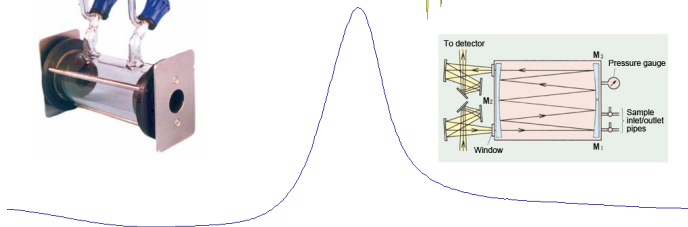
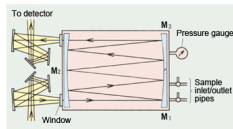
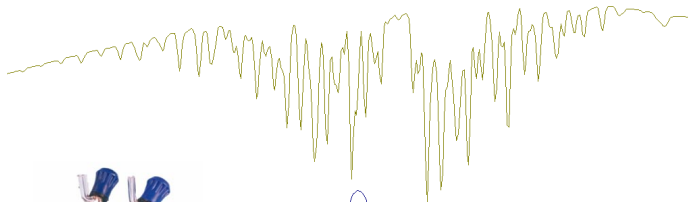
Transmisní měření - Nujol

- ▶ Nujol - směs alkanů s dlouhým řetězcem.

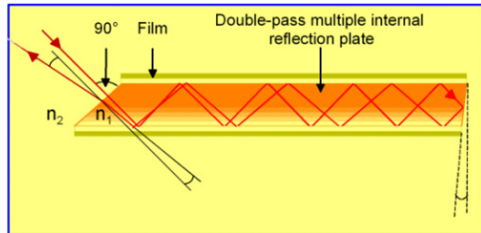


Transmisní měření

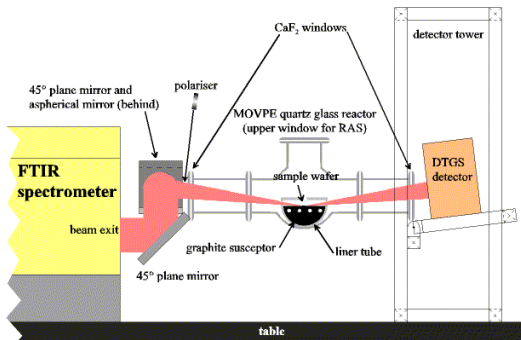
- ▶ Plyny se měří v plynových kyvetách, ty jsou konstruované tak, aby dráha paprsku byla co nejdelší
- ▶ Protože v plynném skupenství existují pouze slabé interakce mezi částicemi lze naměřit čistě rotační, rotačně-vibrační i elektronově-rotačně-vibrační spektra



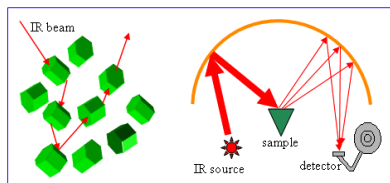
- ▶ ATR - Attenuated Total Reflection
- ▶ Krystaly jsou z diamantu, ZnSe, Ge, KRS-5 (směs TIBr a TII) nebo křemíku
- ▶ Vzorek se přitlačí vysokým tlakem k měřicímu krystalu
- ▶ Paprsek se pohybuje po povrchu vzorku ($0,5 - 5 \mu\text{m}$)



- ▶ IRRAS - IR Reflection Absorption Spectroscopy
- ▶ Metoda vhodná pro tenké vrstvy nanesené na kovových materiálech nebo nasorbované látky na materiálech
- ▶ Pro zvýšení citlivosti se využívá polarizovaného záření



- ▶ DRIFTS - Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
- ▶ Tato technika je vhodná pro měření malých částic nebo hrubých povrchů
- ▶ Využívá rozptylu IR záření
- ▶ Rozptýlené záření je pomocí kulového zrcadla odráženo na detektor
- ▶ Práškové vzorky se měří v kelímcích, pevné vzorky se obrousí abrasivem (SiC) a měří se částice zachycené na abrasivu

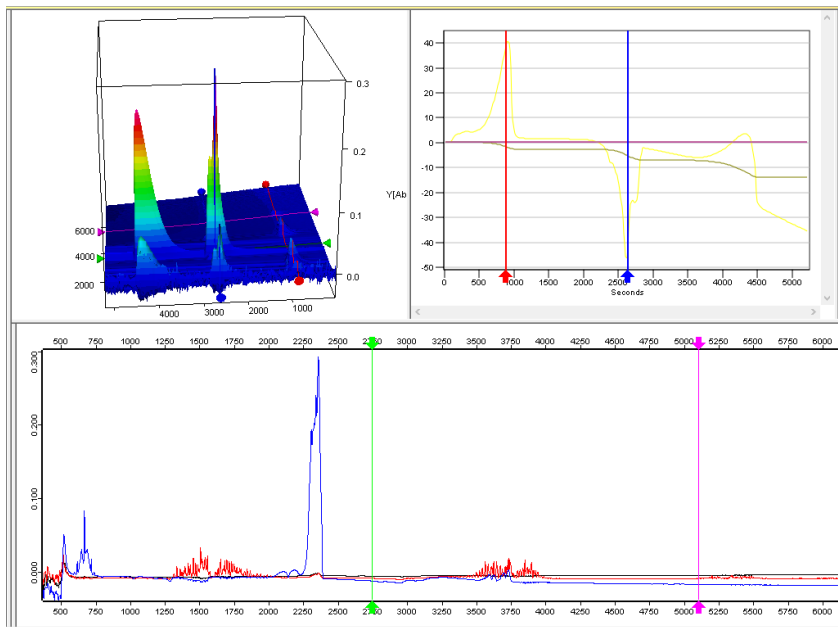


Coupling TGA/IR

- ▶ TGA - termogravimetrická analýza
- ▶ Plyny vznikající během degradace vzorku vedeme do měřicí cely a pomocí IR spektroskopie stanovíme jejich složení
- ▶ Během transportu plynů z pece do měřicí cely dochází k velkému zředění plynu, proto je nutné používat citlivější detektory (MCT)



Coupling TGA/IR



Coupling GC/IR

- ▶ GC - plynová chromatografie
- ▶ Méně citlivé než GC/MS, ale umožňuje analýzu stereoizomerů.
- ▶ Interferogramy je nutné snímat v krátkých časových intervalech



- ▶ Identifikace sloučenin srovnáním spekter s databází
- ▶ Kontrola čistoty připravených produktů, výhodou metody je její vysoká citlivost
- ▶ Kvalitativní a kvantitativní analýza polymerů, analýza degradačních produktů
- ▶ Monitorování polymerizačních reakcí
- ▶ Analýza povrchových vrstev s využitím ATR
- ▶ Kvantitativní analýza - Lambert-Beerův zákon:
 - ▶ Plyny: $A = \frac{\rho \epsilon l}{RT}$
 - ▶ Kapaliny: $A = \epsilon c l$
 - ▶ Je nutné zvolit vhodný pás - vysoký absorpční koeficient, bez překryvu s okolními pásy, symetrický a vykazující lineární závislost intenzity na koncentraci

Využití IR spektroskopie v oblasti restaurování a konzervování uměleckých děl

- ▶ Výhodou IR spektroskopie je nízká spotřeba vzorku, příp. nedestruktivnost metody, při použití bezkontaktního spektrometru.



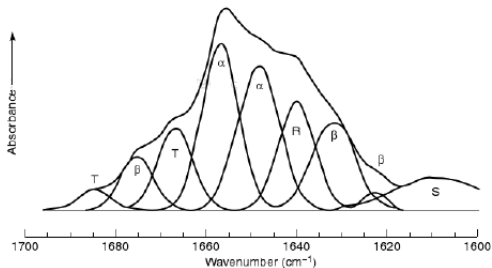
Využití IR spektroskopie v oblasti restaurování a konzervování uměleckých děl

- ▶ Rutinně lze provést analýzy pigmentů, pojiv, organických složek (dřevěné rámy, povrchové úpravy, apod.)
- ▶ Mezi speciální aplikace patří např. datování dřeva, které může být pro mladší dřevěné předměty podstatně přesnější než datování pomocí ^{14}C .
- ▶ FT-IR mikroskop se lze využít k analýze nábrusů a identifikaci složení a stratigrafie vrstev



Využití IR spektroskopie v biologii

- ▶ IR spektroskopii lze využít ke studiu biologických systémů, tzn. lipidů, proteinů, peptidů, biomembrán, nukleových kyselin, tkání, buněk, atd.
- ▶ U fosfolipidů lze stanovit konformaci řetězce a tím získat informace o uspořádání v buňce
- ▶ IR spektra proteinů obsahují výrazné absorpční pásy amidové skupiny, podle jejich vlnočtu a intenzity lze určit konformaci a sekundární strukturu (dekonvolucí a fitováním pásů)



Využití IR spektroskopie v biologii

- ▶ Spektra nukleových kyselin poskytují informace o konformaci hlavního řetězce kyseliny a o párování bází
- ▶ IR spektra lze využít i pro diagnostiku nádorů, např. sledováním závislosti polohy pásu deformační vibrace methylenové skupiny na tlaku lze odlišit zdravou a rakovinovou tkáň

