

SPEKTROSKOPIE

Elektromagnetické
záření



Látka

Studium interakce

Využití:

- Chemická analýza:
stanovení obsahu
látek
- Struktura molekul

Interakce = změna

1. Energie záření
(emise, absorpce)
2. Jiné vlastnosti
 - i. rychlost šíření,
 - ii. stáčení roviny
polarizovaného
světla

OPTICKÁ SPEKTROSKOPIE

OPTICKÉ METODY

```
graph TD; A[OPTICKÉ METODY] --- B[Spektroskopické Spektrum]; A --- C[Nespektroskopické]; B --- D["E = f(vlnová délka)  
E = f(frekvence, vlnočet)"]; C --- E["• Index lomu  
• Optická otáčivost"]
```

Spektroskopické

Spektrum

$$E = f(\text{vlnová délka})$$

$$E = f(\text{frekvence, vlnočet})$$

Nespektroskopické

- Index lomu
- Optická otáčivost

SPEKTROSKOPICKÉ METODY

SPEKTROSKOPIE

```
graph TD; A[SPEKTROSKOPIE] --- B[Optická]; A --- C[Hmotnostní];
```

Optická

$S = f(\text{frekvence záření})$

$S \sim \text{tok fotonů}$

Hmotnostní

$S = f(m/z)$

$S \sim \text{tok iontů}$

Optická spektroskopie

- **Elektromagnetické spektrum** (někdy zvané Maxwellova duha) zahrnuje elektromagnetické záření všech možných vlnových délek. Elektromagnetické záření o vlnové délce λ (ve vakuu) má frekvenci f a jemu připisovaný foton má energii E . Vztah mezi nimi vyjadřují následující rovnice:

ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad E = hf$$

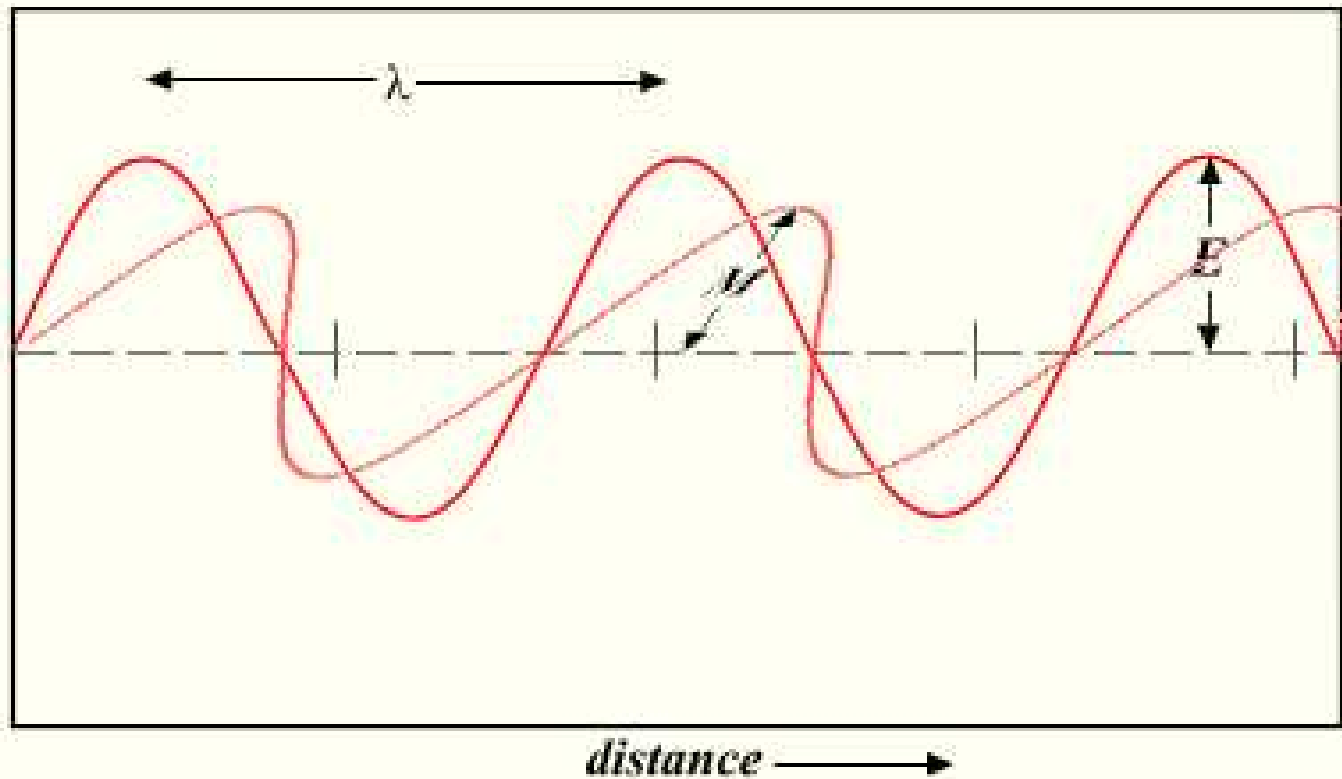
c je rychlost světla (3×10^8 m/s)

h = 6.65×10^{-34} J·s = 4.1 μeV/GHz

je Planckova konstanta

ELEKTROMAGNETICKÉ VLNĚNÍ

Light Wave



λ = wavelength
 E = amplitude of electric field
 M = amplitude of magnetic field

SPEKTRÁLNÍ OBLASTI

CLASS	FREQUENCY	WAVELENGTH	ENERGY
γ	300 EHz	1 pm	1.24 MeV
HX	30 EHz	10 pm	124 keV
SX	3 EHz	100 pm	12.4 keV
	300 PHz	1 nm	1.24 keV
EUV	30 PHz	10 nm	124 eV
NUV	3 PHz	100 nm	12.4 eV
	300 THz	1 μm	1.24 eV
NIR	30 THz	10 μm	124 meV
MIR	3 THz	100 μm	12.4 meV
FIR	300 GHz	1 mm	1.24 meV
EHF	30 GHz	1 cm	124 μeV
SHF	3 GHz	1 dm	12.4 μeV
UHF	300 MHz	1 m	1.24 μeV
VHF	30 MHz	1 dam	124 neV
HF	3 MHz	1 hm	12.4 neV
MF	300 kHz	1 km	1.24 neV
LF	30 kHz	10 km	124 peV
VLf	3 kHz	100 km	12.4 peV
VF	300 Hz	1 Mm	1.24 peV
ELF	30 Hz	10 Mm	124 feV

KLASIFIKACE

1 Radiové vlny

1.1 Extrémně dlouhé vlny

1.2 Velmi dlouhé vlny

1.3 Dlouhé vlny (DV)

1.4 Střední vlny (SV)

1.5 Krátké vlny (KV)

1.6 Velmi krátké vlny (VKV)

1.7 Ultra krátké vlny (UKV)

2 Mikrovlny

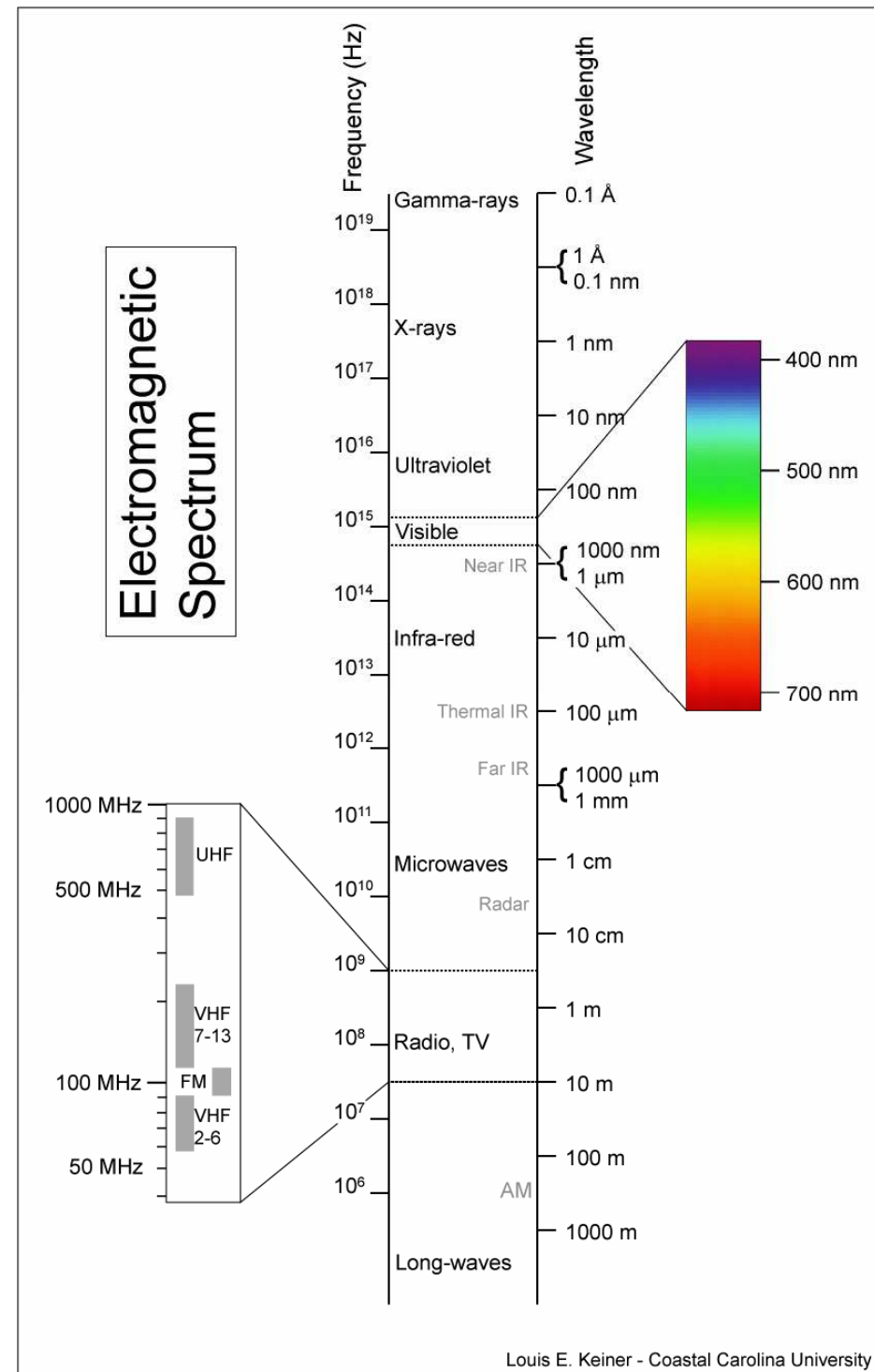
3 Infračervené záření

4 Viditelné světlo

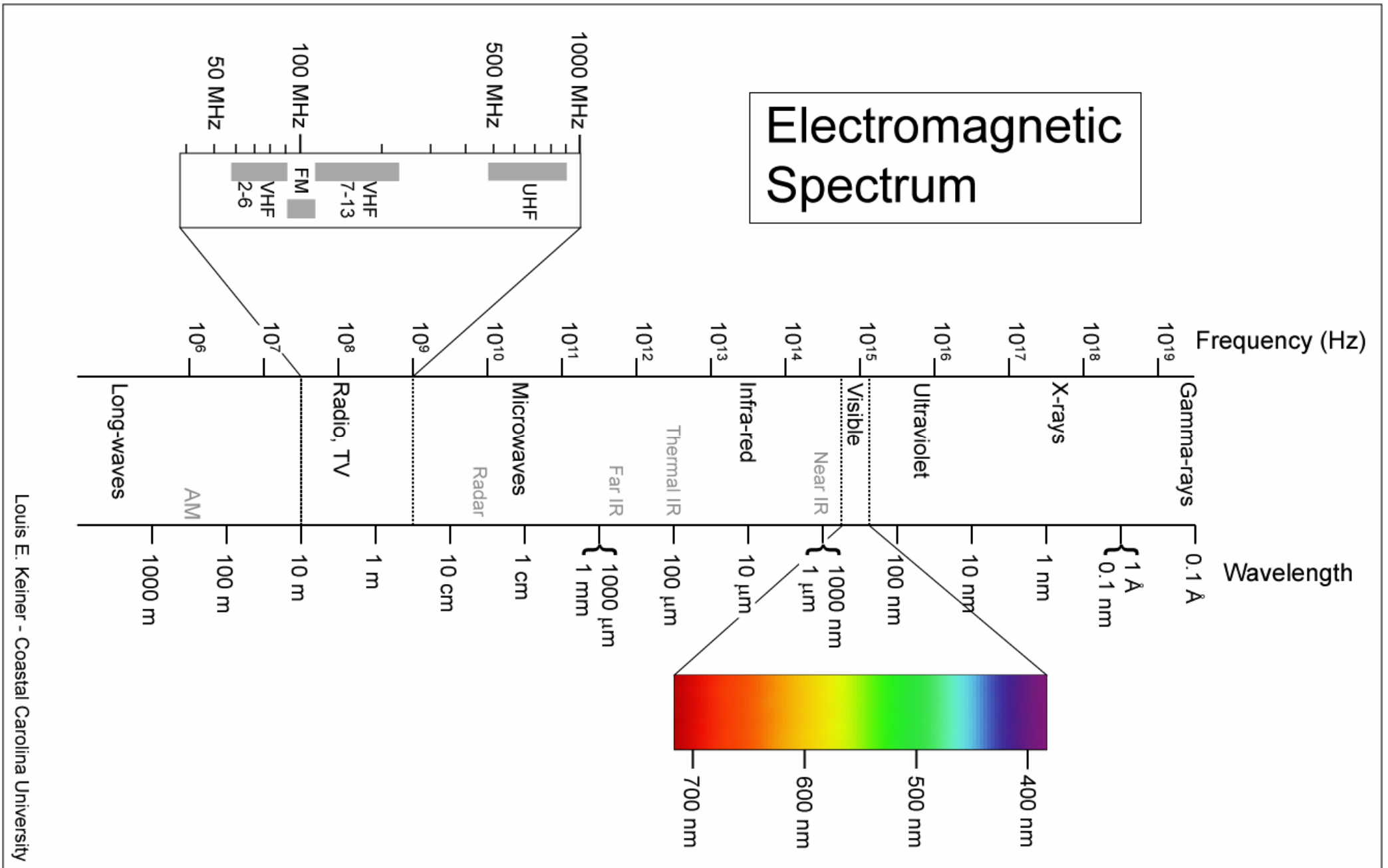
5 Ultrafialové záření

6 Rentgenové záření

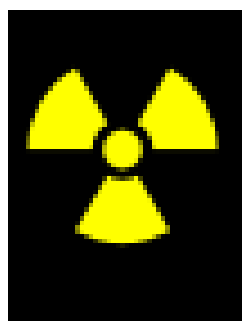
7 Gama záření



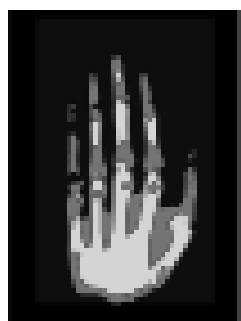
SPEKTRUM ELEKTROMAGNETICKÉHO ZÁŘENÍ



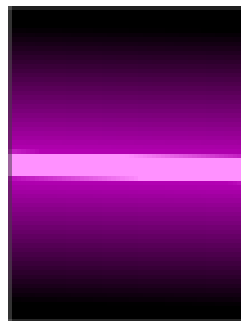
SPEKTRUM ELEKTROMAGNETICKÉHO ZÁŘENÍ



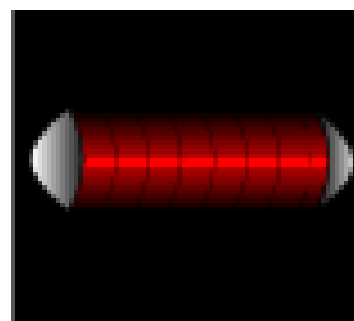
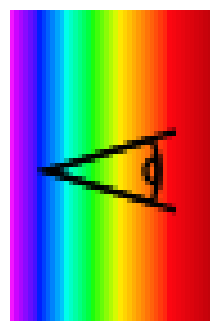
0.01nm



1nm

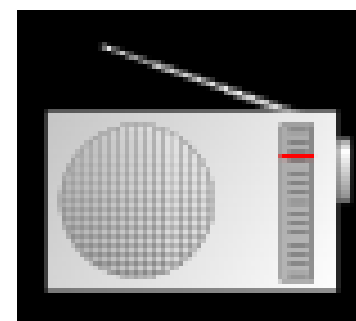


100nm



1mm

1cm

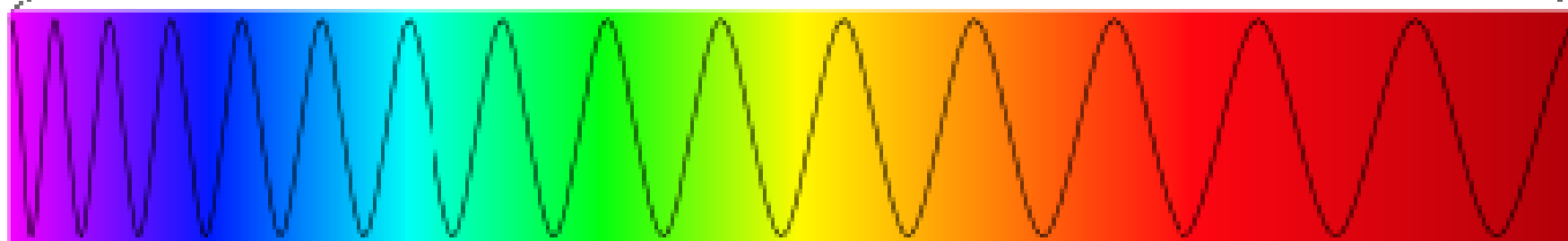


1m

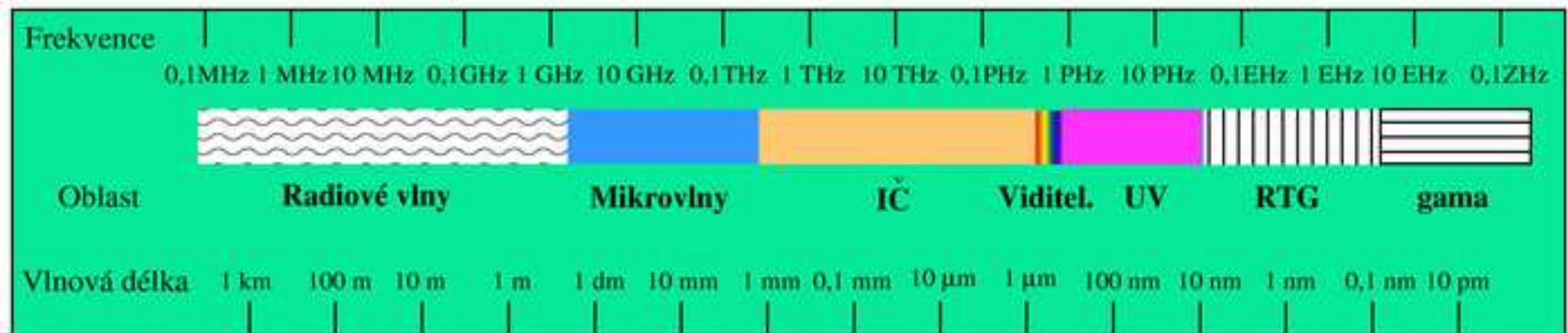
1km

400nm

700nm



SPEKTRÁLNÍ OBLASTI



Radiové vlny

- **EXTRÉMĚ DLOUHÉ VLNY**
- Extremely low frequency (ELF), o frekvencích 3 až 3000 Hz.
- **VELMI DLOUHÉ VLNY**
- Very low frequency (VLF), o frekvencích 3 až 30 kHz.
- **DLOUHÉ VLNY (DV)**
- Na DV vysílají rozhlasové stanice na frekvencích pod 500 kHz.
- **STŘEDNÍ VLNY (SV)**
- Mají frekvence 0,3 - 3 MHz a běžně se používají k přenosu rozhlasového vysílání. Medium Wave (MW). AM Amplitude Modulation - vztahuje se ke způsobu modulace signálu
- **KRÁTKÉ VLNY (KV)**
- High Frequency (HF), o frekvencích 3 - 30 MHz.
- **VELMI KRÁTKÉ VLNY (VKV)**
- Very High Frequency (VHF), o frekvencích 30 - 300 MHz. Na těchto vlnách se vysílá frekvenčně modulované rozhlasové vysílání a televizní kanály.
- **ULTRA KRÁTKÉ VLNY (UKV)**
- Ultra High Frequency (UHF), o frekvencích 0,3 - 3 GHz. Vysílají se na nich další televizní kanály.

SPEKTRÁLNÍ OBLASTI

Mikrovlny

- Mikrovlnný rozsah spektra se dělí na oblasti
 1. ultra-high frequency (UHF) (0.3-3 GHz),
 2. super high frequency (SHF) (3-30 GHz),
 3. extremely high frequency (EHF) (30-300 GHz).
- Mikrovlny jsou absorbovány molekulami tekutin, jež mají dipólový moment, zvláště vody; toho se využívá k ohřívání v mikrovlnné troubě. Mikrovlny se rovněž využívají pro bezdrátovou komunikaci zvanou Wi-Fi.

Infračervené záření

- Společné názvosloví je založeno na poloze vlnové délky ve spektru (blízké infračervené záření = tepelné záření)
- Jiné definice se řídí různými fyzikálními mechanismy (emisní maxima, pásma, vodní absorpce)
- Nejnovější názvosloví akceptuje technické důvody:
 - křemíkové detektory - citlivé na vlnovou délku ~1050 nm,
 - InGaAs mezi 950 nm a 1700 až 2200 nm.

Infračervené záření

Infračervené záření pokrývá frekvence

300 GHz až 400 THz

Infračervené (InfraRed - IR) záření je

elektromagnetické záření o vlnové délce

- delší než viditelné světlo,
- kratší než mikrovlnné záření.
- Název značí „pod červenou“ (z latiny *infra* = "pod"),
- červená je barva viditelného světla o nejdelší vlnové délce.
- Infračervené záření zabírá ve spektru 3 dekády
- má vlnovou délku mezi 760 nm a 1 mm,
- energii fotonů mezi 1,63 a 0,0012 eV.

Infračervené záření

»NIR - (0.7–5 μm)

»MIR - (5–30 μm)

»FIR (30–1000 μm)

- U telekomunikačních vlnových délek je spektrum dále děleno do individuálních pásem kvůli omezením detektorů, zesilovačů a zdrojů.
- Infračervené záření je často spojeno s teplem, protože objekty při pokojové teplotě nebo teplejší budou emitovat záření nejvíce soustředěné ve **středním infračerveném pásmu** .

Viditelné světlo

Záření o vlnových délkách 400 - 800 nm je viditelné světlo, které je absorbováno a emitováno elektrony v atomech a molekulách, když přecházejí mezi energetickými hladinami.

<u>Barva</u>	Vlnová délka	Frekvence
<u>červená</u>	~ 625 až 740 nm	~ 480 až 405 THz
<u>oranžová</u>	~ 590 až 625 nm	~ 510 až 480 THz
<u>žlutá</u>	~ 565 až 590 nm	~ 530 až 510 THz
<u>zelená</u>	~ 520 až 565 nm	~ 580 až 530 THz
<u>azurová</u>	~ 500 až 520 nm	~ 600 až 580 THz
<u>modrá</u>	~ 430 až 500 nm	~ 700 až 600 THz
<u>fialová</u>	~ 380 až 430 nm	~ 790 až 700 THz

Interakce záření s látkou

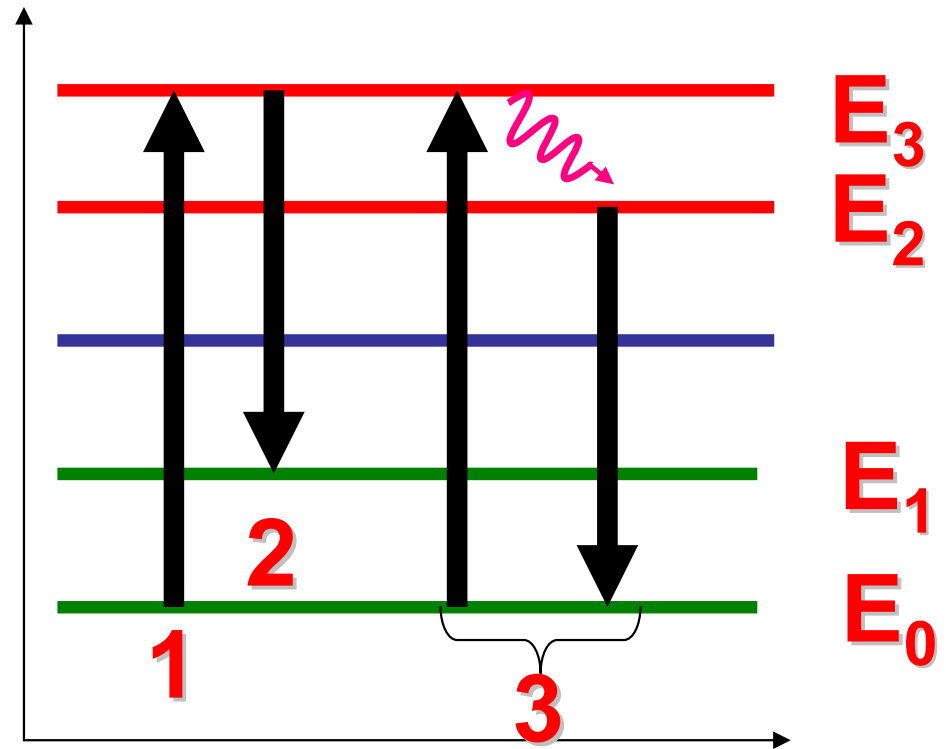
- Absorpce 1
- Emise 2
- Luminiscence 3

$$E_3 > E_2 > E_1 > E_0$$

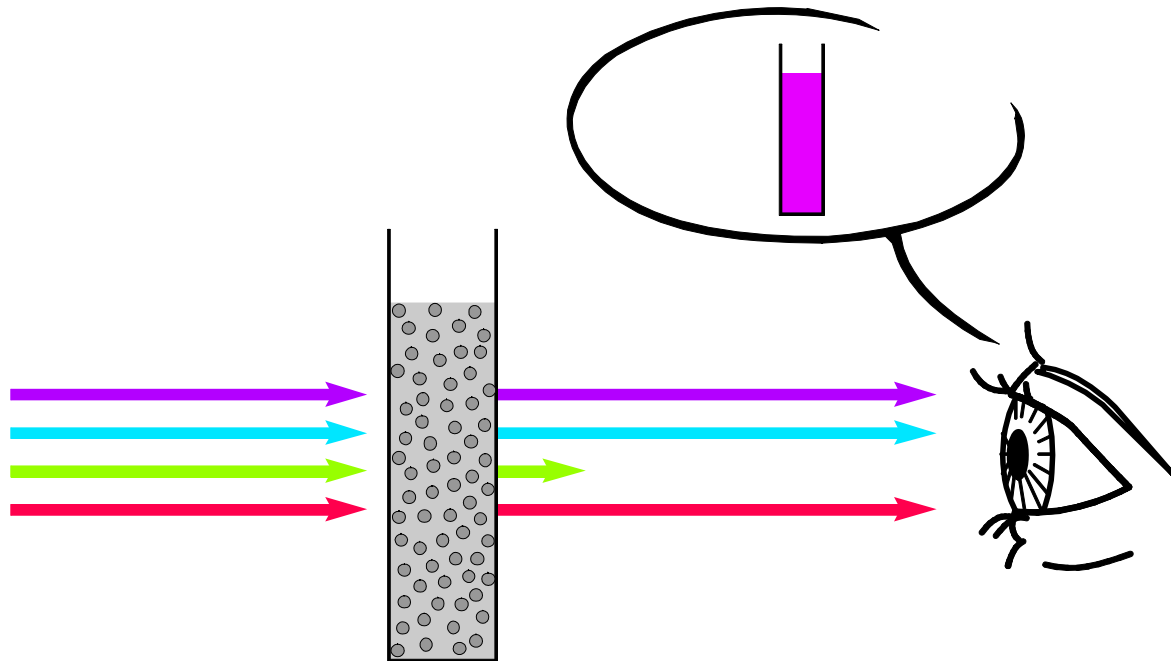
$$h\nu_{\text{abs}} = E_3 - E_0$$

$$h\nu_{\text{em}} = E_3 - E_1$$

$$h\nu_{\text{lum}} = E_2 - E_0$$

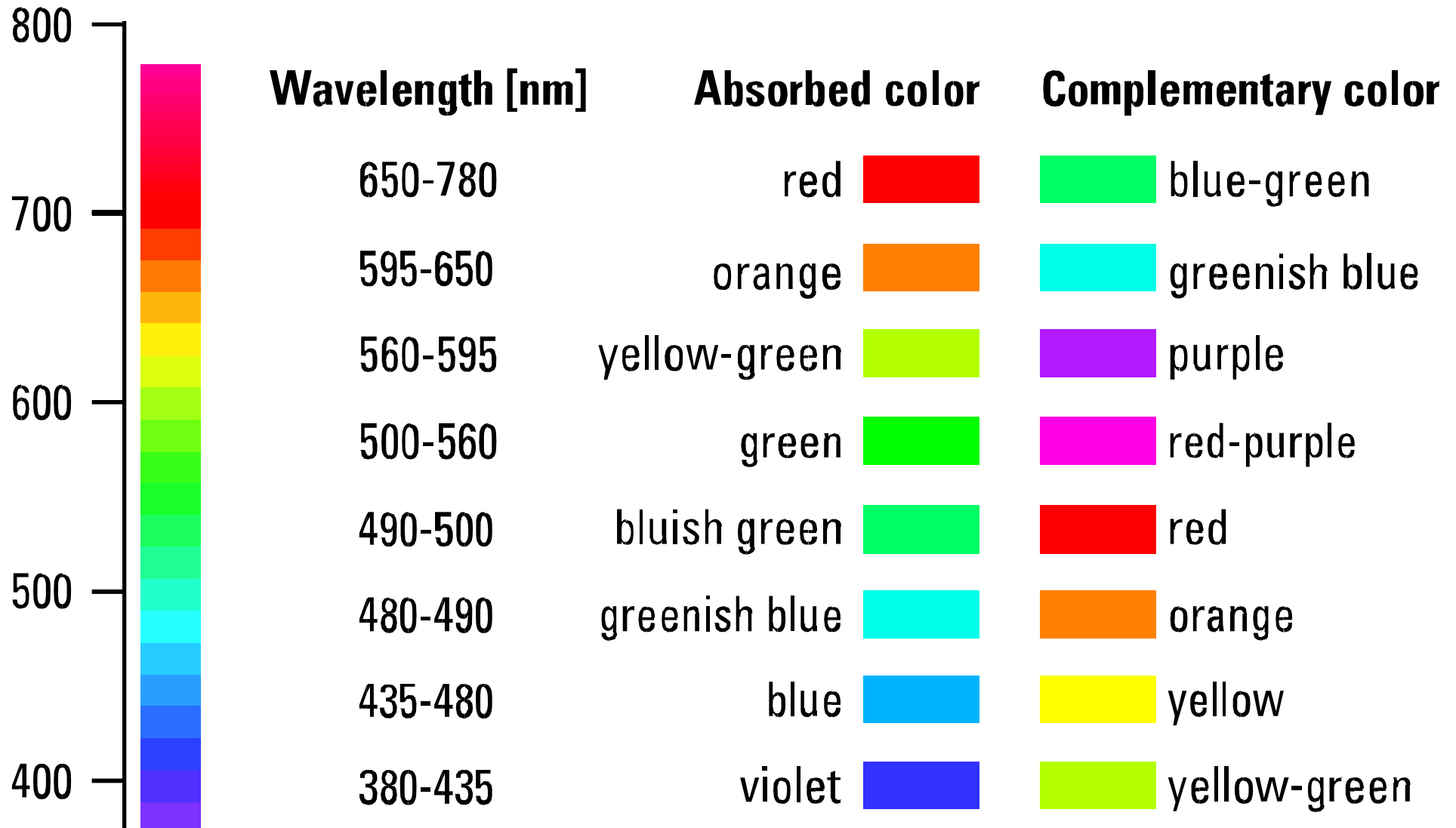


Propustnost and barva



Lidské oko vidí komplementární barvu, světlo vlnových délek, pro které je látka propustná

Absorpce a komplementární barvy



Difrakční mřížka

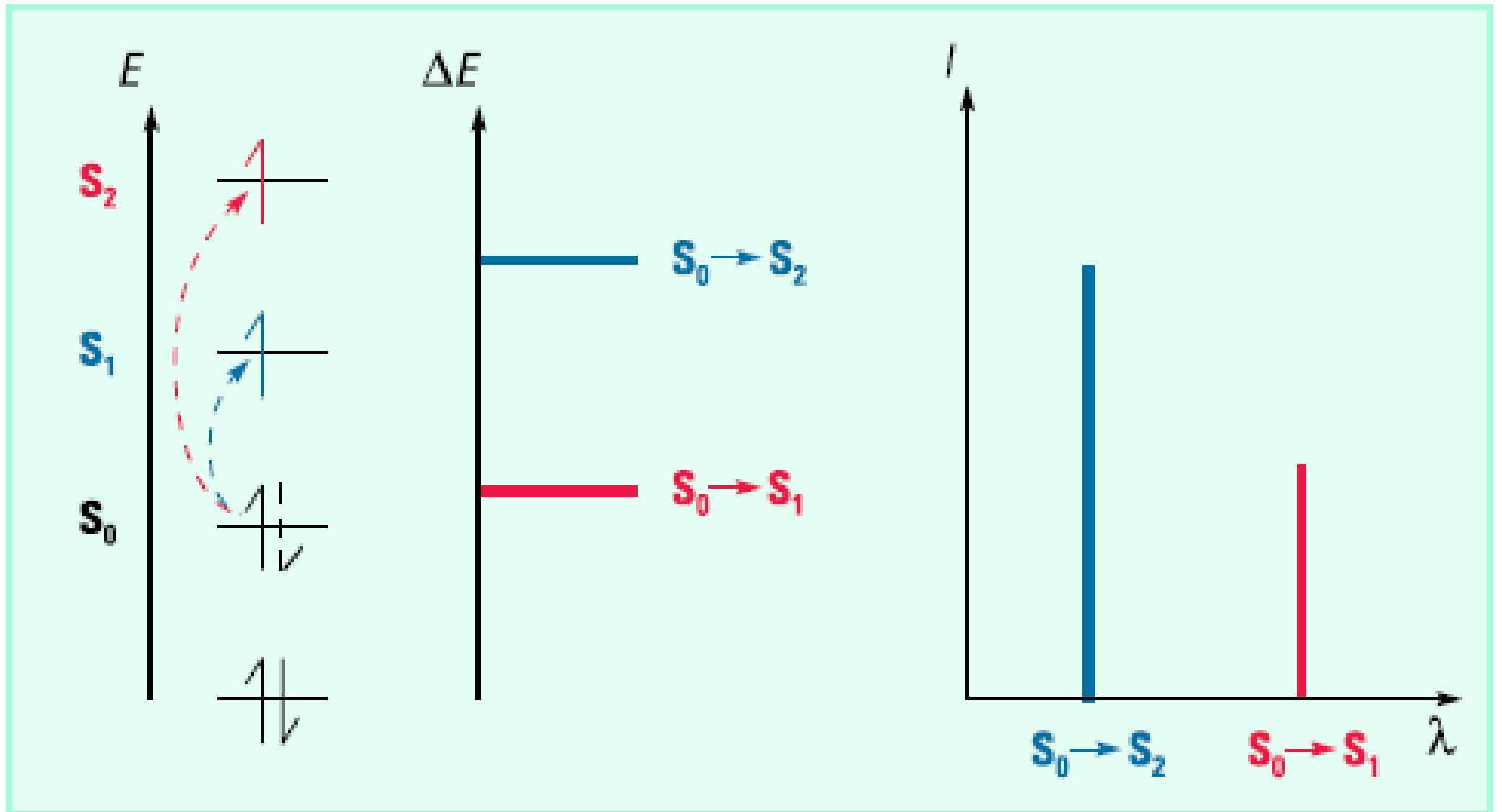


Optická spektroskopie

- Atomová (emisní, absorpční, fluorescenční)
 - Využívá záření vlnových délek charakteristických pro prvky.
 - Emise nebo absorpce záření atomem je dána kvantovanými změnami energie valenčních a subvalenčních elektronů v atomových orbitalech.
- Molekulová (absorpční, fluorescenční)
 - Využívá záření vlnových délek charakteristických pro molekuly a jejich části.
 - Emise nebo absorpce záření molekulou je dána kvantovanými změnami vnitřní energie molekul a jejich částí (vazeb): elektron.stavy, vibrace, rotace

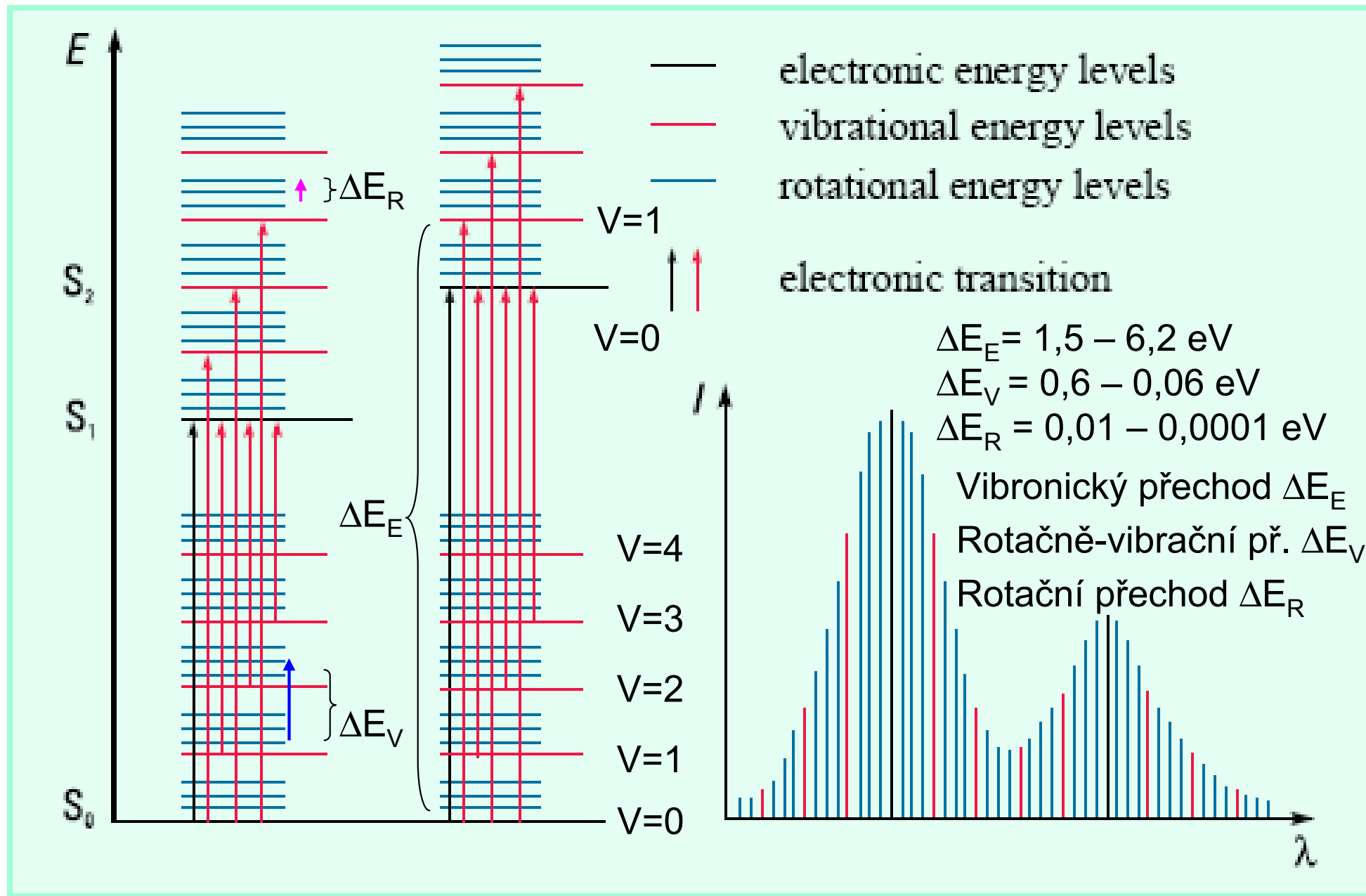
ATOMOVÁ SPEKTROSKOPIE

Elektronové přechody v atomu a atomová spektra



MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE

Elektronové přechody v molekule a molekulová spektra



MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE

- Soubor metod založených na využití těch vlastností **molekul**, které jsou spojeny s přítomností
 - KOVALENTNÍCH VAZEB
 - KOORDINAČNÍCH VAZEB
- SPEKTRUM = závislost veličiny úměrné velikosti zářivého toku nebo jeho úbytku na veličině úměrné energii (λ, ν, ν^{-1})

MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE

- Rozdělení metod podle:
 - Interakce **látka** \leftrightarrow **záření** (mechanismus: translace, rotace, vibrace, přechod valenčního elektronu)
 - Spektrální oblasti (UV, Vis, IR, MW, RF ...)
 - Signálu:
 - Emisní
 - Absorpční

MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE

INTERAKCE ZÁŘENÍ S LÁTKOU

- **Energie molekuly E_M :**

- **Vnitřní:**

- Energetické hladiny jader atomů

- Energetické hladiny elektronů E_E

- **Pohybová:**

- Translační: E_T (není kvantována)

- Rotační: E_R (jen v plynném skupenství)

- Vibrační: E_V

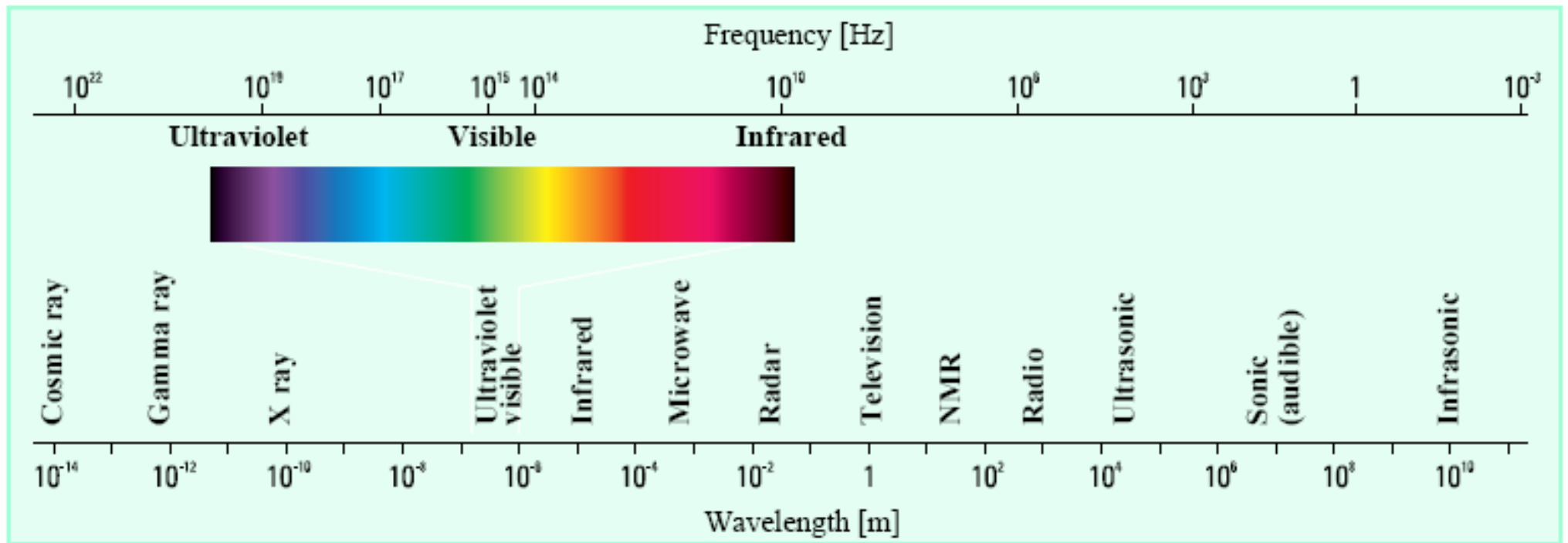
MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE

- $E_M = E_T + E_R + E_V + E_E$
- $E_E > E_V > E_R > E_T$

Kvantovaná energie \Rightarrow energetické hladiny:

- Rotační \Rightarrow přechody mezi rotačními stavy \Rightarrow
rotační spektra (MW)
- Vibrační \Rightarrow přechody mezi vibračními stavy \Rightarrow
vibrační spektra (IR) $\Delta E_V \approx X \cdot 10^4 \cdot \Delta E_R$
- Elektronové \Rightarrow přechody mezi elektronovými stavy \Rightarrow
elektronická spektra (UV-Vis) $\Delta E_E \approx X \cdot 10^2 \cdot \Delta E_V$

Elektromagnetické spektrum



$$E = h\nu$$

$$\nu = c / \lambda$$

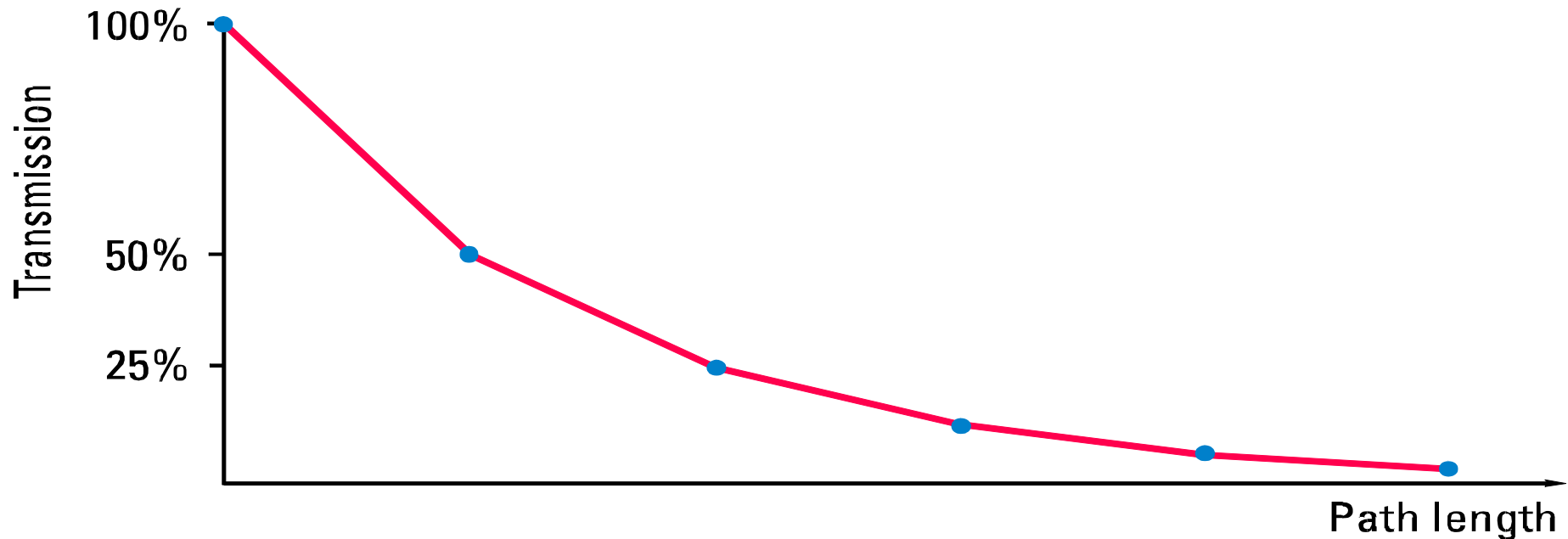
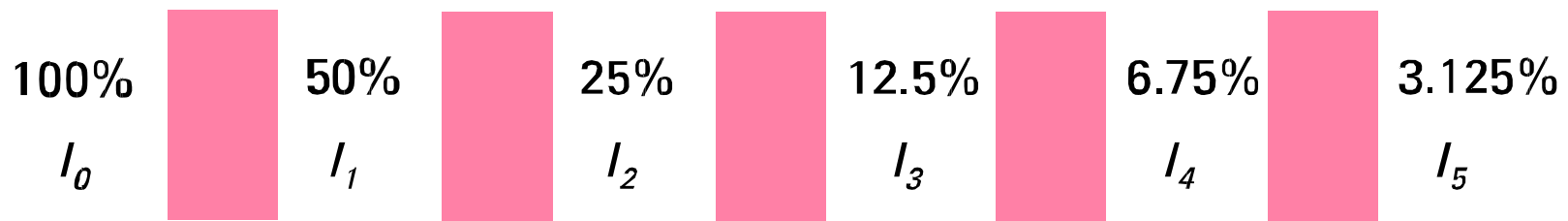
UV-Vis spektroskopie

Fotometrie

- Signál: zářivý tok Φ (W), dopadající Φ_0
 - Emisní
 - Absorpční
 - Luminiscenční (fluorescenční, fosforescenční)
- Transmittance $T = (\Phi/\Phi_0)$; $(\Phi/\Phi_0)\times 100$ (%)
- Absorbance $A = \log(\Phi_0/\Phi) = -\log T$; $0 \leq A \leq \infty$

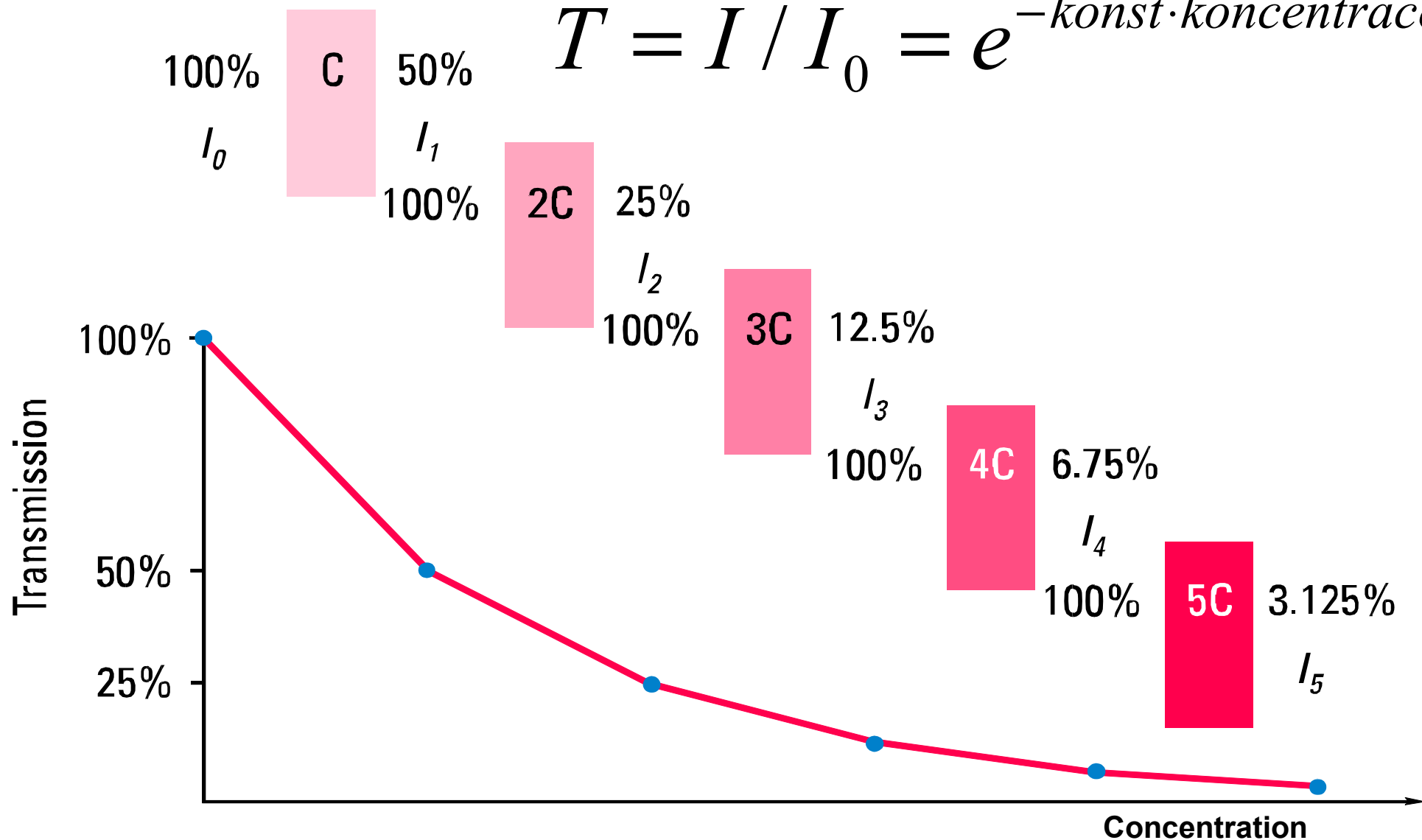
Transmitance a délka absorbujícího prostředí zákon Bouguer-Lambert

$$T = I / I_0 = e^{-\text{konst} \cdot \text{délka absorb prostředí}}$$



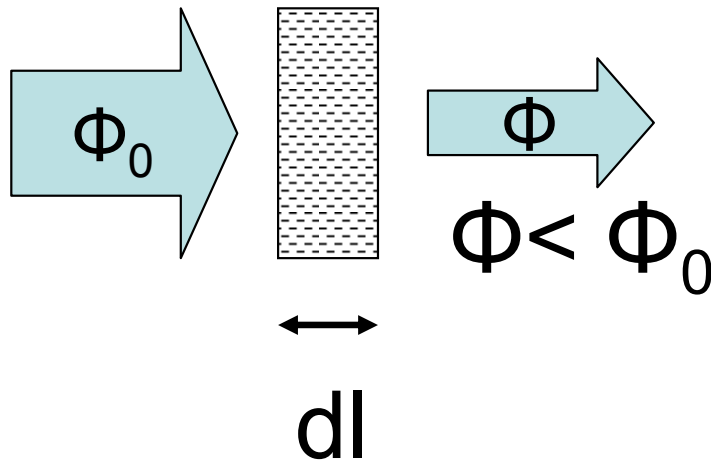
Transmittance a koncentrace zákon Beerův

$$T = I / I_0 = e^{-konst \cdot koncentrace}$$



UV-Vis spektroskopie

Bouguert-Lambert-Beerův zákon



$$d\Phi = \Phi - \Phi_0$$

$$-d\Phi = k \cdot \Phi \cdot dl$$

$$-d\Phi/\Phi = k \cdot dl$$

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi} -\frac{d\Phi}{\Phi} = k \int_0^l dl \quad \int \frac{dx}{x} = \ln x \quad \int -\frac{dx}{x} = -\ln x = \ln \frac{1}{x}$$

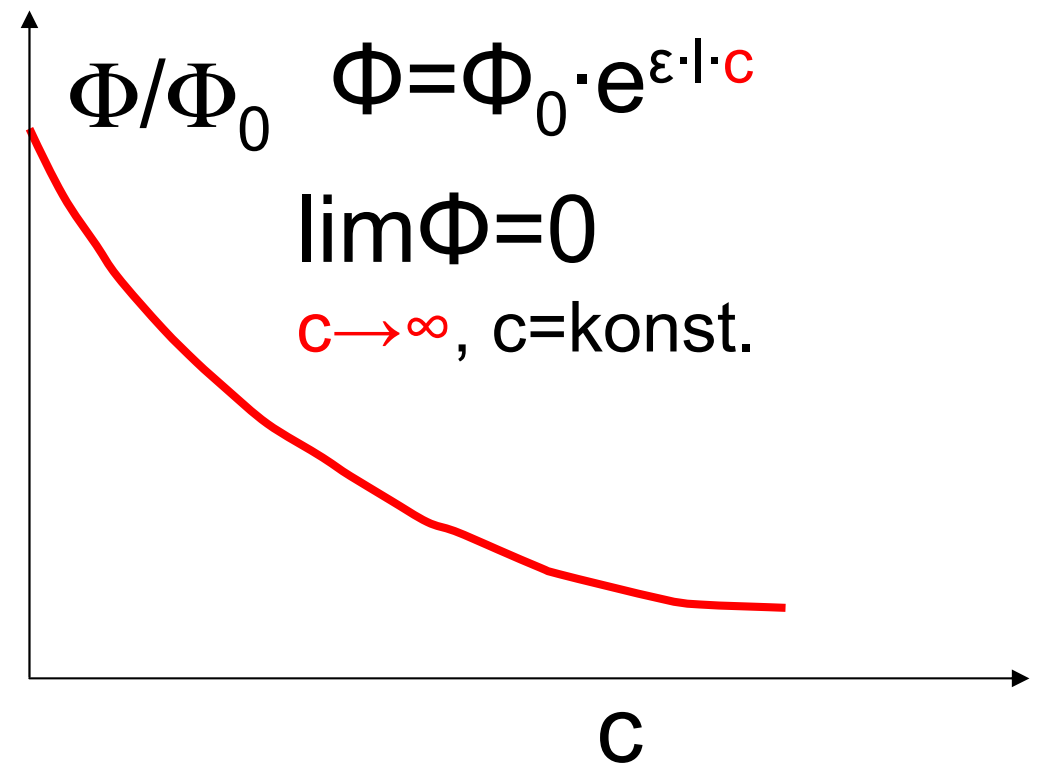
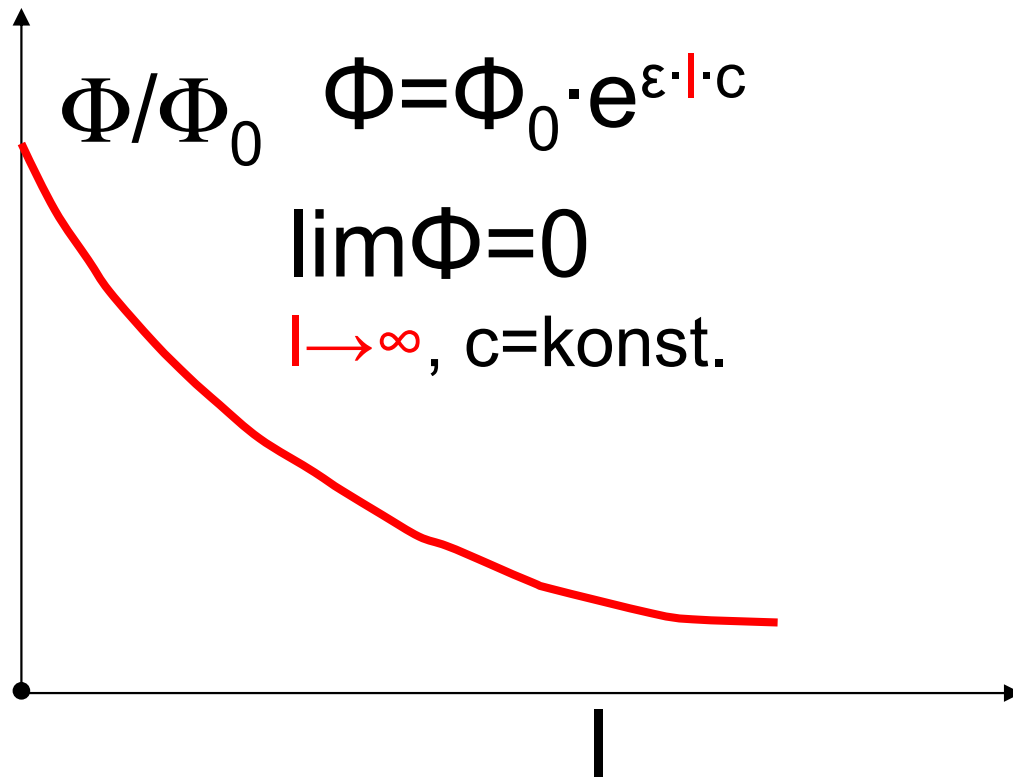
$$\ln(\Phi_0/\Phi) = k \cdot l \quad k = \varepsilon_{\lambda} \cdot c$$

ε_{λ} je molární absorpční koeficient při λ
 c je koncentrace

UV-Vis spektroskopie

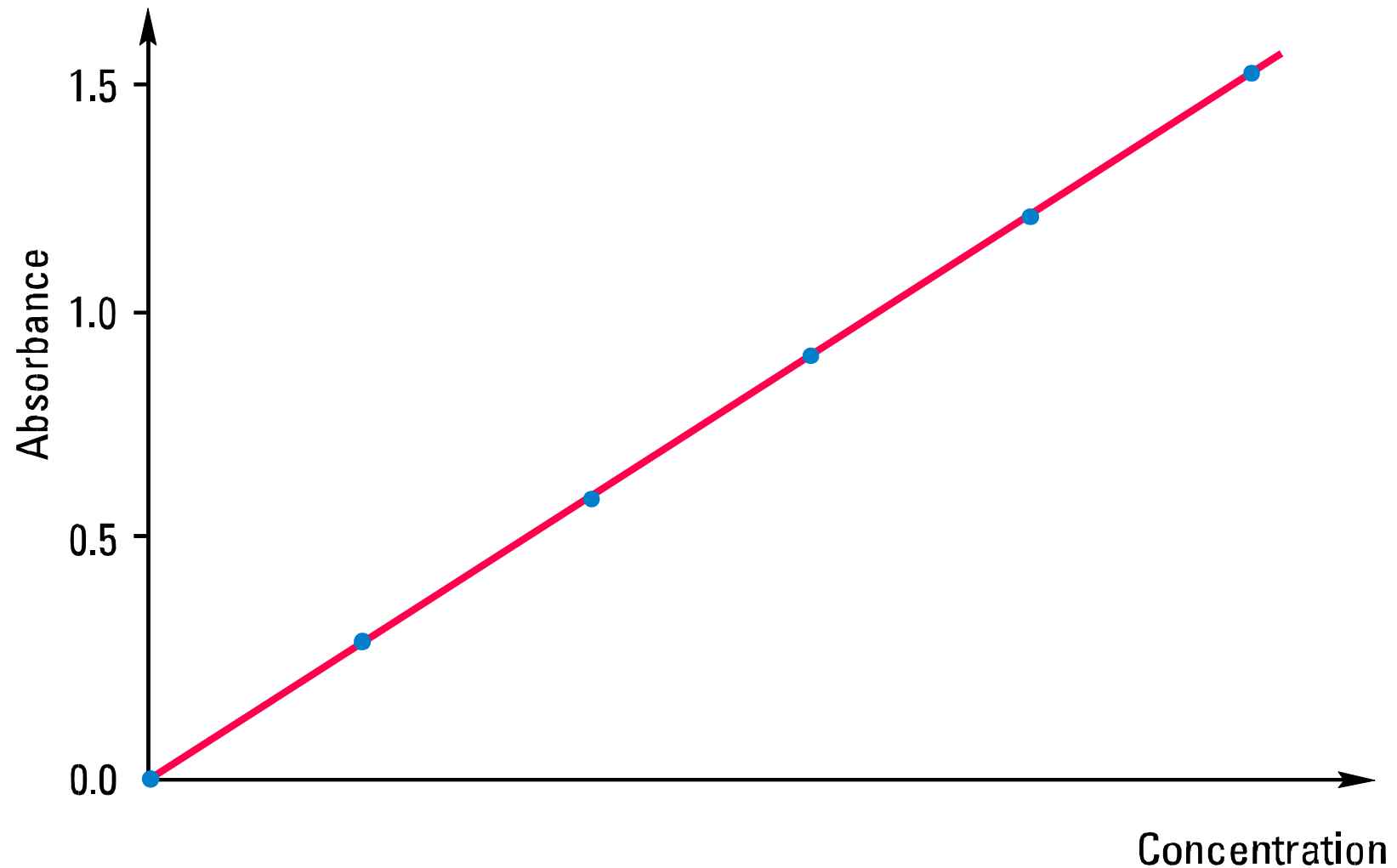
Bouguert-Lambert-Beerův zákon

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \exp(\varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c) \Rightarrow \Phi = \Phi_0 \exp(-\varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c)$$

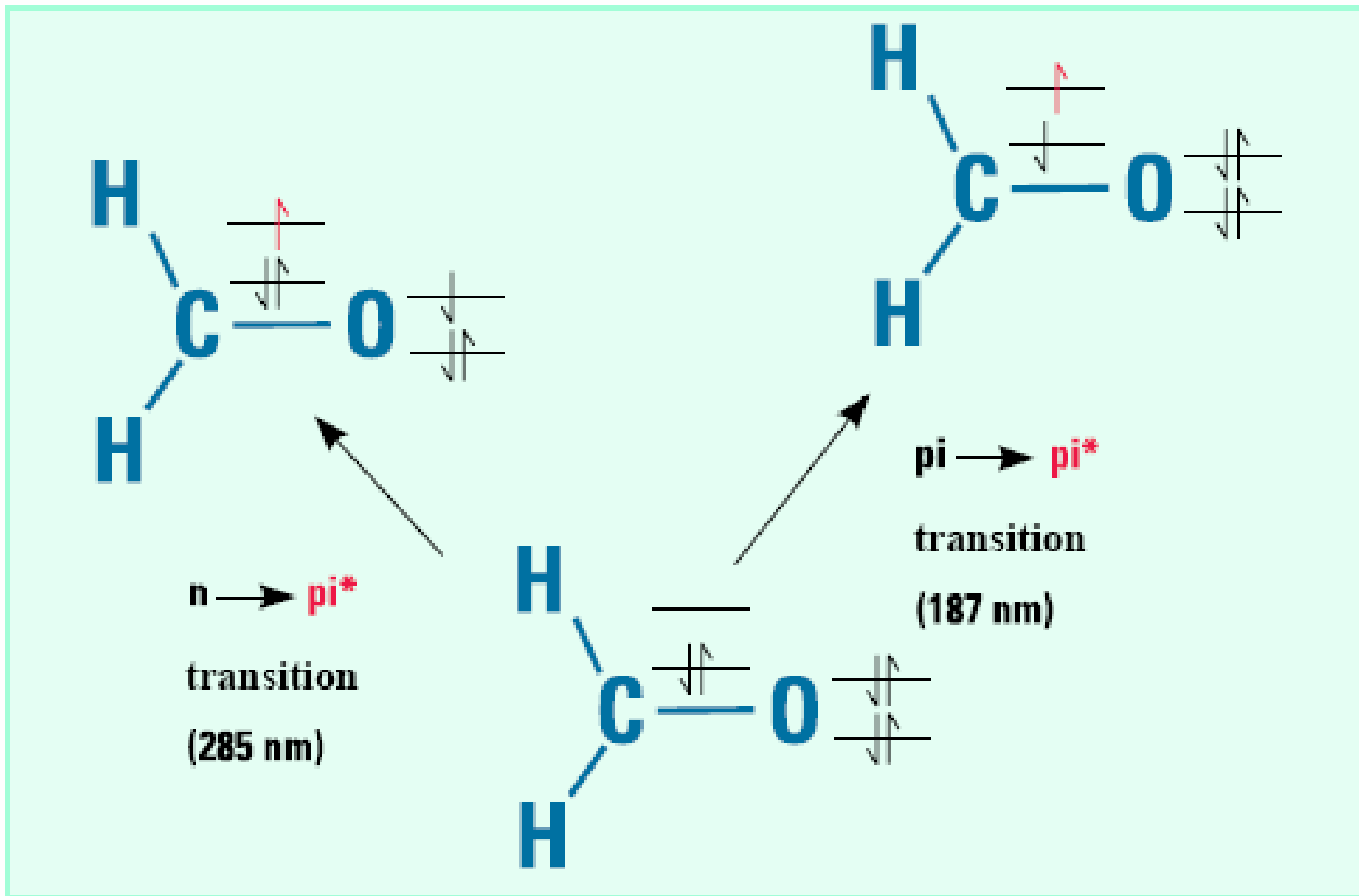


Bouguert-Lambert-Beerův zákon

$$A = -\log T = -\log(I / I_0) = \log(I_0 / I) = \varepsilon \cdot b \cdot c$$



Elektronické přechody ve formaldehydu



Vznik elektronických spekter

