

Interakce molekul

s fotony

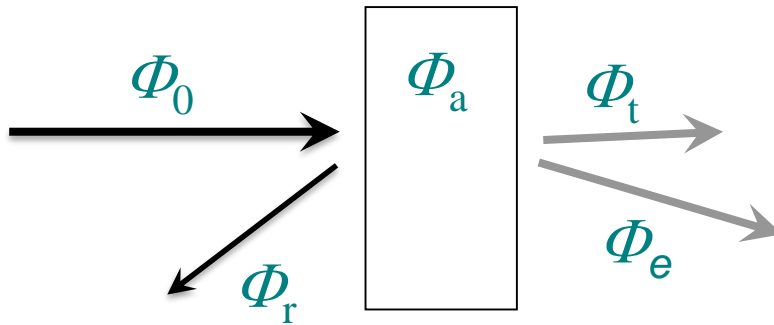
s elektromagnetickým zářením

Dominik Heger

C4660 Základy fyzikální chemie

Interakce molekul s fotony

Inter-akce: Absorpce, emise nebo rozptyl, interference



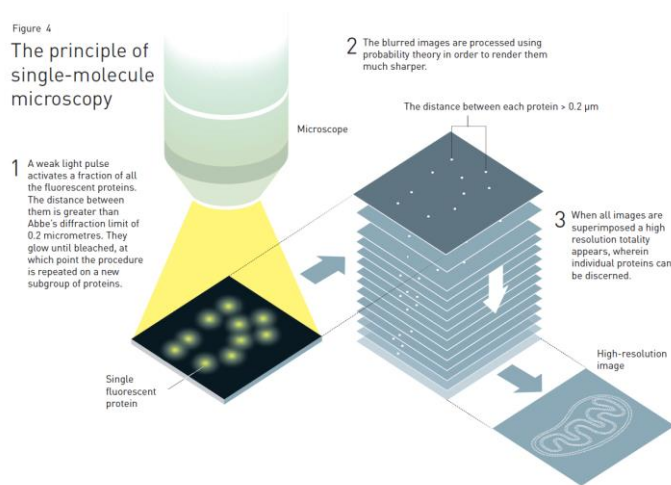
- Φ_0 Zářivý tok dopadající na vzorek.
- Φ_a Absorbovaný (pohlčený) zářivý tok.
- Φ_r Reflektovaný (odražený) zářivý tok.
- Φ_t Transmitovaný (prošlý) zářivý tok.
- Φ_e Emitovaný (vyzářený) zářivý tok.

The Nobel Prize in Chemistry 2014

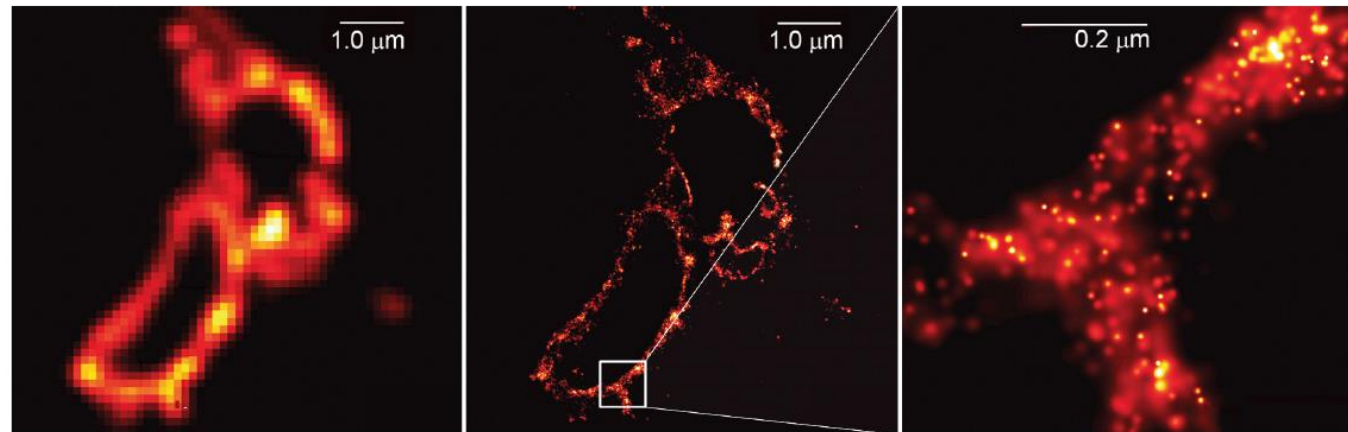
Eric Betzig, Stefan W. Hell, William E. Moerner

„for the development of super-resolved fluorescence microscopy“

Figure 4
The principle of single-molecule microscopy



Překonání Abbeho difrakčního omezení



Obsah

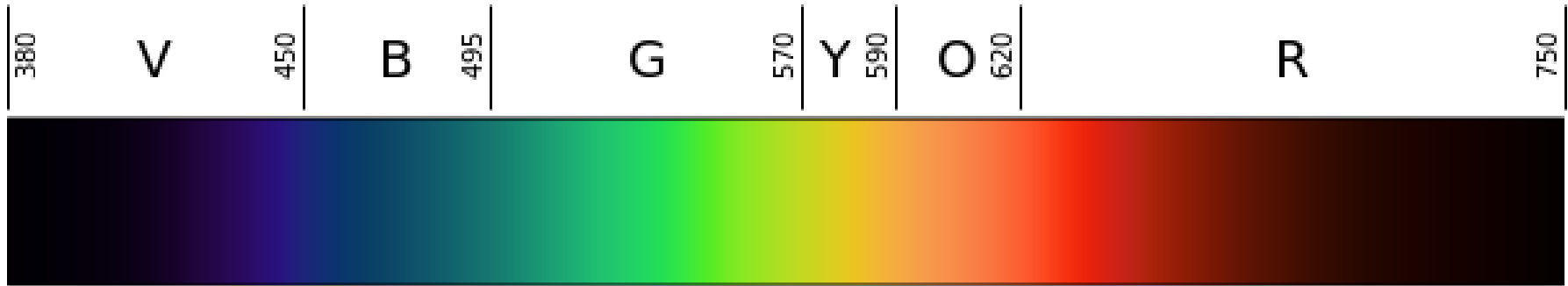
Procesy v mikrosvětě jsou kvantovány

1. Fotony (Einsteinův vztah)
2. Vyzařování černého tělesa
3. Čarová spektra plynů
4. Heisenbergův vztah neurčitosti
5. Boltzmannovo rozdělení
6. Einsteinovy koeficienty stimulované emise a absorpce jsou shodné

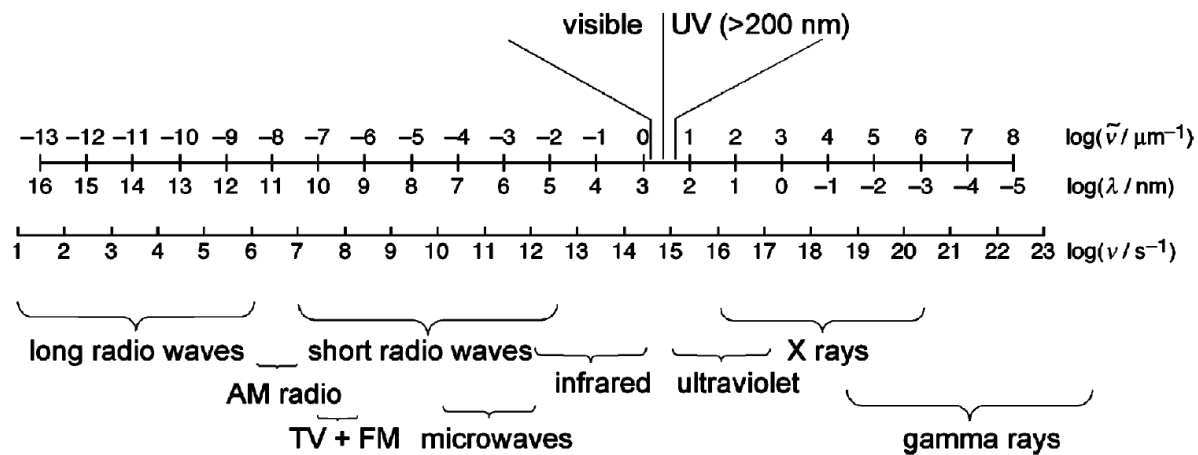
Úvod do spektroskopie

1. Mechanismus vidění
2. Absorpce, emise, rozptyl, difrakce
3. Základy vybraných spektroskopických metod

Viditelné světlo



Elektromagnetické záření

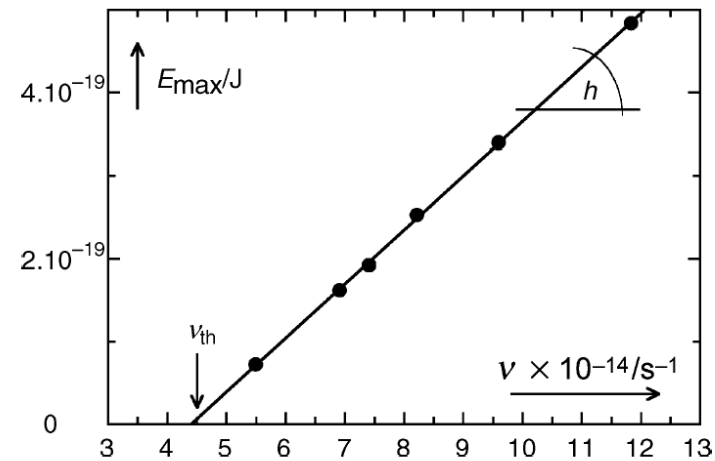
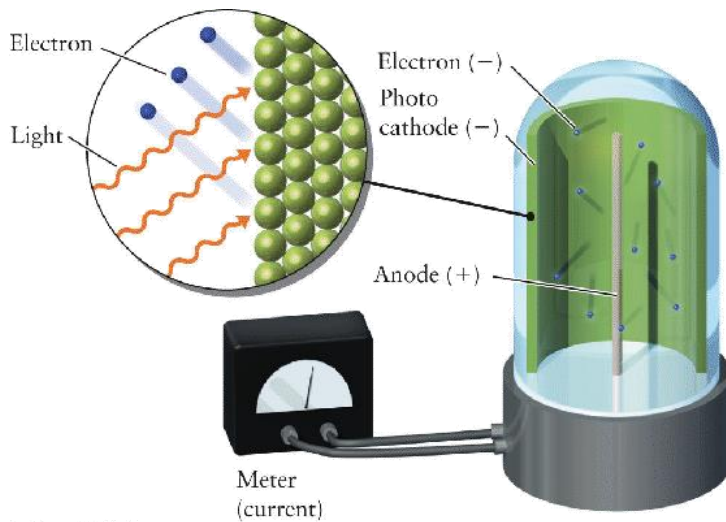


Fotoelektrický jev



Heinrich Hertz

Pozorován Herzem 1887



Pohlčení světla probíhá po kvantech.

$$E_p = h\nu$$

Einsteinova rovnice

- Pohlčení světla probíhá po kvantech.
- Světlo je kvantováno v malých dávkách, které se nazývají fotony.

Einsteinova rovnice

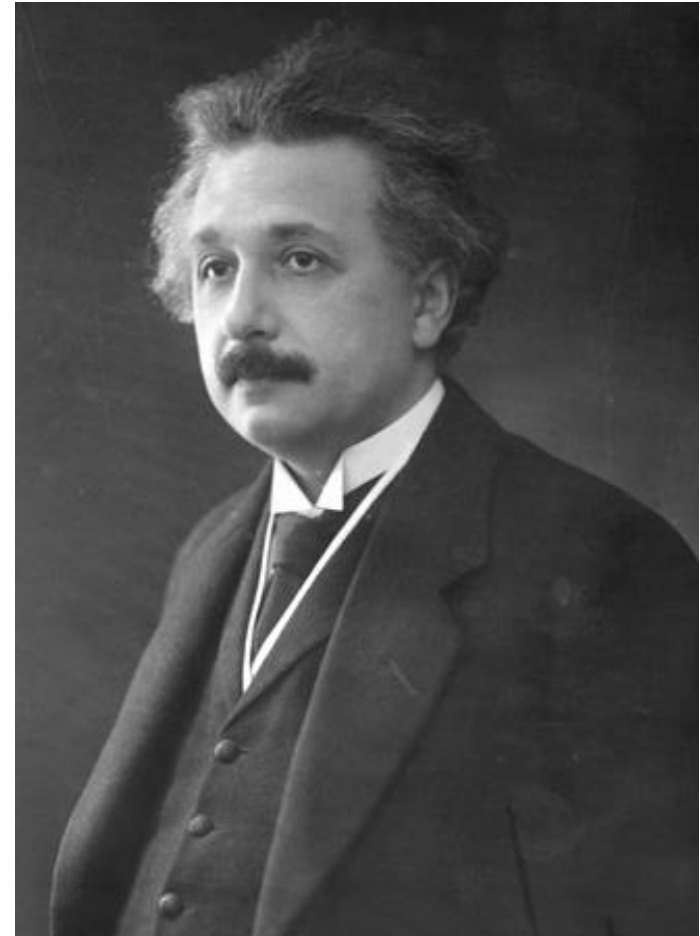
$$E_p = h\nu$$

Plankova konstanta

$$h = 6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Frekvence

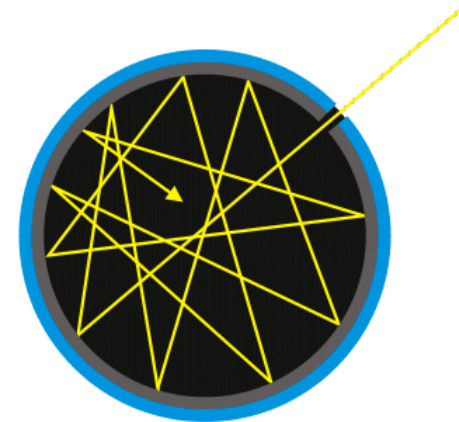
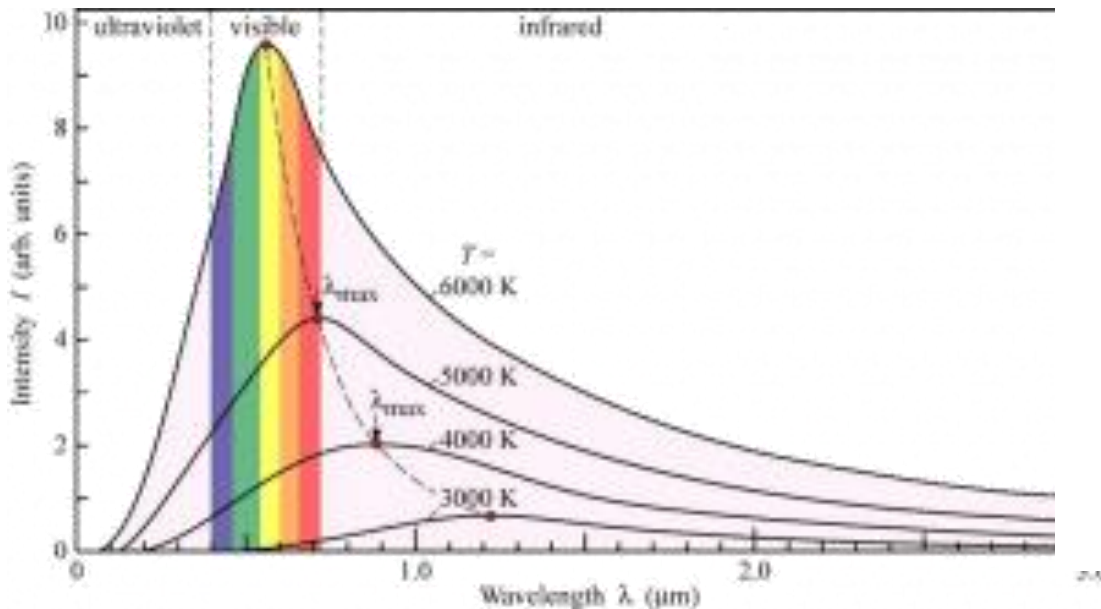
$$\nu, [\nu] = \text{s}^{-1}$$



Albert Einstein

Záření „černého tělesa“

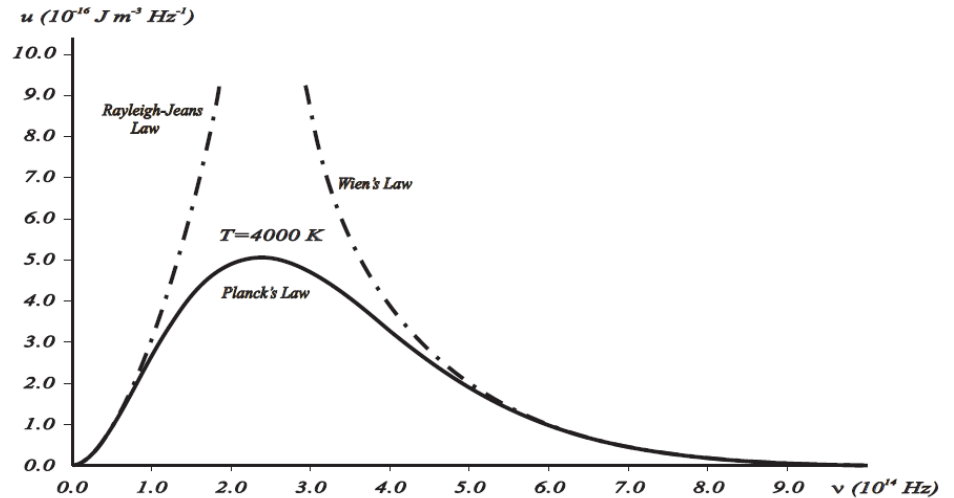
Černé těleso – je černé, protože pohltí všechno záření, které na něj z venku dopadne, vyzáří takové záření, jaké odpovídá jeho rovnovážné teplotě



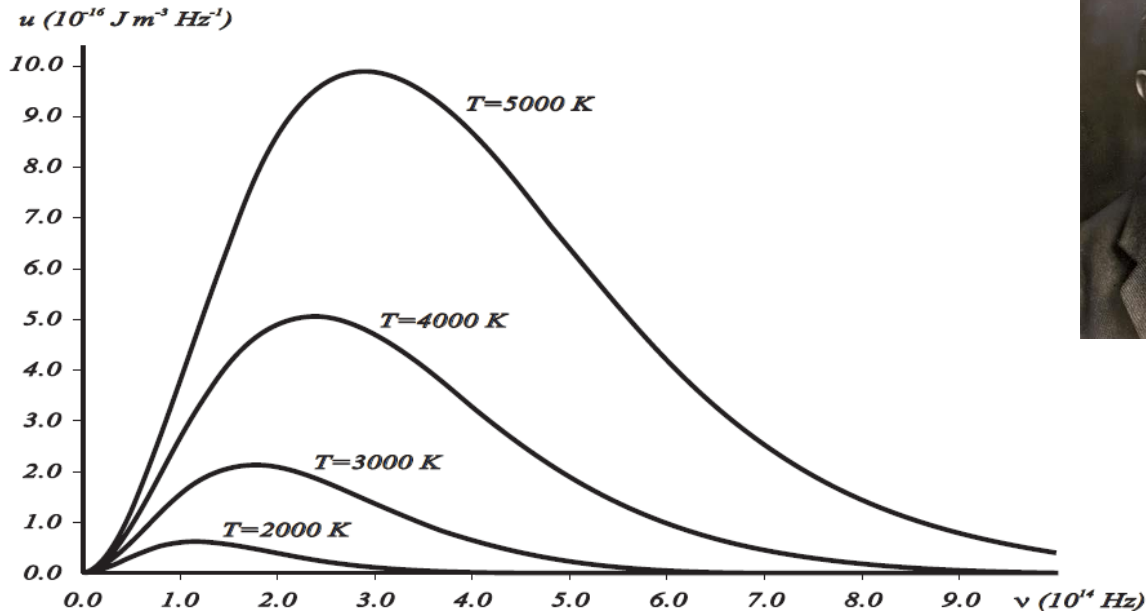
Conceptual Black Body

Hustota energie záření

Záření černého tělesa nelze vysvětlit klasickou fyzikou (tzv. ultrafialová katastrofa)



Planckovo rozdělení (1900)



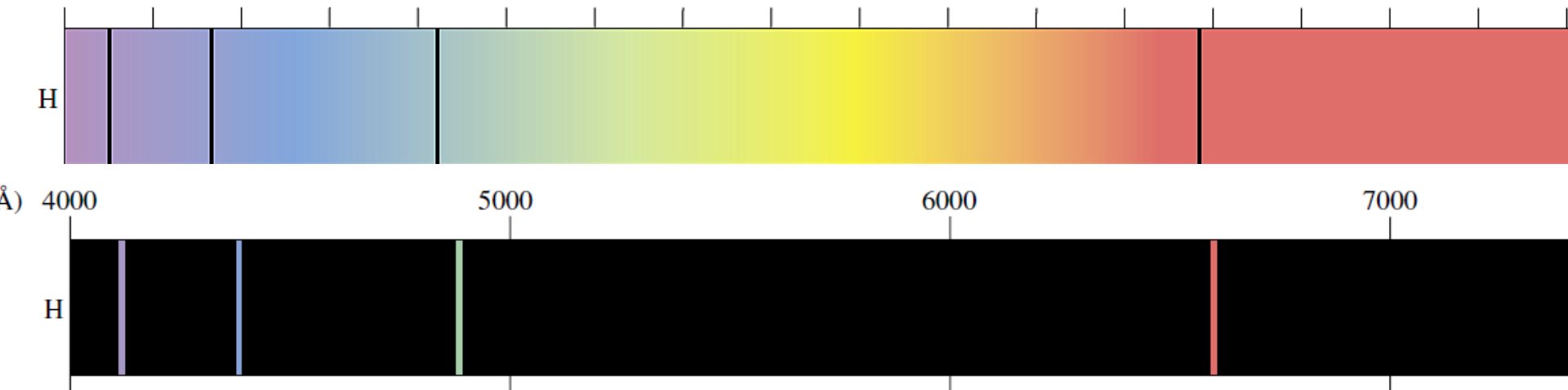
Max Planck

$$E = nh\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Záření a absorpce plynů

1. **Pozorování:** Anders Jonas Ångström (1814-1874, Švédsko)



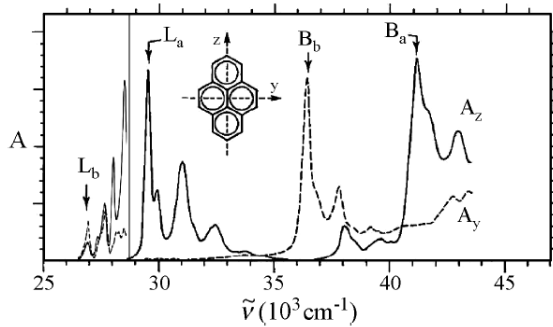
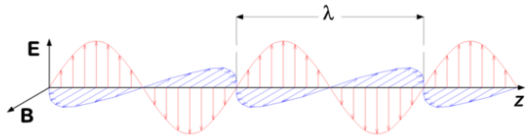
2. **Matematické vysvětlení:** Johann Jakob Balmer (1825-1898, Lausen, Švýcarsko)

$$\lambda = h \times \left(\frac{n^2}{n^2 - m^2} \right); h = 3645 \frac{\text{mm}}{10^7}; m = 2;$$

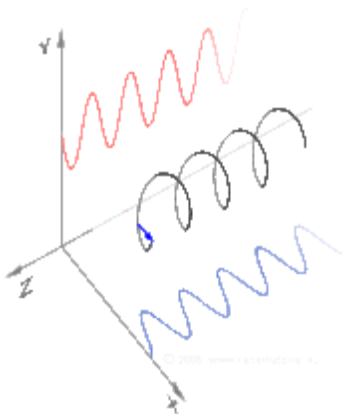
3. **Fyzikálně-chemický význam:** Niels Bohr (1885-1962, Dánsko)

Světlo – korpuskule i vlna – polarizace záření

Lineárně polarizované záření



Kruhově polarizované záření



Strašek paví

Einsteinova rovnice

$$E_p = h\nu$$

Planckova konstanta

$$h = 6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Frekvence

$$\nu, [\nu] = \text{s}^{-1}$$

$$c = \lambda\nu$$

$$\lambda = 1/\tilde{\nu}$$

$$c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$$



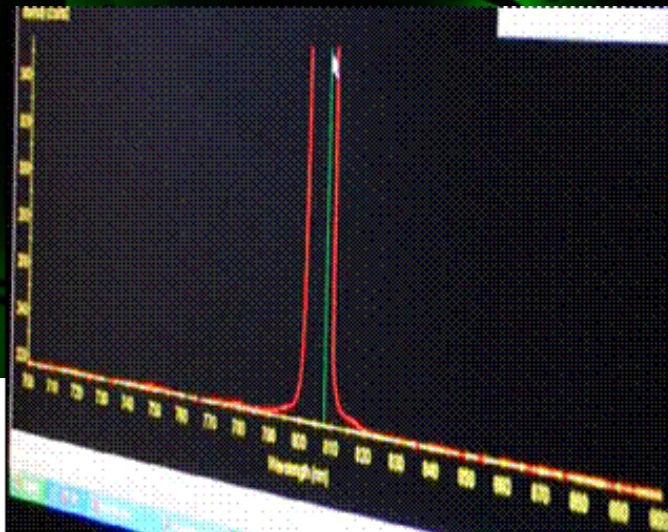
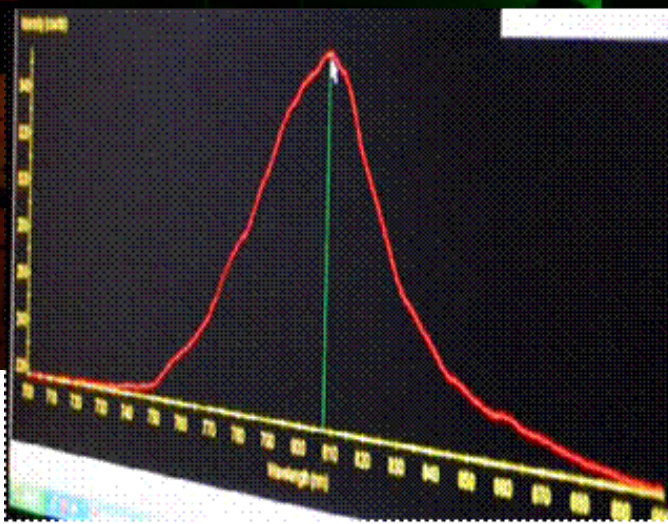
Heisenbergův princip neurčitosti

Pulsovaný laser × ustálený zdroj světla

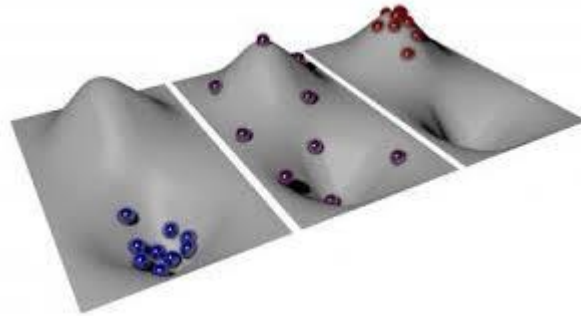
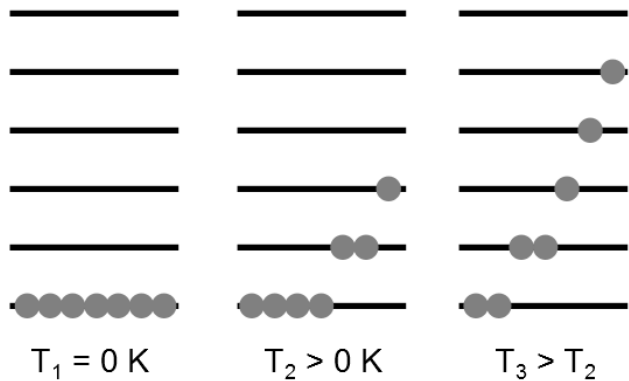
$$\Delta x \Delta p_x \geq h/2\pi$$

$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$$

$$h = 6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$$



Boltzmannovo rozdělení



Ludwig Boltzmann

$$p_i = \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^M e^{\frac{-E_j}{k_B T}}}$$

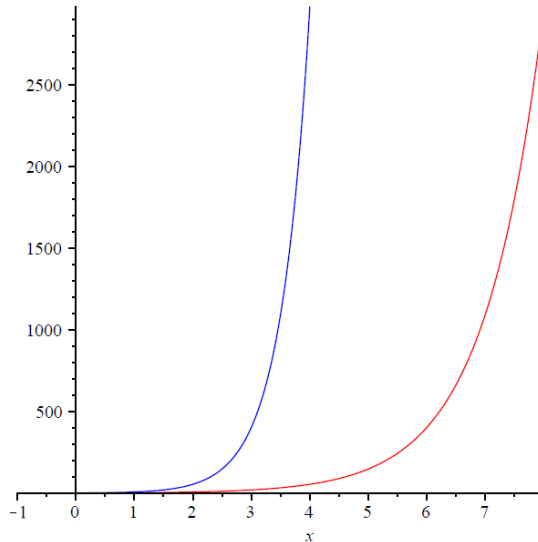
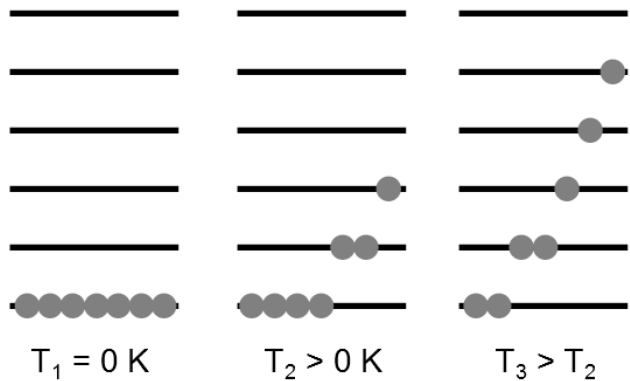
k_B Boltzmannova konstanta

p_i pravděpodobnost obsazení stavu i

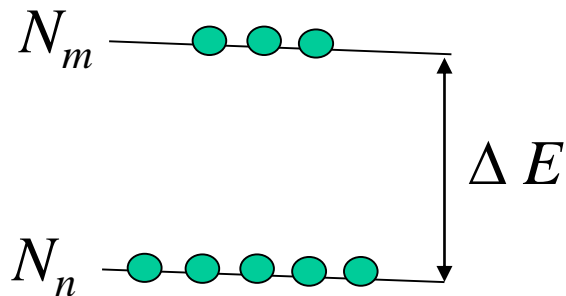
T termodynamická teplota

M celkový počet dostupných stavů v daném systému

Boltzmannovo rozdělení



Ludwig Boltzmann



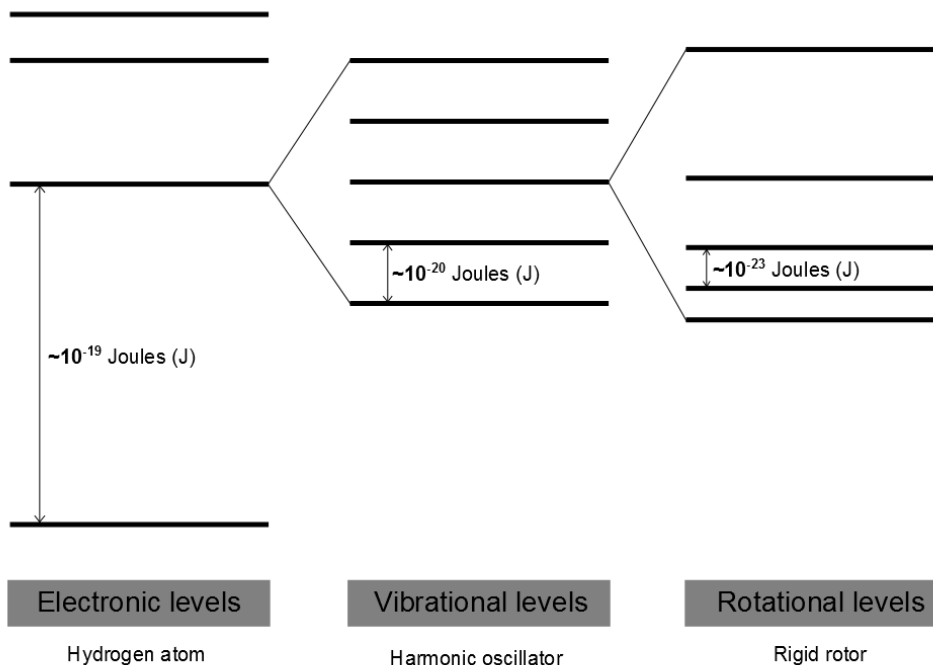
Boltzmannův faktor

$$N_n / N_m = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Boltzmannovo rozdělení

Jaké budou rozdíly energií dvou hladin [J] a jaký bude Boltzmannův faktor pro přechody odpovídající nejnižší elektronové absorpci pro atom vodíku (z 1s do 2s, když $Ry = 13.6 \text{ eV}$), typické vibrační $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ a rotační $\nu = 30 \text{ GHz}$ excitaci při 300 K?

	$E = 10.2 \text{ eV}$	$\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$	$\nu = 30 \text{ GHz}$
E / J	1.63×10^{-18}	5.96×10^{-20}	1.98×10^{-23}
N_n / N_m	2.30×10^{171}	1.77×10^6	1.0048



Ludwig Boltzmann

$$N_n / N_m = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

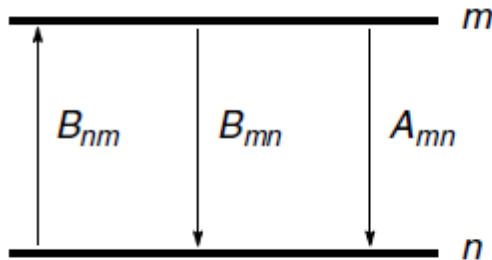
$$k_B = 1.380648 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$h = 6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$$

$$e = 1.60217662 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Einsteinovy koeficienty



B_{nm} : Einsteinův koeficient (stimulované) absorpce.

B_{mn} : Einsteinův koeficient stimulované emise.

A_{mn} : Einsteinův koeficient spontánní emise.

Fotostacionární stav při osvětlení černým tělesem

$$\frac{dN_m}{dt} = \frac{dN_n}{dt} = 0$$

$$\frac{dN_m}{dt} = B_{nm}N_n\rho_\nu - N_m[A_{mn} + B_{mn}\rho_\nu] = 0$$

$$\rho_\nu = \frac{A_{mn}/B_{nm}}{N_n/N_m - B_{mn}/B_{nm}}$$

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

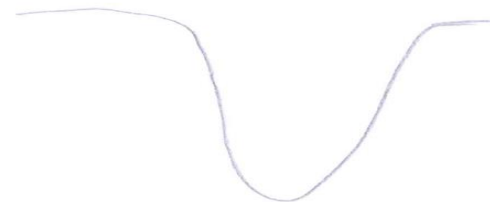
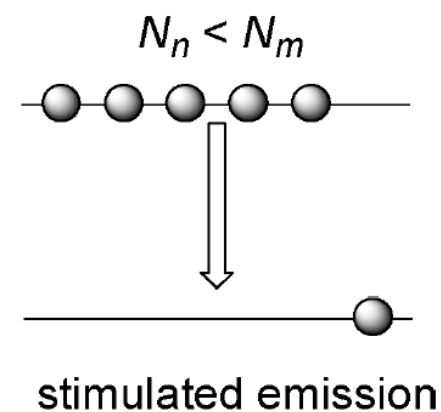
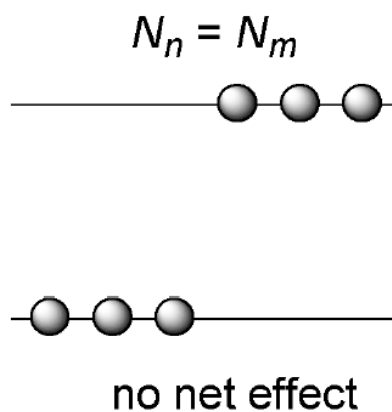
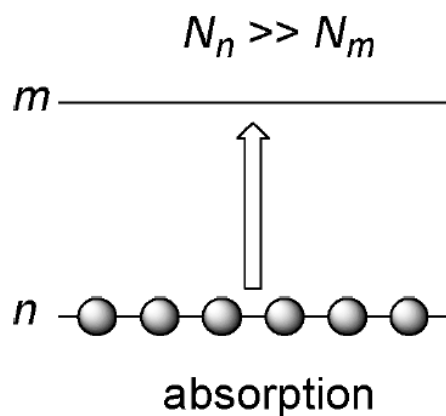
$$N_n/N_m = e^{\frac{h\nu}{k_B T}} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

$$B_{mn}/B_{nm} = 1$$

$$A_{mn}/B_{nm} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

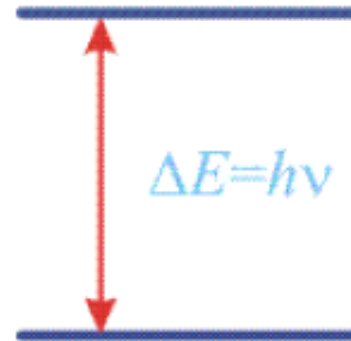
$$A_{mn} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{nm}$$

Celková interakce elektromagnetického záření s dvouhladinovým systémem

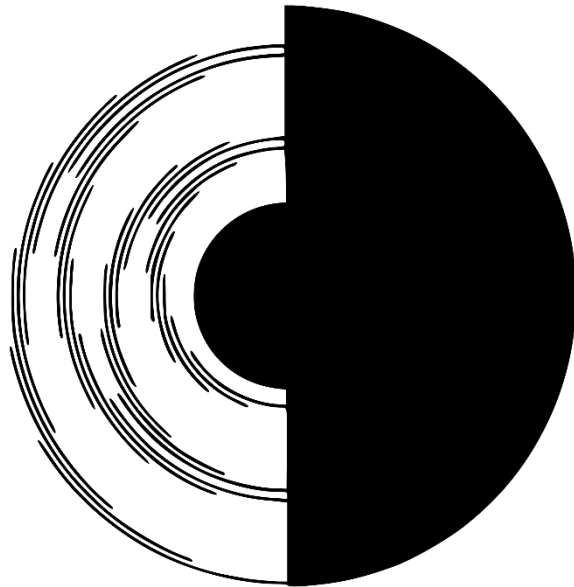


Nutná podmínka spektroskopického přechodu

$$E_p = h\nu = \Delta E$$



Benhamovy disky



https://www.youtube.com/watch?v=9_0Z4Bi3JQo

Co jste viděli?

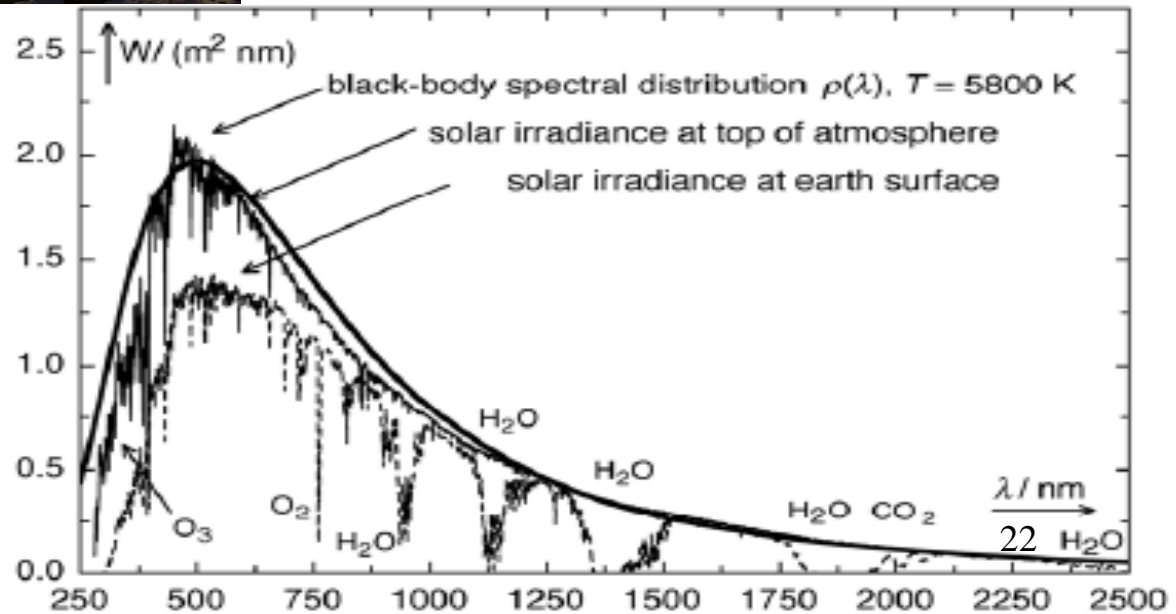
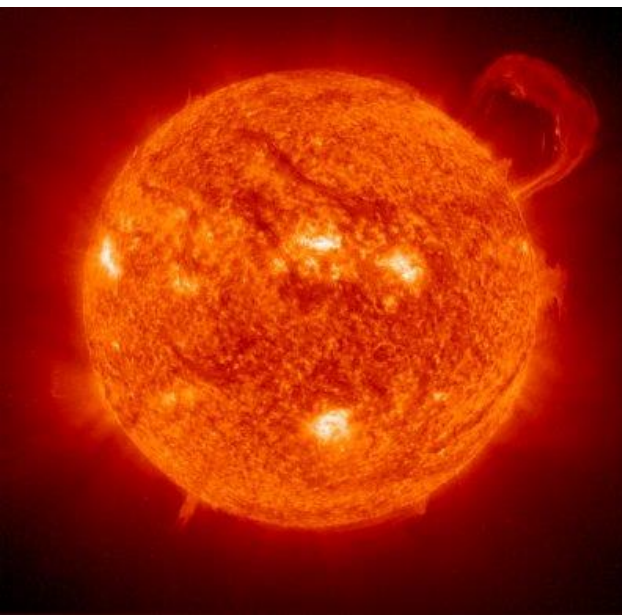
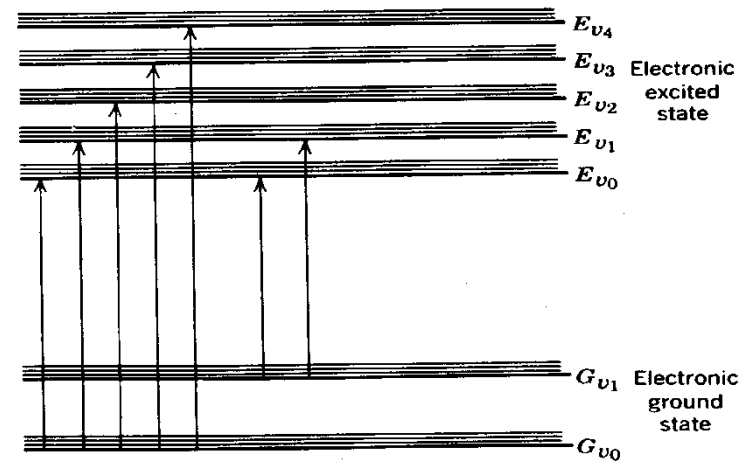
- Popište zajímavé pozorování.

„When the disk is spun, arcs of pale color, called Fechner colors or pattern-induced flicker colors (PIFCs), are visible at different places on the disk. Not everyone sees the same colors.“

Proč jsou vidět barevné pruhy?

- Vyslovte pracovní hypotézu.

Sluneční světlo

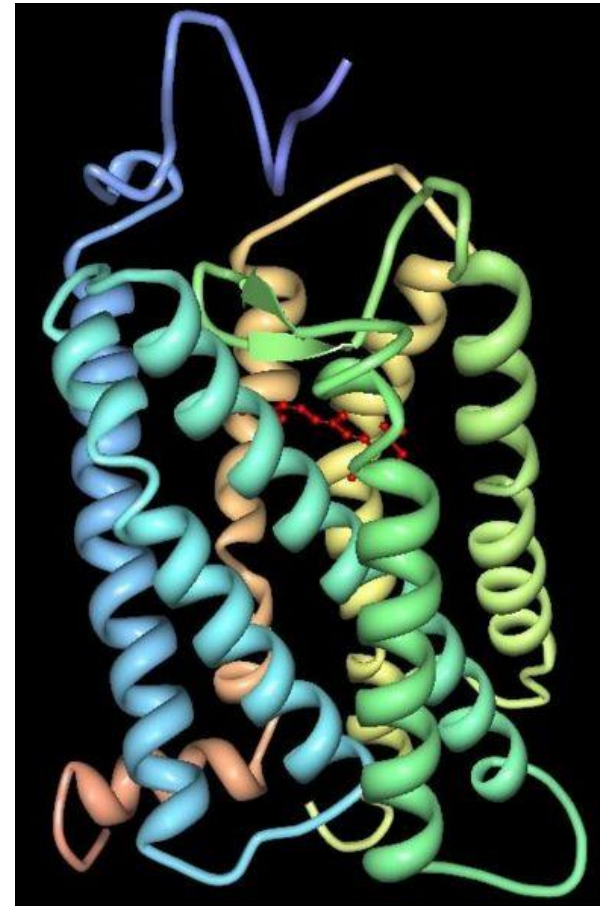
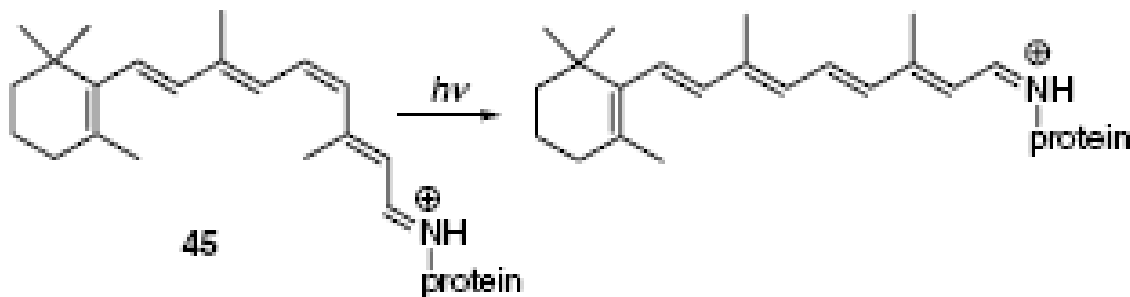
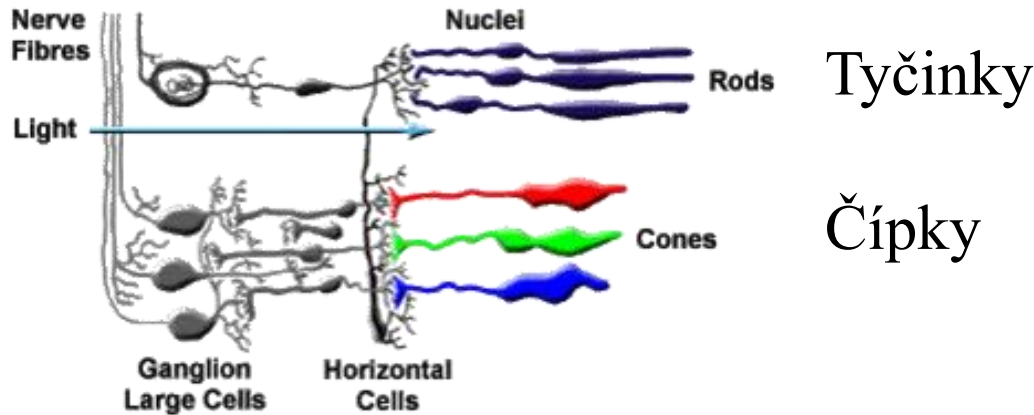


Fotochemie vidění

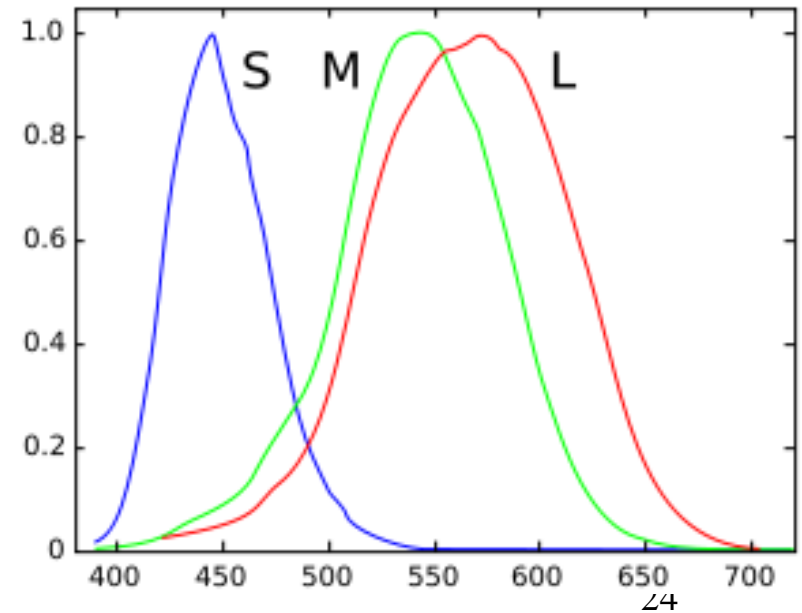
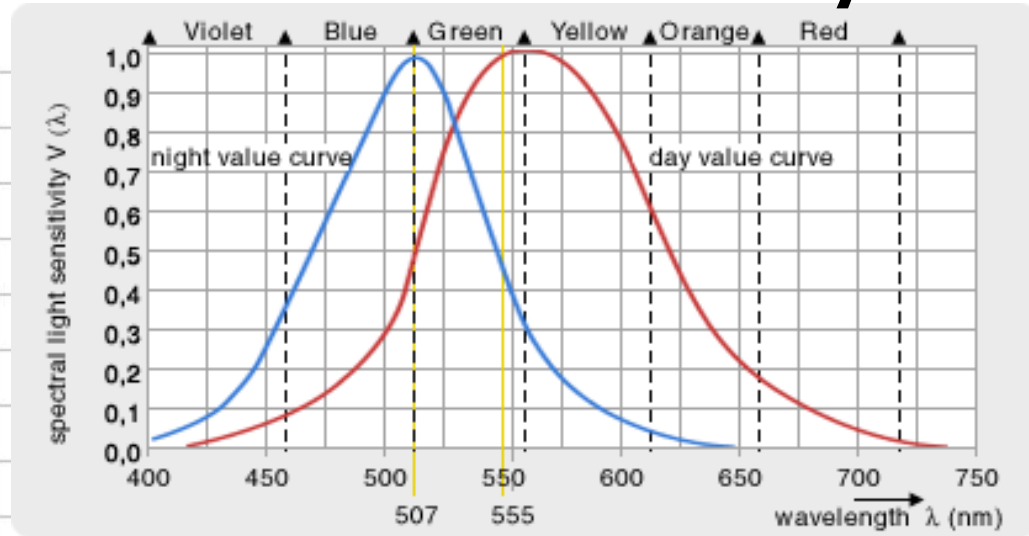
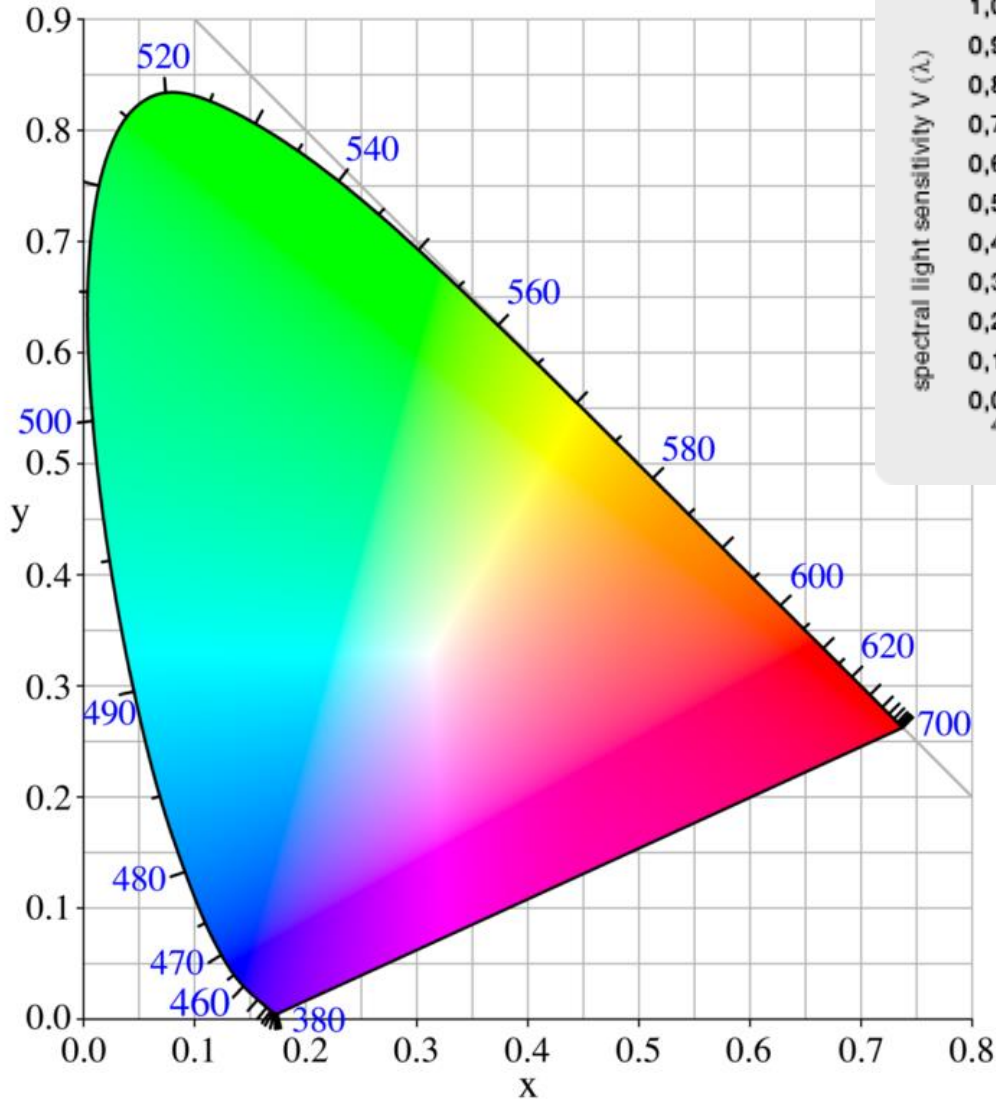
Mechanismus fototransdukce

Rhodopsin = 11 - *cis* retinal + opsin

The Retina



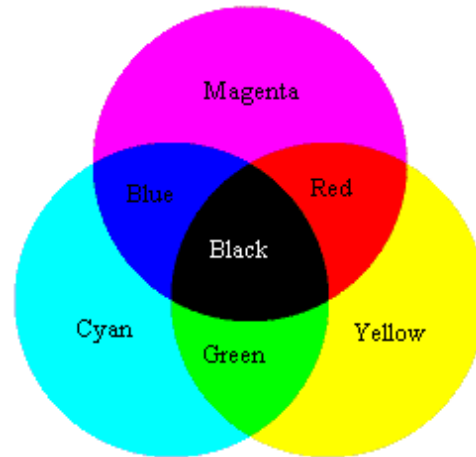
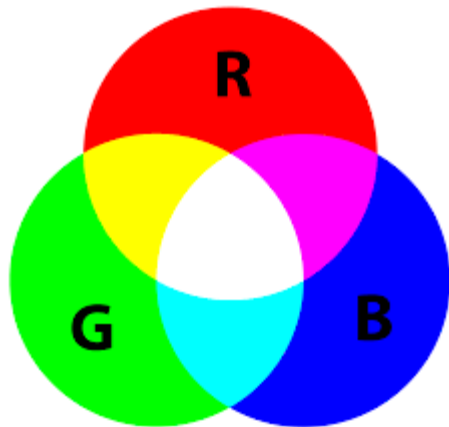
Co jsou komplementární barvy?



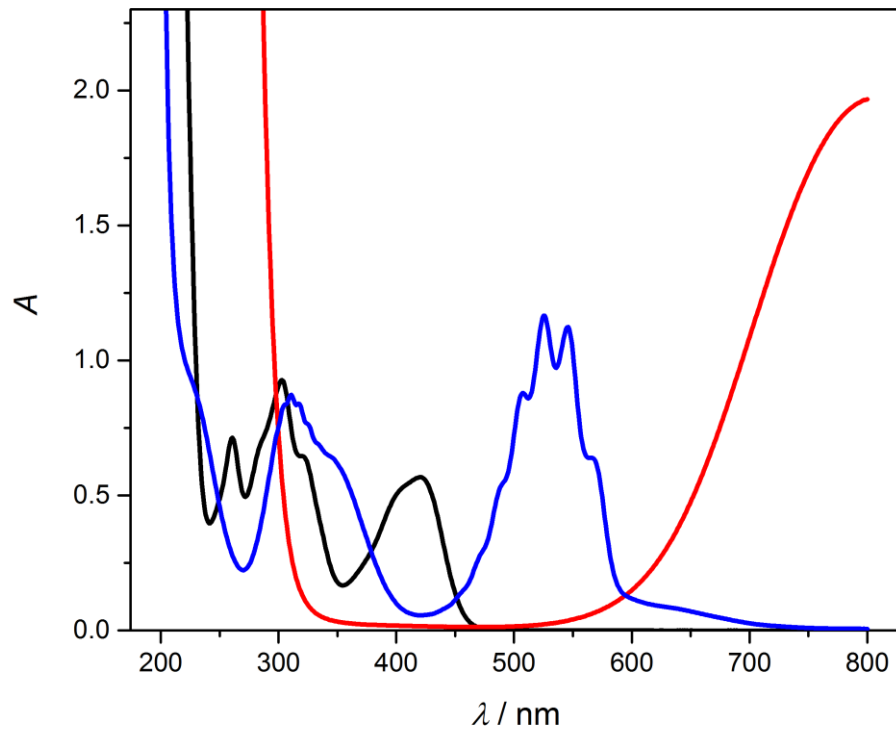
CIE 1931 xy diagram chromaticity

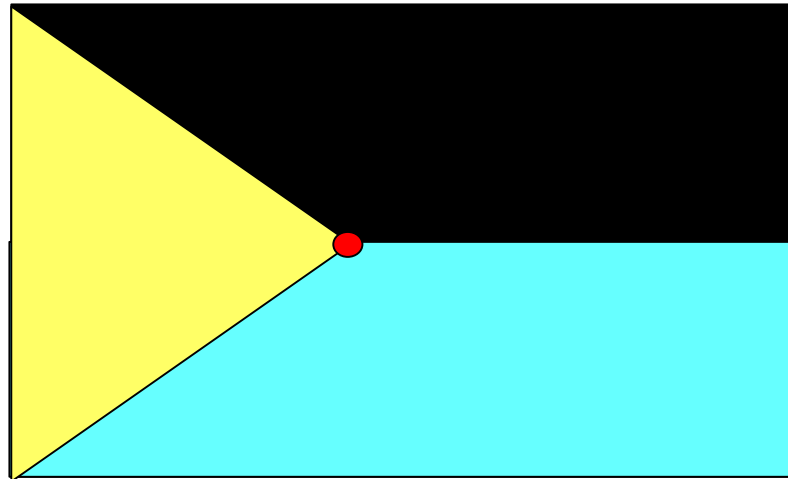
Normalizovaná odezva lidských čípků

Aditivní x subtraktivní barvy



Jakou barvu má roztok?





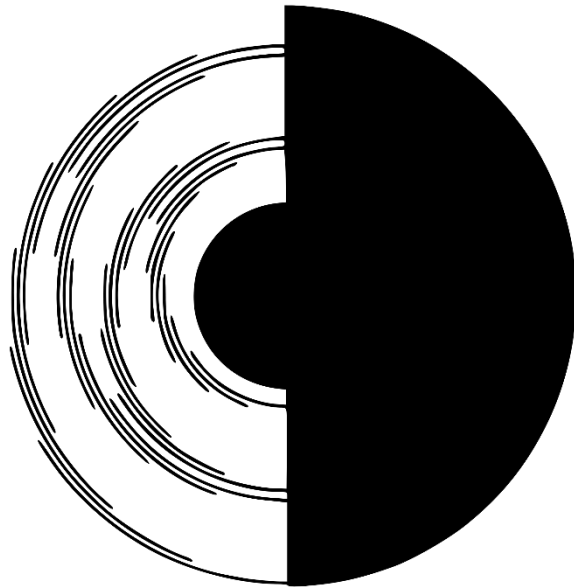
Optický klam

- Co vidíme?
- Která barva vymizí první?
- Má toto pozorování něco společného s Benhamovými disky?

Proč vidíme barvy na Benhamově disku?

Regenerace jednotlivých čípků je různě rychlá.

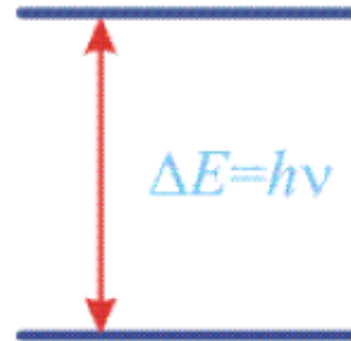
Benhamův disk



https://www.youtube.com/watch?v=9_0Z4Bi3JQo

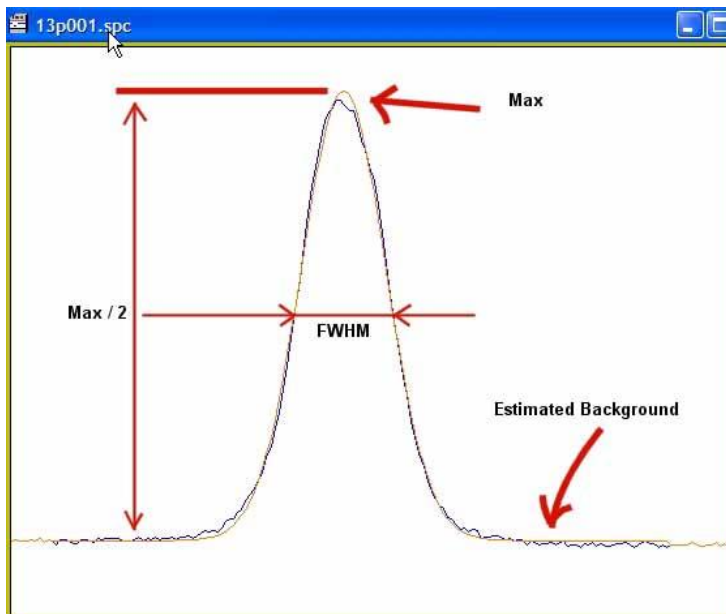
Nutná podmínka spektroskopického přechodu

$$E_p = h\nu = \Delta E$$



Charakteristiky spektrálních čar

- **POLOHA** - energie
- **INTENZITA** – povolenost – pravděpodobnost přechodu (množství látky – koncentrace)
- **ŠÍŘKA** – dynamika přechodu (či překryv více pásů)
FWHM – pološířka v půli výšky



Rozšíření – způsobené krátkou dobou života

- kolizemi
- přirozenou dobou života (přirozená šířka čáry)

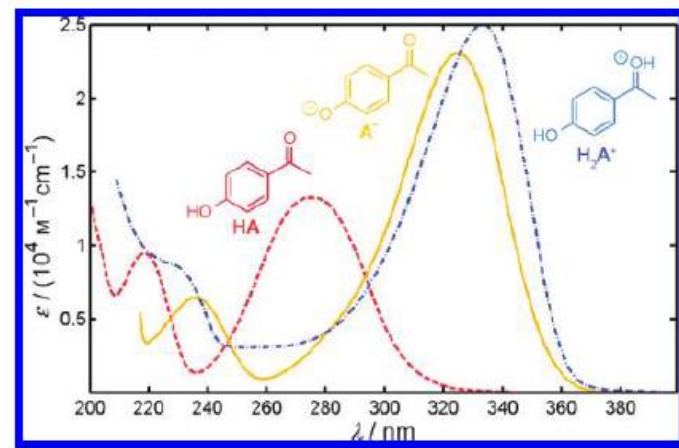
$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi \quad \delta \tilde{\nu} = \frac{5.3 \text{ cm}^{-1}}{\delta \tau / \text{ps}}$$

Spektrum – závislost na energii

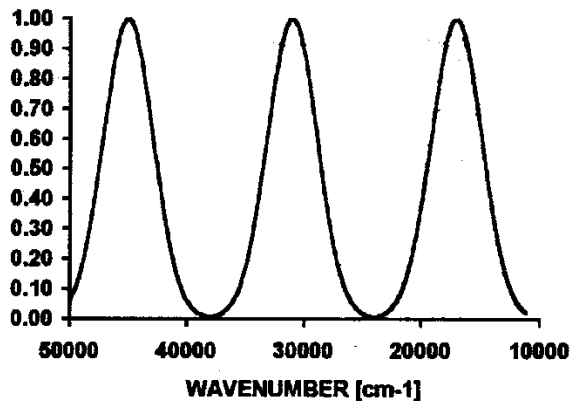
Abscisa (osa x) $\sim \Delta E \sim \tilde{\nu} \sim \frac{1}{\lambda}$

$$\Delta E = E_p = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$$

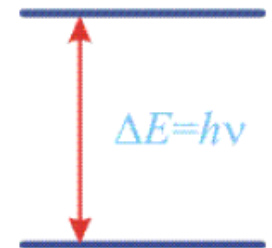
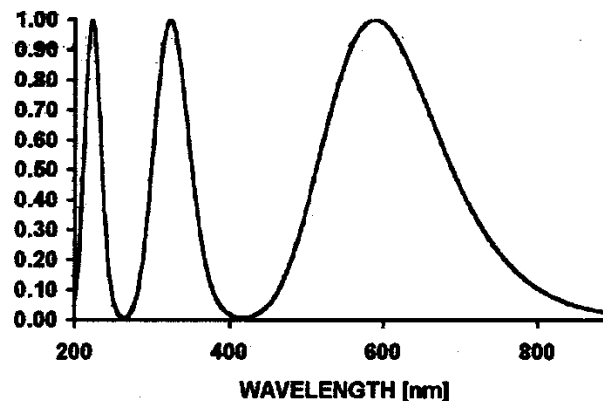
Poloha spektrální čáry, která ctí rezonanční podmínku.



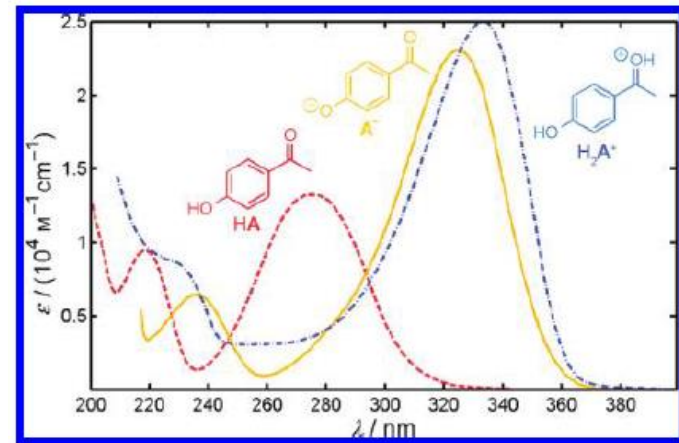
a)



b)



Spektrum



Abscisa (osa x) $\sim \Delta E \sim \tilde{\nu} \sim \frac{1}{\lambda}$

Ordináta (osa y) \sim intenzita \sim pravděpodobnost přechodu

Na ordinátě závisle proměnná, na abscise nezávisle proměnná.

Některý přechod je intenzivnější – „povolený“ než jiný.

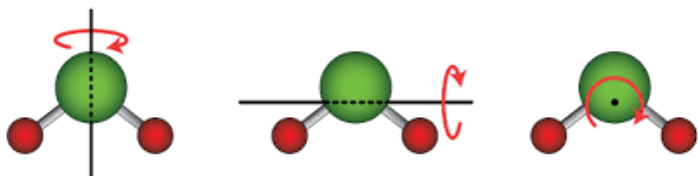
Méně povolené přechody – „zakázané“.

Dělení spektrálních metod

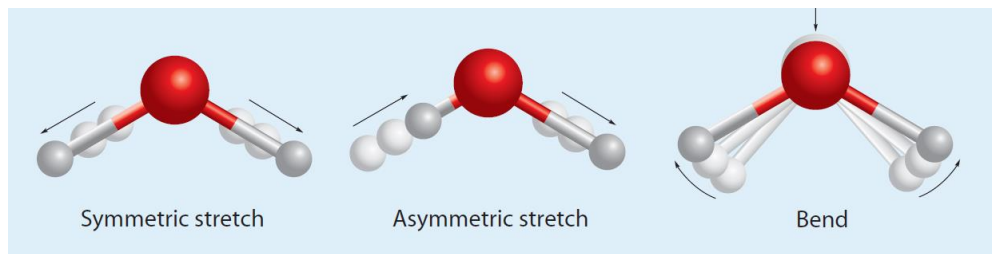
- Podle energie interagujícího záření: mikrovlnná, infračervená, viditelná, ultrafialová, rentgenová.
- Podle reakce molekul: rotační, vibrační, elektronová.
- Podle stylu interakce: absorpční, emisní, rozptyl.
- Konkrétní označení: NMR, UV-Vis, EPR, Mössbauerova spektroskopie,...

Spektra

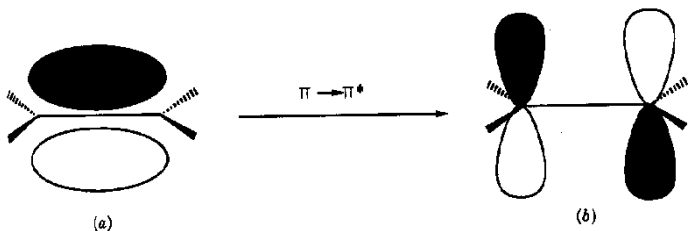
Rotační



Vibrační



Elektronová



Spektra čarová nebo pásová

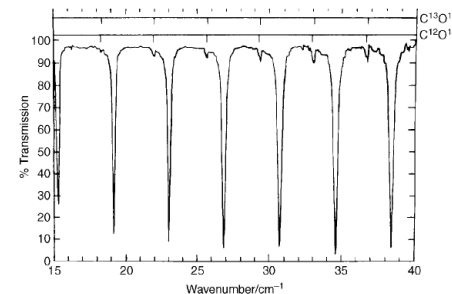
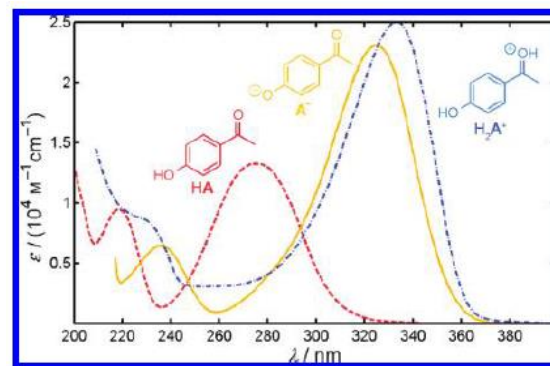
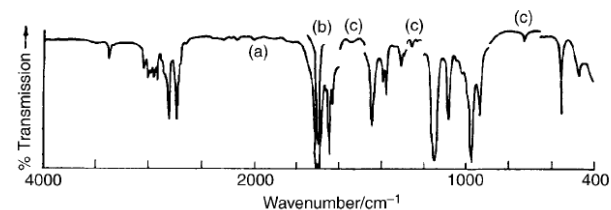
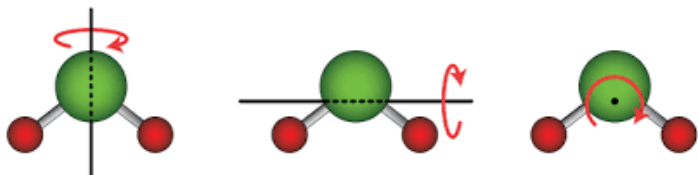


Figure 5.3 Far-infrared spectrum of CO showing transitions with $J'' = 3$ to 9. (Reproduced, with permission, from Fleming, J. W. and Chamberlain, J., *Infrared Phys.*, 14, 277, 1974. Copyright 1974 Pergamon Press)

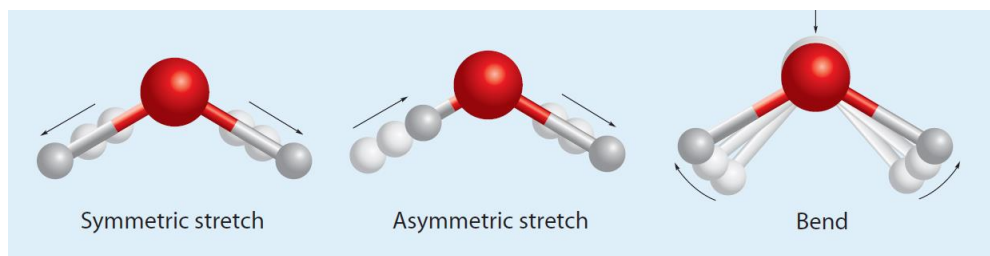


Spektra

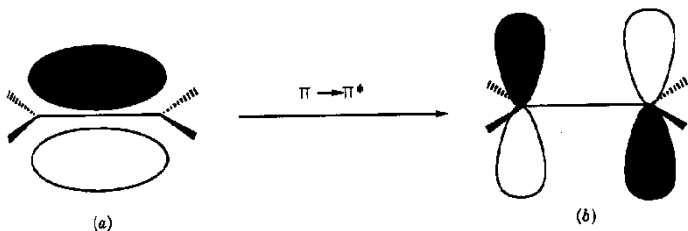
Rotační



Vibrační



Elektronová



Model

Tuhý setrvačnick

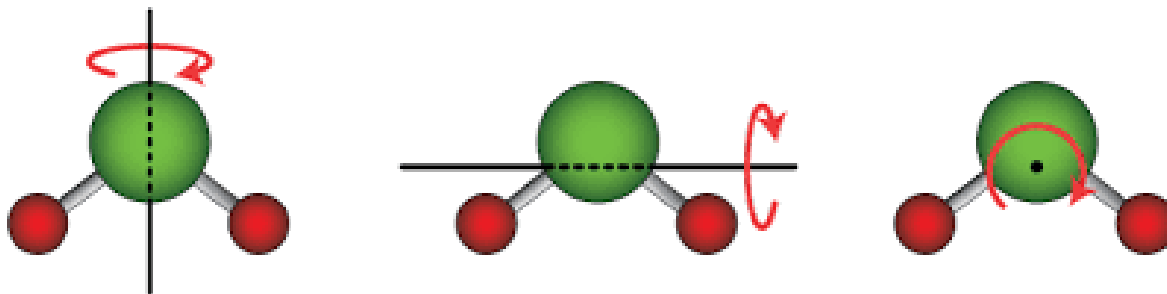
Harmonický
oscilátor

Atom vodíku

Model pro rotující molekuly

Model tuhého rotoru

- Atomy považujeme za hmotné bodové (bezrozměrné) objekty
- Vazby mezi atomy považujeme za pevné (nehmotné) tyčinky

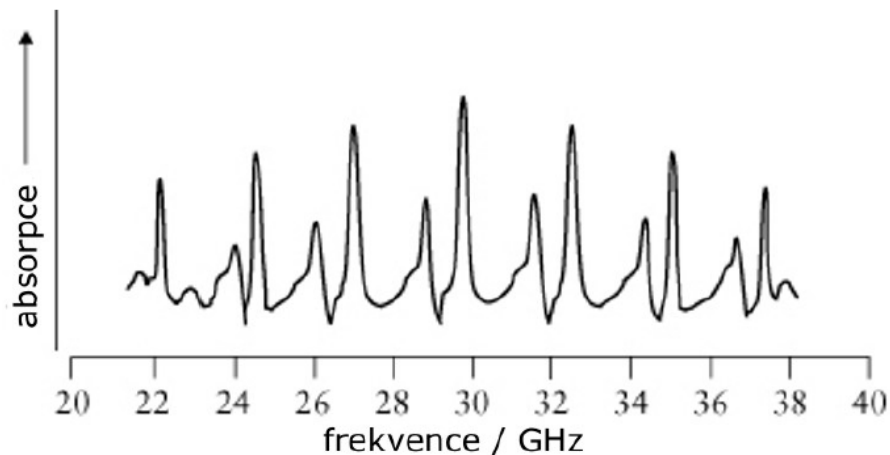


Moment setrvačnosti: $I = \sum mr^2$

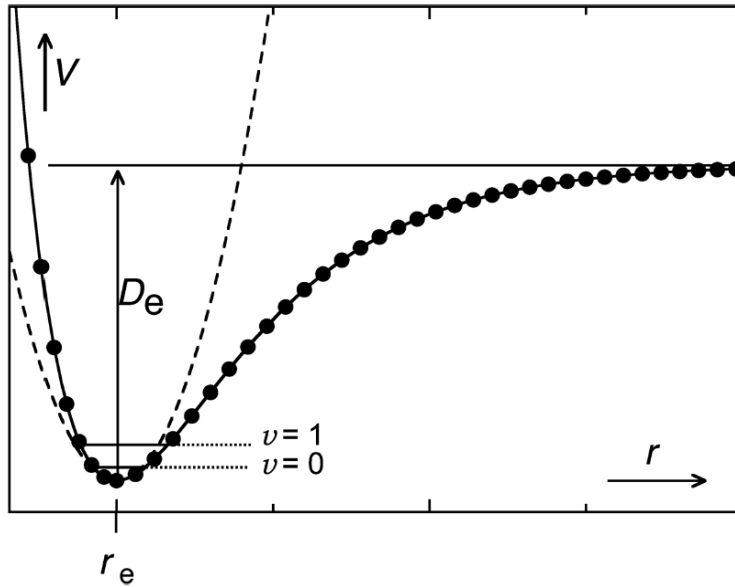
- Informace o hmotnostech a úhlech v molekule

Rotační spektra molekul

- v mikrovlnné oblasti (plynná fáze)
- jen speciální laboratoře (mezihvězdný prostor)
- **geometrická struktura (malých molekul)**
- energie rotace je kvantována (tuhý rotor – Schrödingerova rovnice)
- o energii rotace rozhoduje **moment setrvačnosti**
(je dán známými hmotnostmi jader a jejich vzdálenostmi...)



Model pro vibrace – harmonický oscilátor

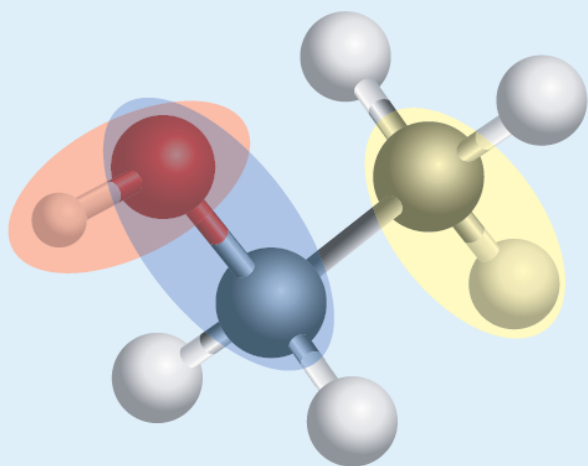


Potenciální energie pružiny: $E = 1/2kx^2$

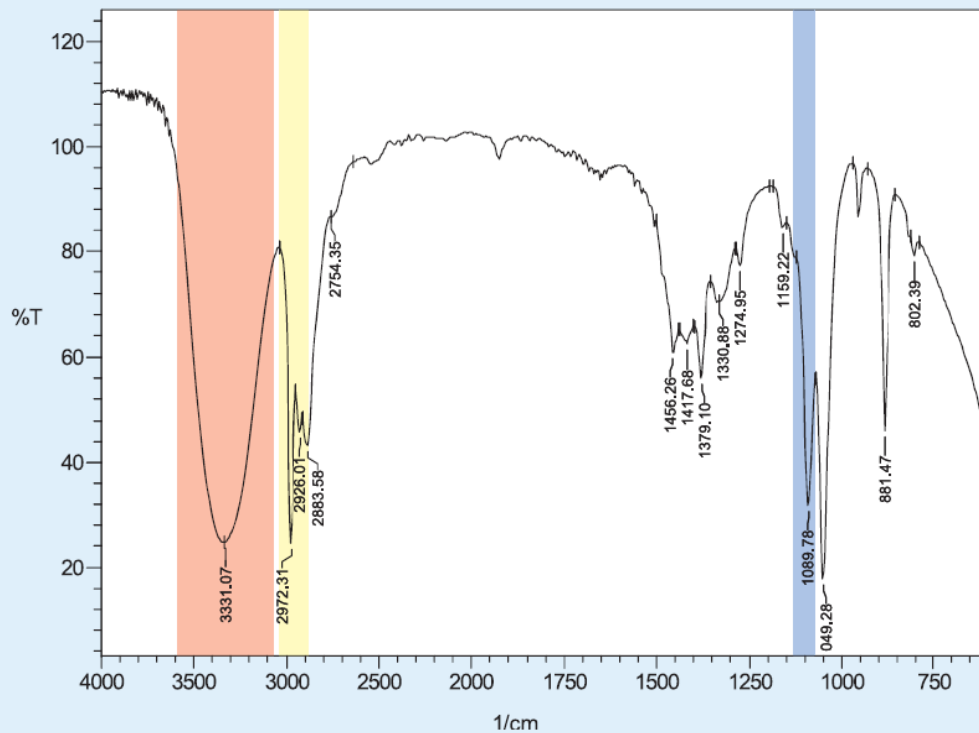
Figure 1.10 Potential energy diagram for a diatomic molecule. The dashed line is the harmonic approximation to the potential energy that is often used to determine vibrational wavefunctions and energies near the bottom of the potential well

Vibrační spektra

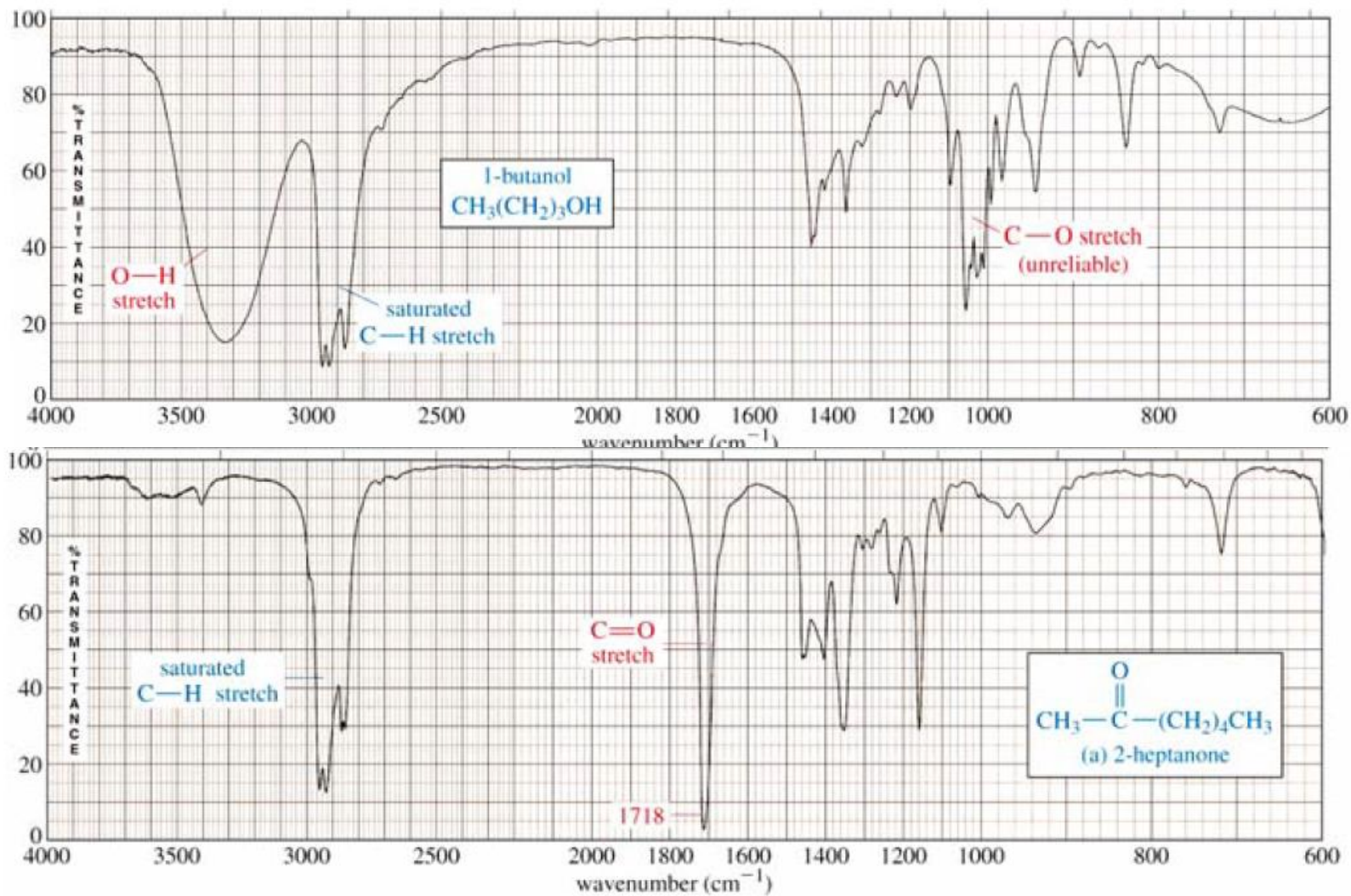
- „otisk palce“
- části molekul (C-H, NH₂, CH₃, NO₂, CO, fenyl...) se projevují typickými vibracemi – strukturní analýza



Ethanol
CH2CH2OH



CO vazba v alkoholu a ketonu



Vyšší harmonické frekvence a kombinální pásy

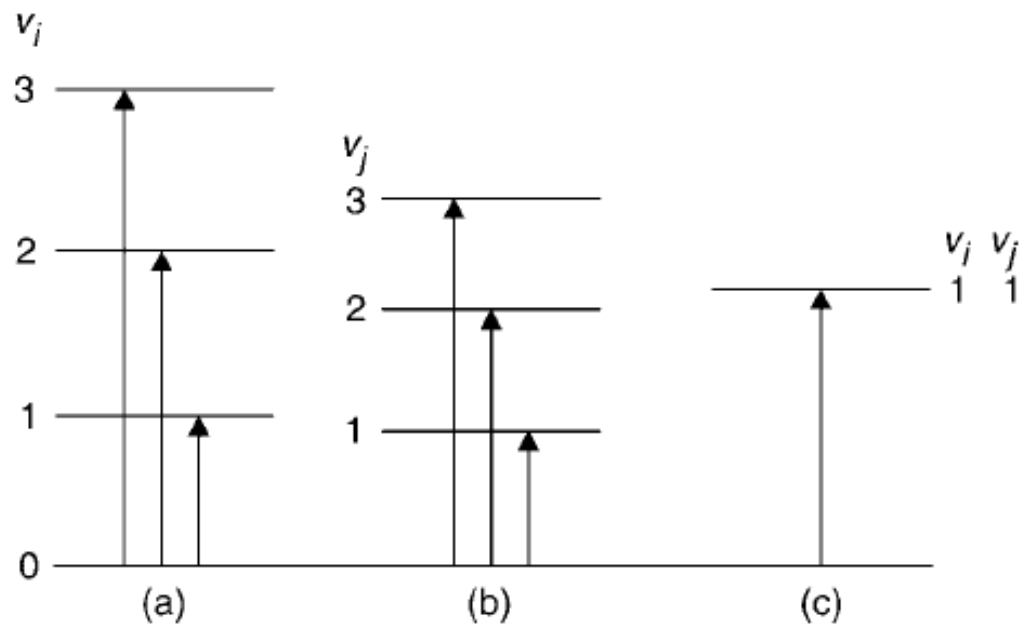
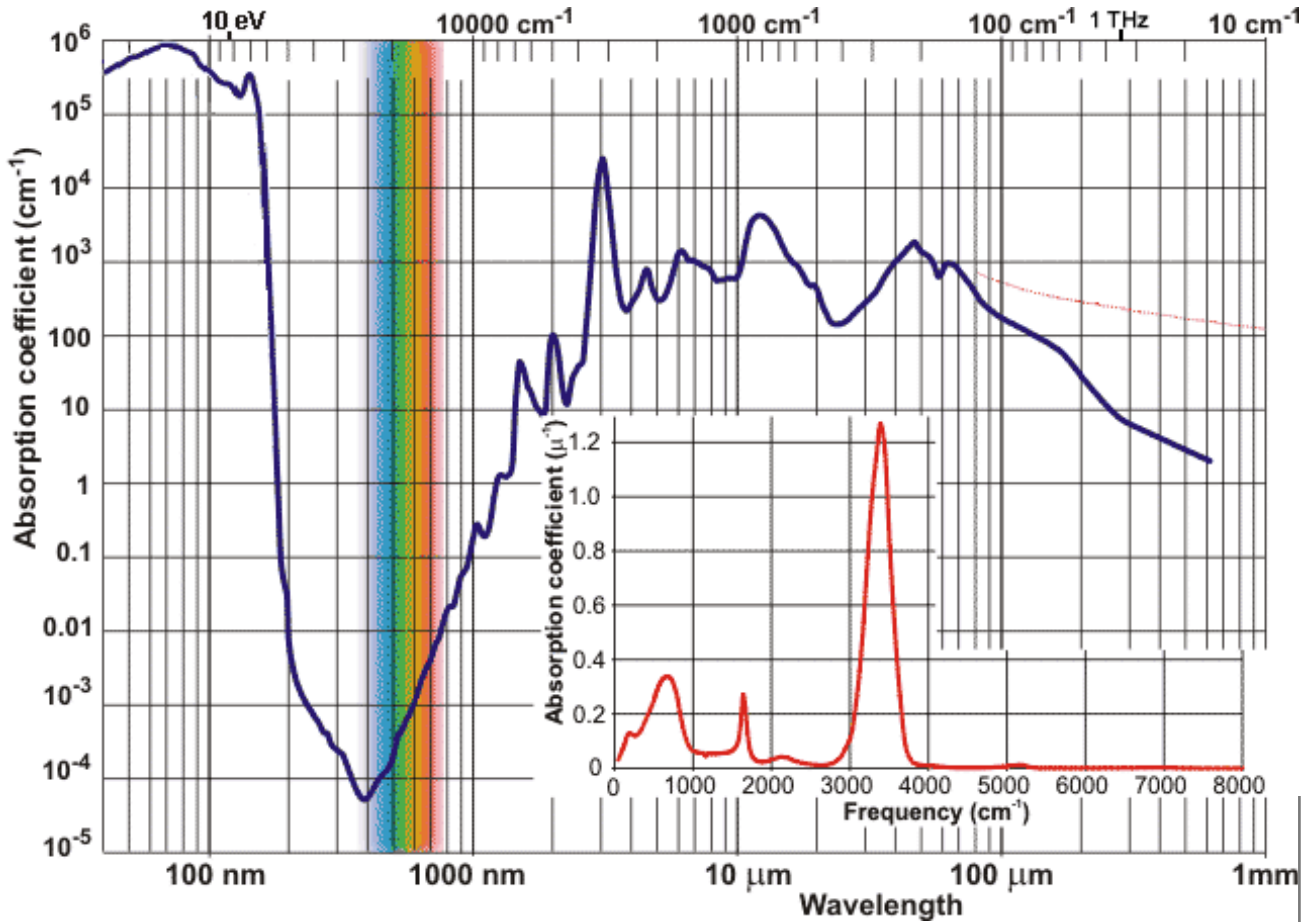


Figure 6.11 (a, b) Fundamental and overtone and (c) combination tone transitions involving vibrations v_i and v_j

UV-VIS-NIR spektrum vody



Vyšší harmonické absorpce

A kombinační pásy

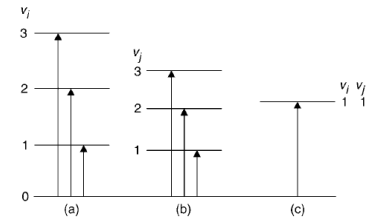
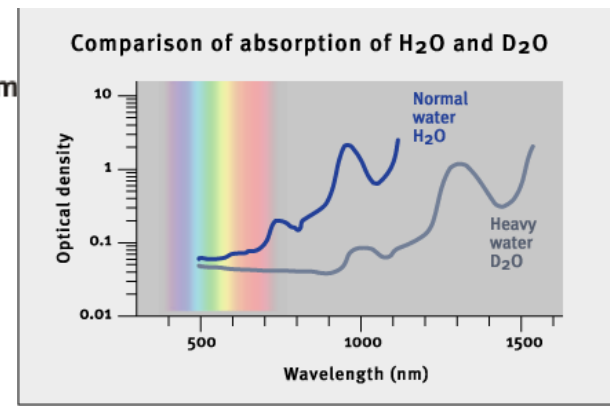
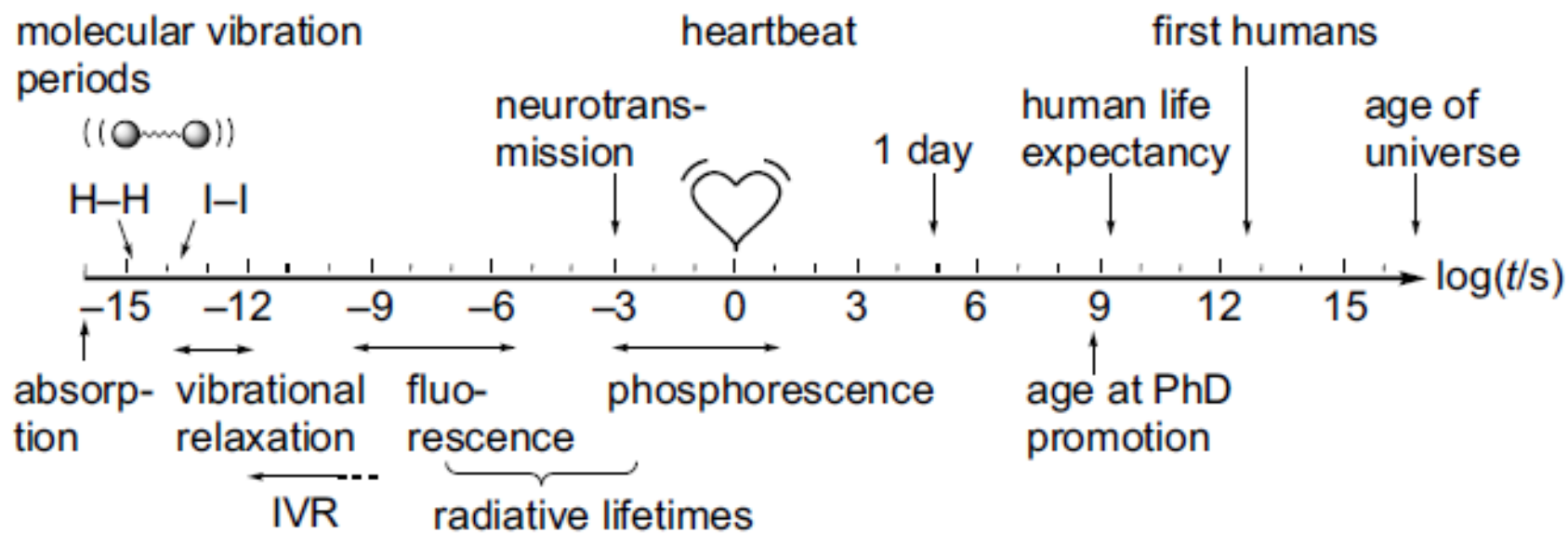


Figure 6.11 (a, b) Fundamental and overtone and (c) combination tone transitions involving vibrations ν_j and ν_j



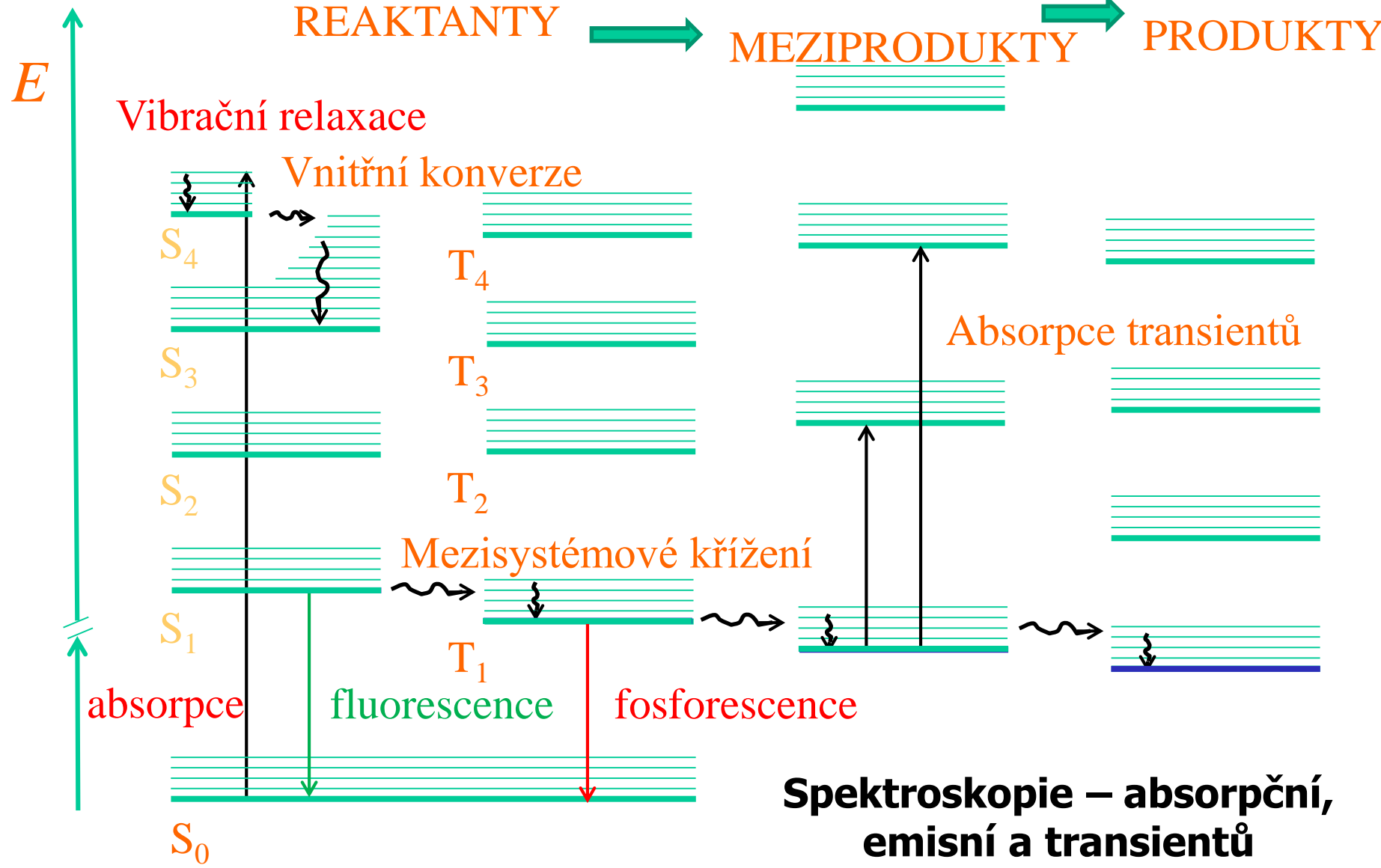
Časová škála dějů



Jablonského diagram

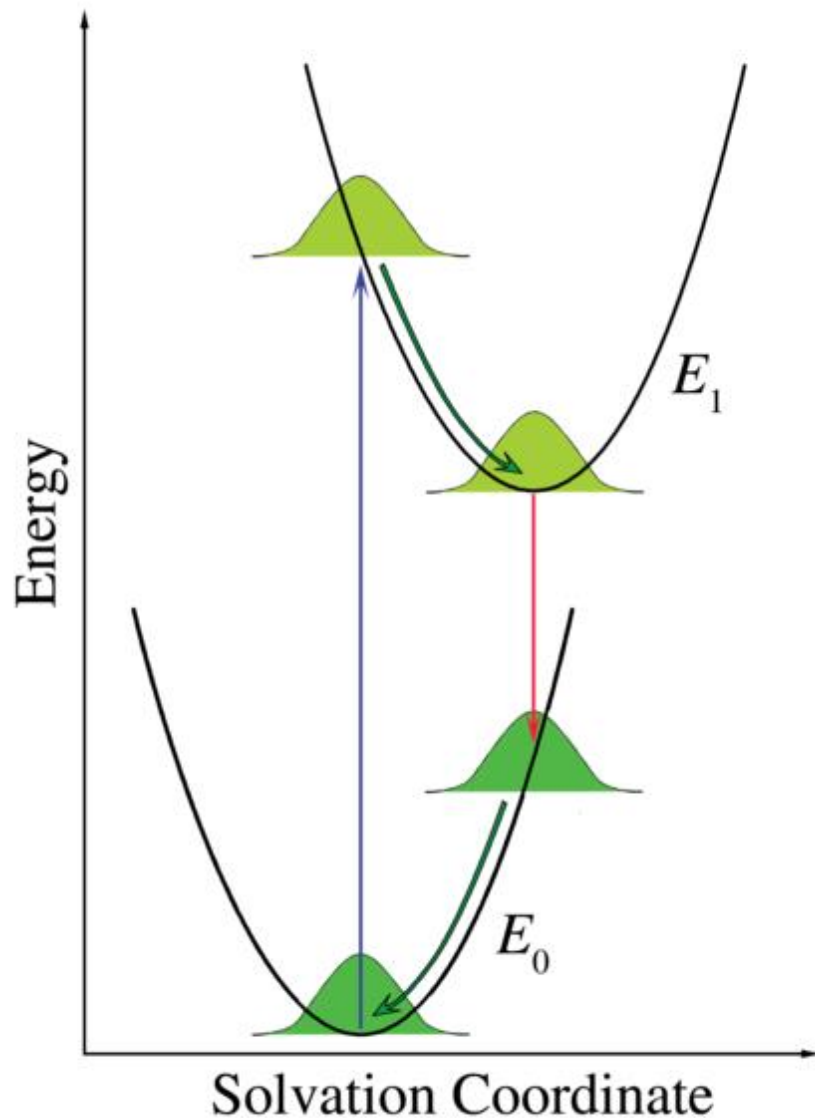
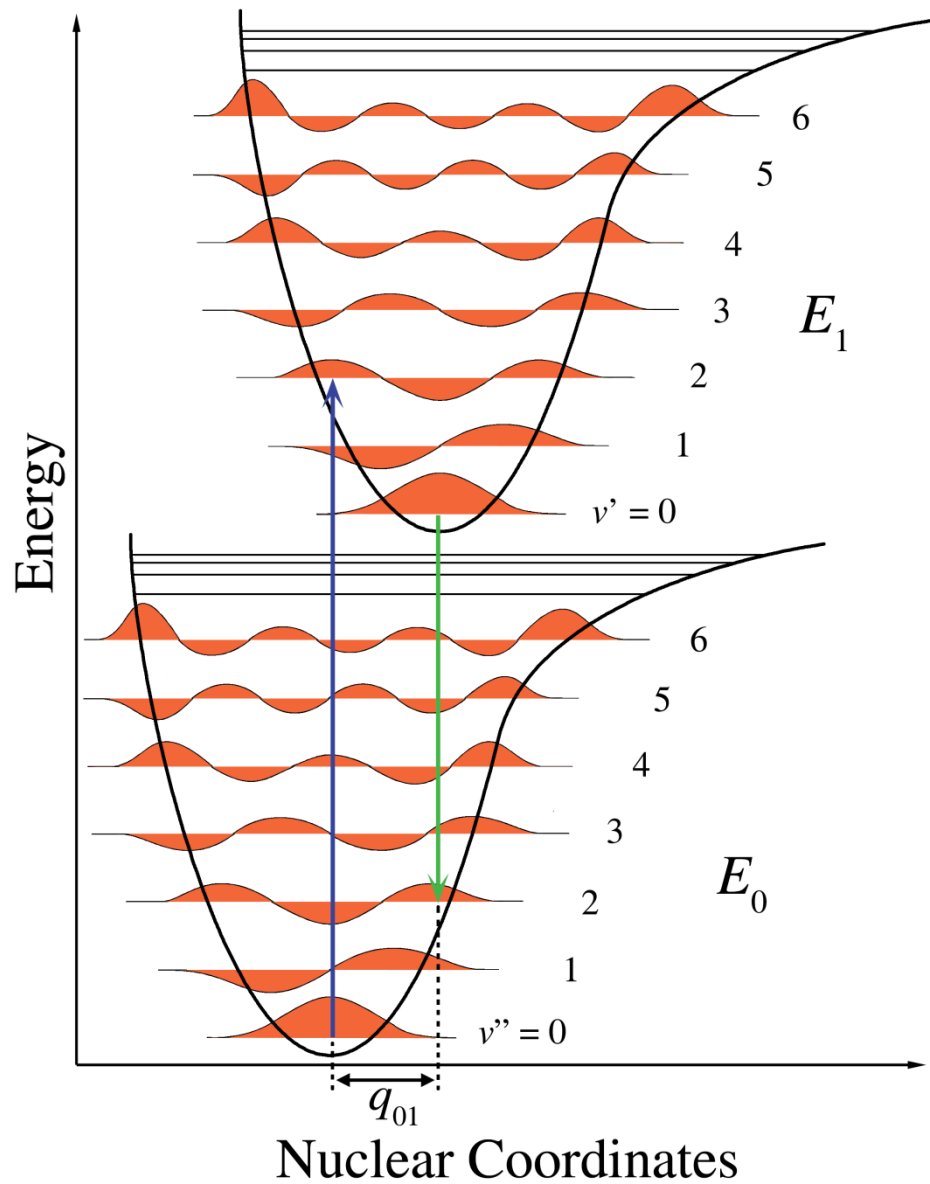
Fotofyzika

Fotochemie



Spektroskopie – absorpční, emisní a transientů

Franck-Condonův princip; Vertikální excitace



Franck-Condonův princip

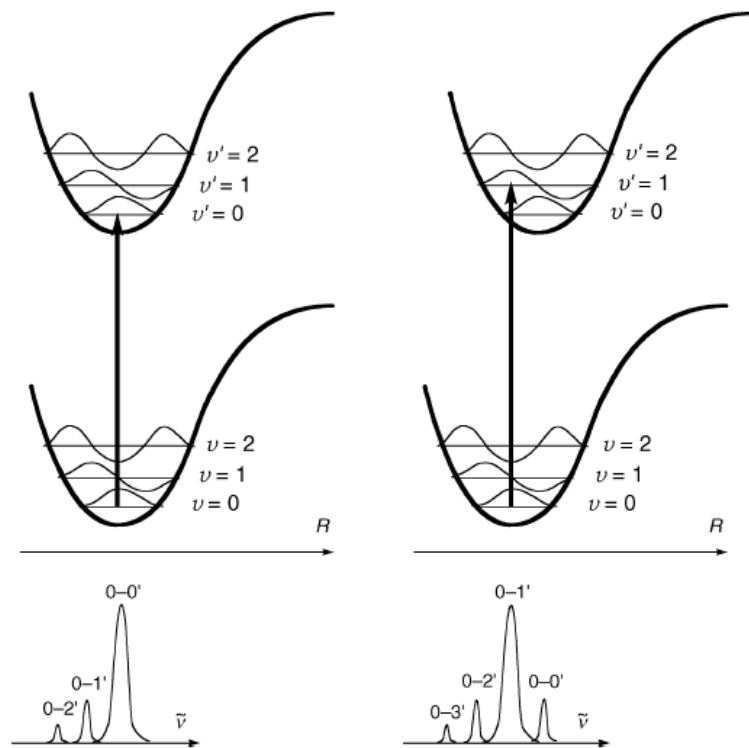
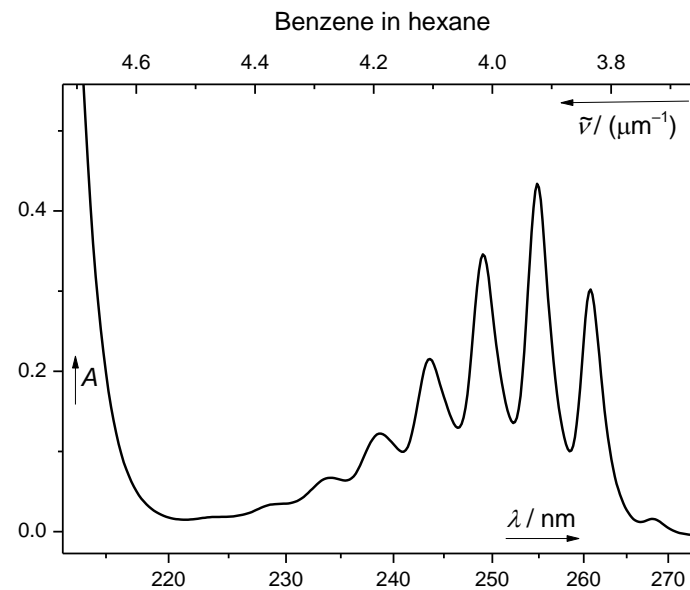
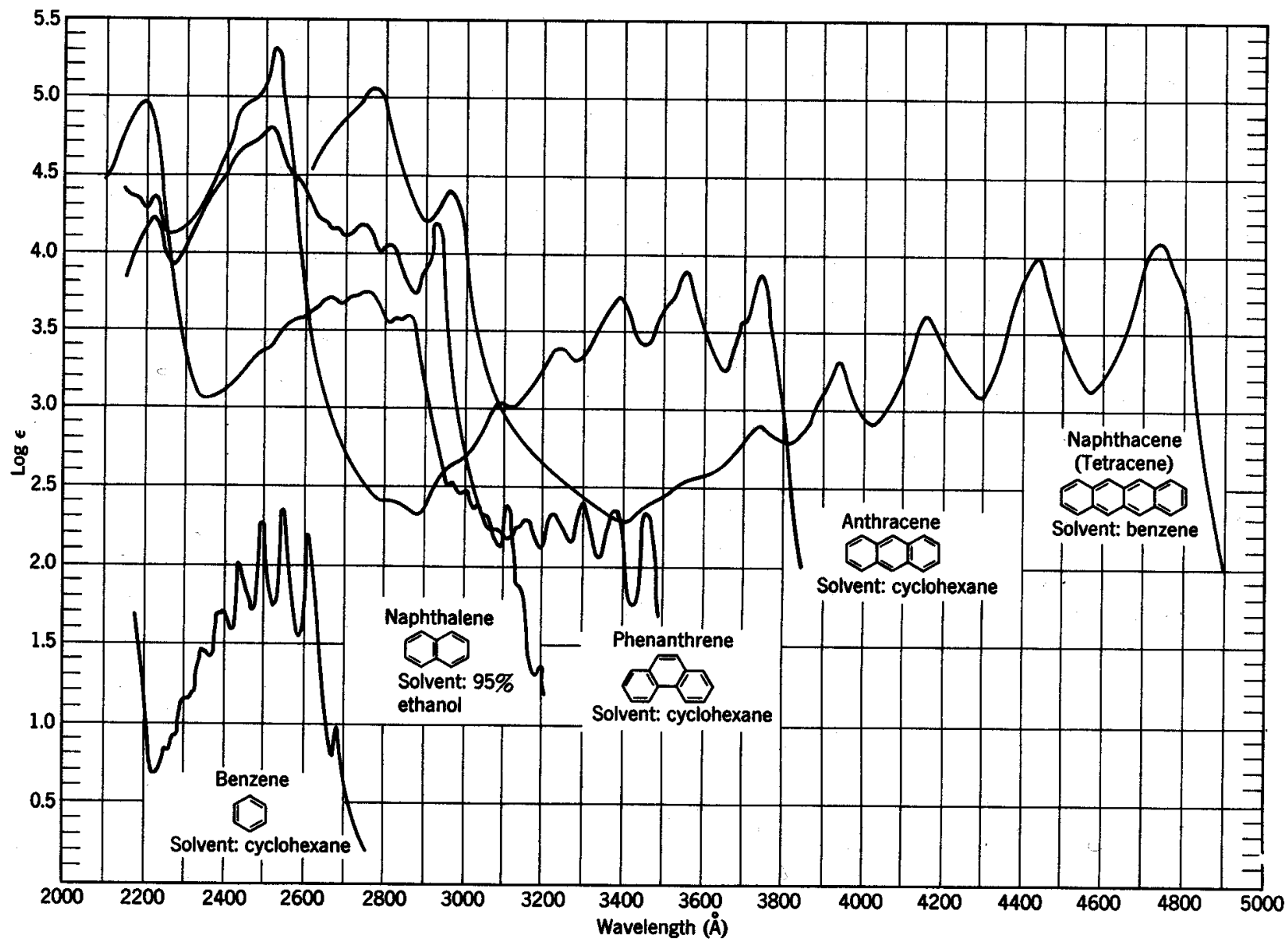


Figure 2.10 Illustration of the Franck-Condon principle. The bottom diagrams illustrate the vibrational structure of the absorption bands



- 0-0 band
- „Horký“ přechod

Příklady UV-vis spekter



Elektronový přechod s vibrační strukturou

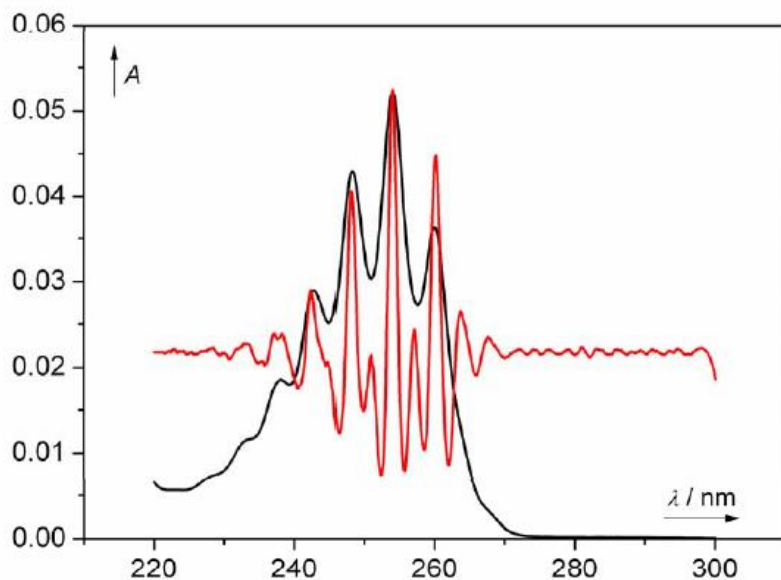
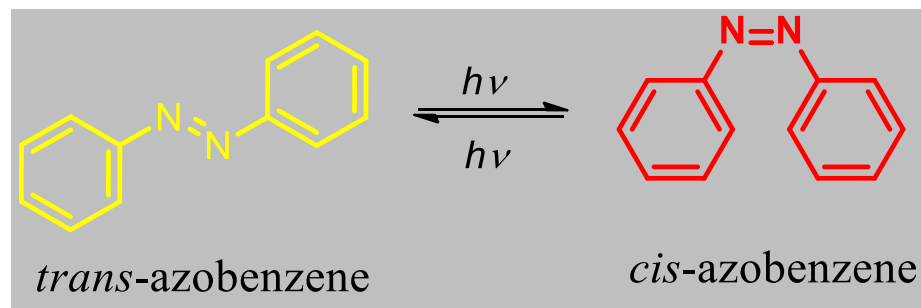


Figure S1. The absorption spectrum of benzene aq solution (black) with its 4th derivative (red).

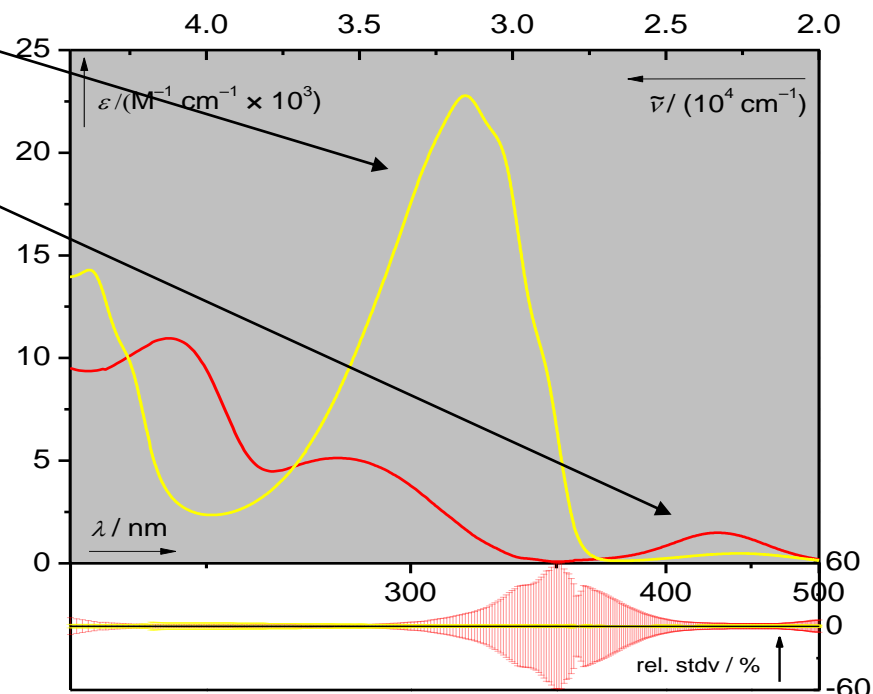
transition	band notation	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}/\text{nm}$ (298 K)
6_1^0	B_0^0 (hot)	267.5
1_0^0	K_1 (0-0)	263.6
$6_0^1 1_0^0$	A_0^0	260.1
1_0^1	K_2	257.0
$6_0^1 1_0^1$	A_1^0	253.9
1_0^2	K_3	250.9
$6_0^1 1_0^2$	A_2^0	248.0
1_0^3	K_4	245.0
$6_0^1 1_0^3$	A_3^0	242.5
1_0^4	K_5	238.4
$6_0^1 1_0^4$	A_4^0	237.2
1_0^5	K_6	
$6_0^1 1_0^5$	A_5^0	232.7
1_0^6	K_7	
$6_0^1 1_0^6$	A_6^0	227.8
1_0^7	K_8	
$6_0^1 1_0^7$	A_7^0	

Výběrová pravidla

UV-vis spektrum azobenzenu



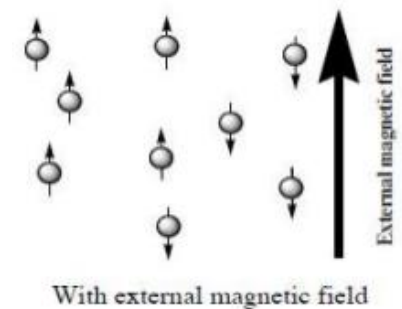
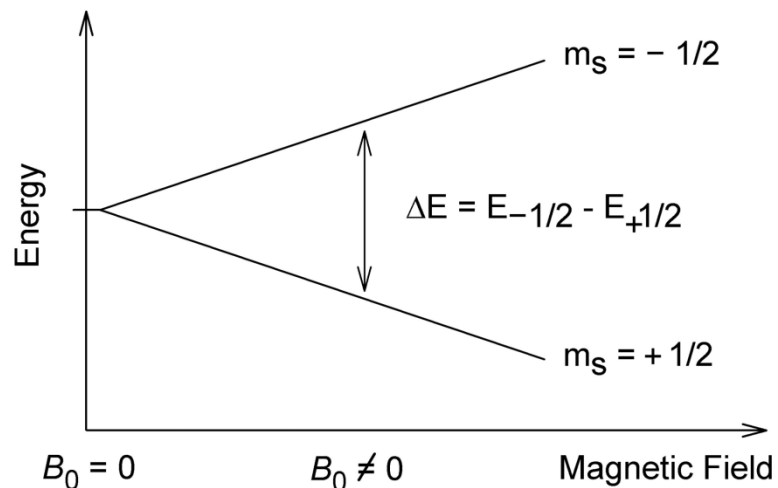
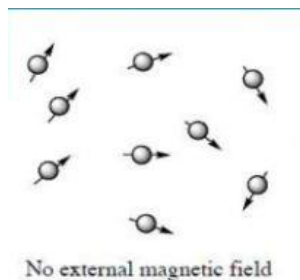
- Přejechod je povolený
- Přejechod je zakázaný
 - Striktně
 - Částečně



Sejmutí energetické degenerace působením vnějšího pole

NMR – nukleární magnetická rezonance

EPR – elektronová paramagnetická rezonance



Rozptyl světla

- Odraz světla od zrcadla (Fresnelův) a od stěny (difúzní rozptyl)
- Rayleighův rozptyl (1871) $I_s \sim 1/\lambda^4$
- Ramanův rozptyl

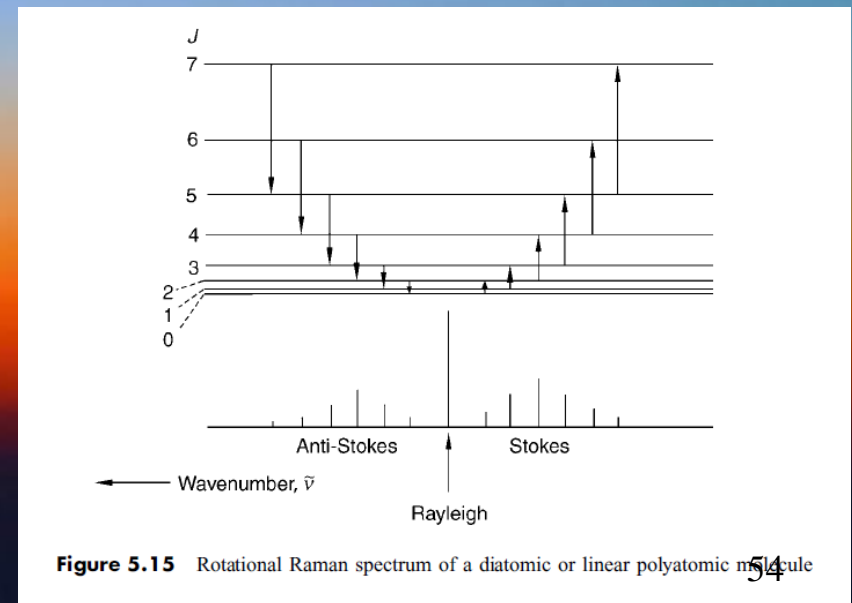
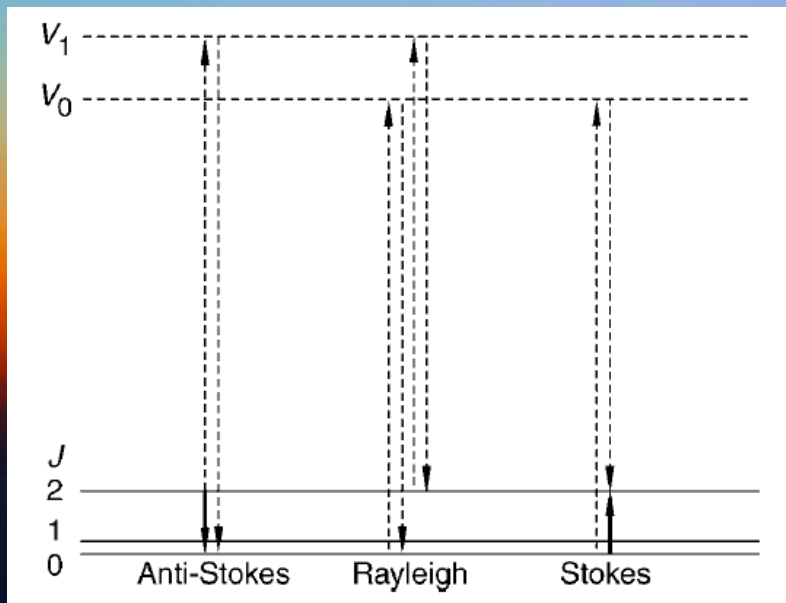
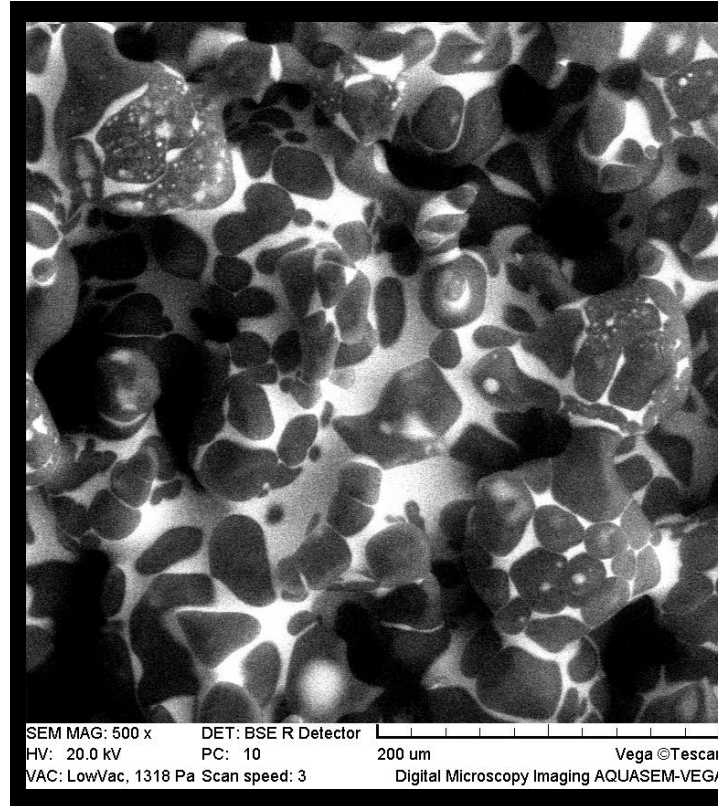


Figure 5.15 Rotational Raman spectrum of a diatomic or linear polyatomic molecule

Zobrazovací metody

- Viditelné záření
- X-ray
- Elektrony
- Neutrony
- α částice

Elektronová mikroskopie



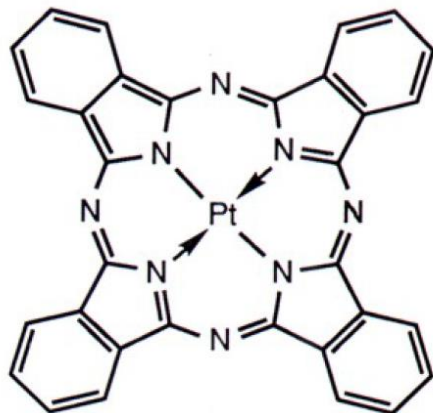
Roentgen



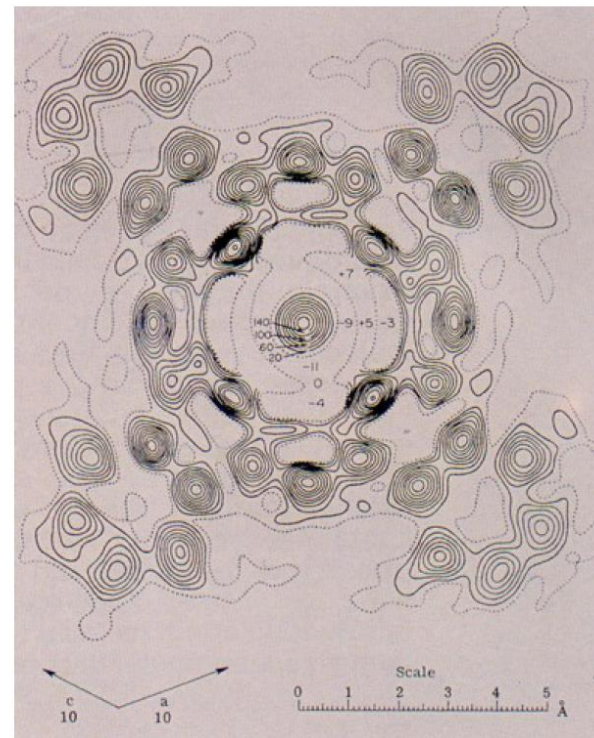
Difrakční metody

- Viditelné záření
- X-ray
- Elektrony
- Neutrony
- α částice

Difrakce X-paprsků
(monokrystal,
ohyb působí elektronová hustota)

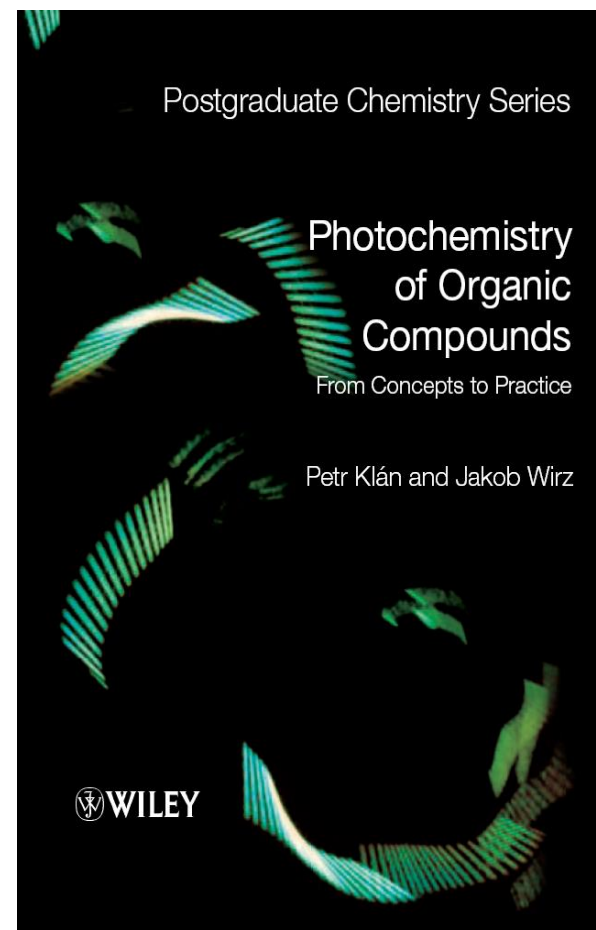


Pavel Kubáček, Brno, MU, 2011



Literatura

- **Peter Atkins: Physical chemistry** (Spektroskopie v Atkinsovi je velmi dobrý úvod do problematiky)
- **Michael Hollas: Modern spectroscopy** (dobrá kniha o spektroskopii s praktickými přesahy)
- **Klán, Wirz: Photochemistry of Organic Compounds** (velmi dobrý úvod do fotochemie, ale i spektroskopie a kvanotvé chemie)
- **Wiki**, <https://en.wikiversity.org/> (dají se najít mnohé užitečné informace zejména pro první přehled)
- https://is.muni.cz/auth/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_c_hem/web/fotony/index.htm



Shrnutí

1. Elektromagnetické záření se na atomech a molekulách může absorbovat, rozptylovat, lámat, interferovat; někdy mohou látky světlo vyzařovat.
2. Elektromagnetické záření o různých vlnových délkách může reagovat různě - může dojít k excitaci translační, rotační (mikrovlny), vibrační (infračervené záření) či elektronové (UV-Vis).
3. Procesy v mikrosvětě jsou kvantované - probíhají po malých krocích. Bez kvantování nejde vysvětlit fotoelektrický jev, rozložení záření pevných látek ani plynů.
4. Teplota významně ovlivňuje obsazenost hladin podle jejich vzájemné energie.

Shrnutí

5. Aby došlo k absorpci musí

(a) být splněna (Bohrova) rezonanční podmínka:

$$E = h\nu$$

(b) existovat rozdíl v populaci stavů

(c) přechod být povolený výběrovými pravidly.

6. Pravděpodobnosti stimulované absorpce a emise jednoho přechodu jsou stejné.

7. Spektrum je závislost na energii. Spektrální čára je charakterizována polohou (informace o energii), intenzitou (povolenost přechodu) a šířkou (vypovídá o dynamice přechodu). Čím kratší je doba přechodu, tím širší musí být spektrální čára dle Heisenbergova principu neurčitosti.

Shrnutí

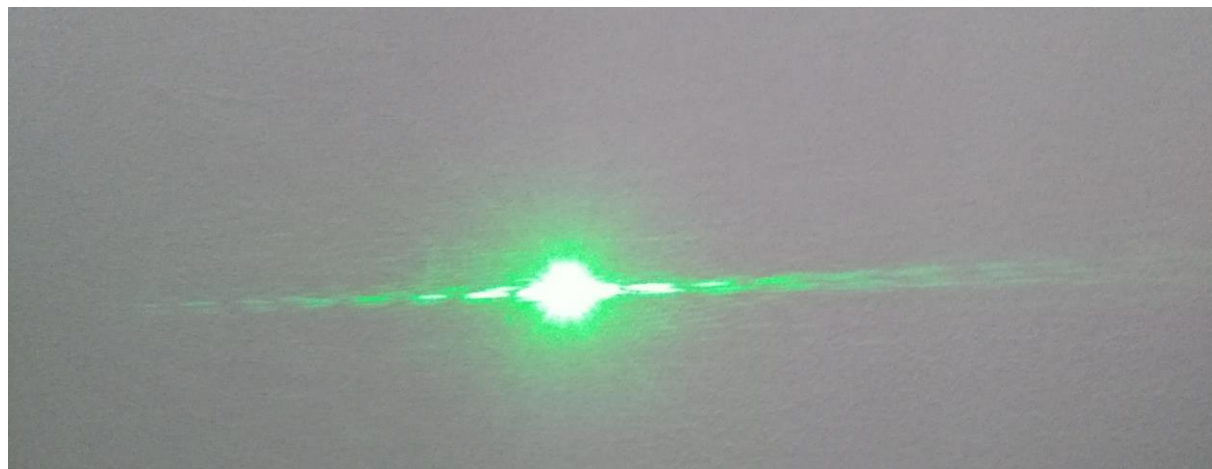
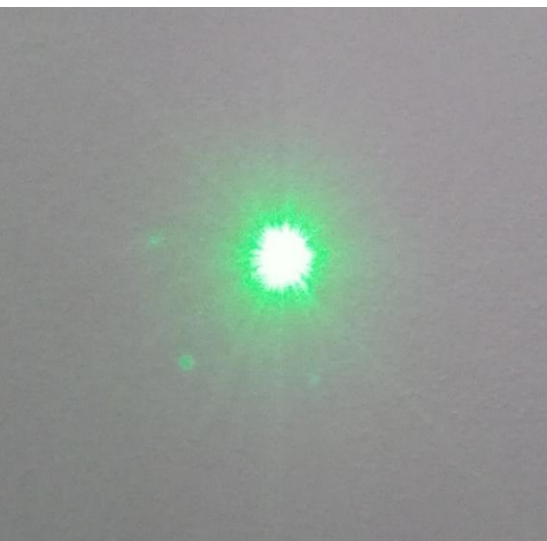
8. Jednotlivé děje probíhají tím rychleji, čím jsou energie stavů k sobě blíží.
9. To je pro "velké" molekuly dobře znázorněno na Jablonského diagramu na kterém je velmi dobře znázornitelná zejména absorpce, fluorescence a fosforescence.
10. Přejchod energeticky vyššího rozdílu bývá doprovázen přechody nižšími. Takže elektronové spektrum bývá pásové kvůli přítomnosti vibračních přechodů a na vibračním spektru v plynné fázi mohou být vidět rotační přechody.
11. Jádra atomů jsou nejméně 1000 krát těžší než je hmotnost elektronu, a proto se jádra pohybují podstatně pomaleji než elektrony. Tento fakt je vyjádřen tzv. Franck-Condonovým principem a je zodpovědný za tzv. vertikální excitace a emise.

Shrnutí

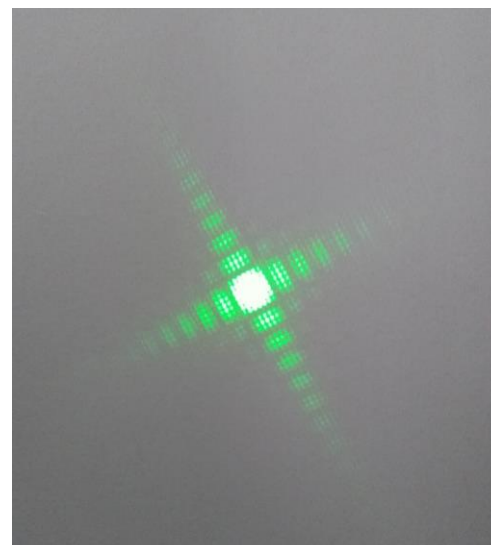
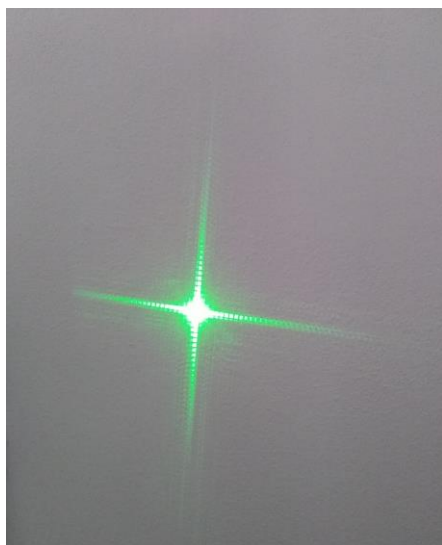
12. Energetická degenerace některých stavů může být odstraněna působením vnějšího pole (magnetického).
13. Vlnění může na molekulách či krystalech difraktovat a interpretací difrakčního obrazce se můžeme dozvědět o vzájemných polohách.

Difrakce

na vlase



na mřížkách



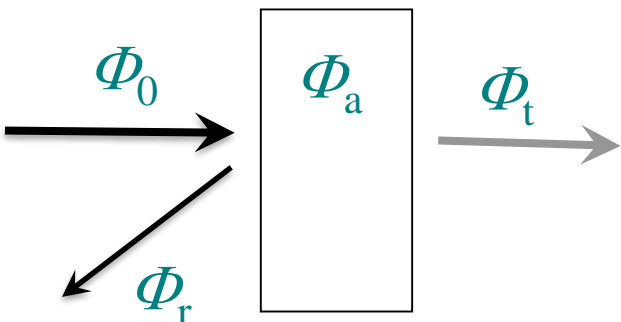
Beer – Lambert – Bouguerův zákon

$$-\log (\Phi_t / \Phi_0) = -\log \tau_i = \epsilon cb = A(\lambda)$$

$\tau_i = \Phi_t / \Phi_0$ vnitřní transmittance (transmisní faktor)

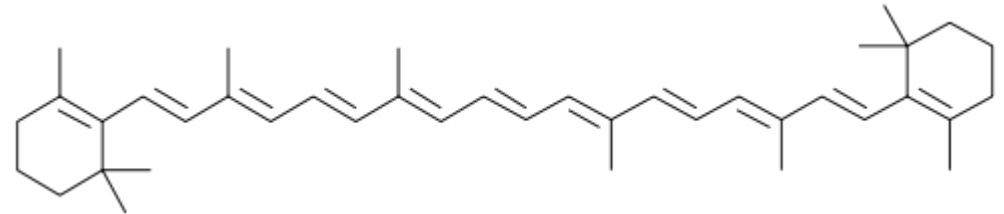
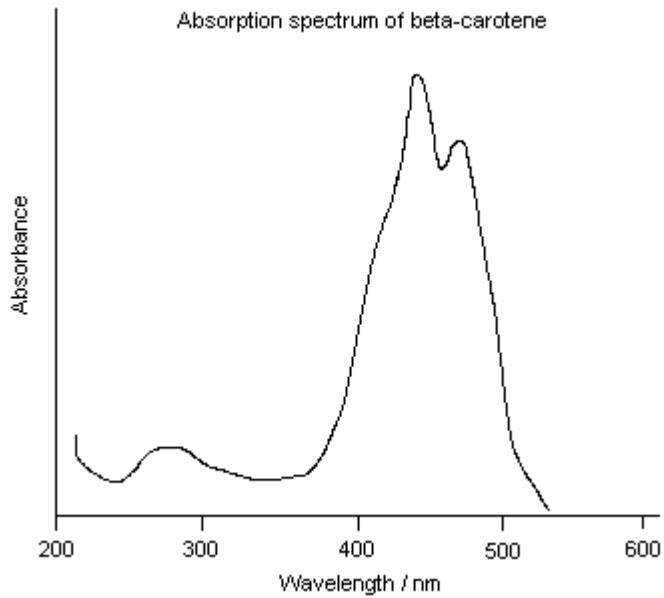
$\rho = \Phi_r / \Phi_0$ reflektance (refleksní faktor)

$\alpha = \Phi_a / \Phi_0 = 1 - \tau$ absorptance (absorpční faktor)



Veličina	Symbol	Jednotka
Monochromatický zářivý tok	Φ	W
(dekadická) vnitřní absorptance	A	1
Molární (dekadický) absorpční koeficient	ϵ	$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Absorpční délka	b	cm^{-1}
Optická délka kyvety	l	cm^{-1}

Proč je mrkev červená?



β -karoten