Molekulová spektroskopie

Úvod, symetrie molekul, infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie

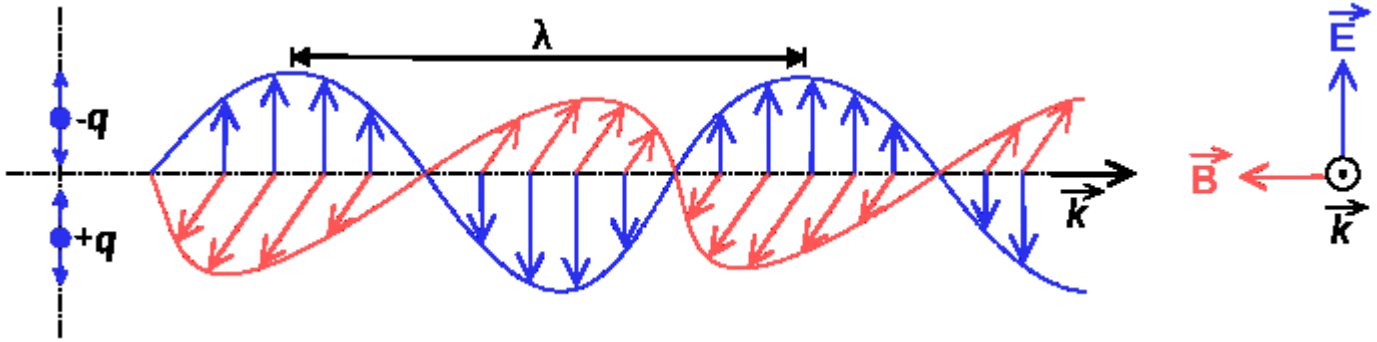
Zdeněk Moravec, A12/316, hugo@chemi.muni.cz

Molekulová spektroskopie

- Studuje interakci elektromagnetického záření s molekulami vzorku
- Kvalitativní i kvantitativní analytická metoda
- Infračervená spektroskopie
- Ramanova spektroskopie

Elektromagnetické záření

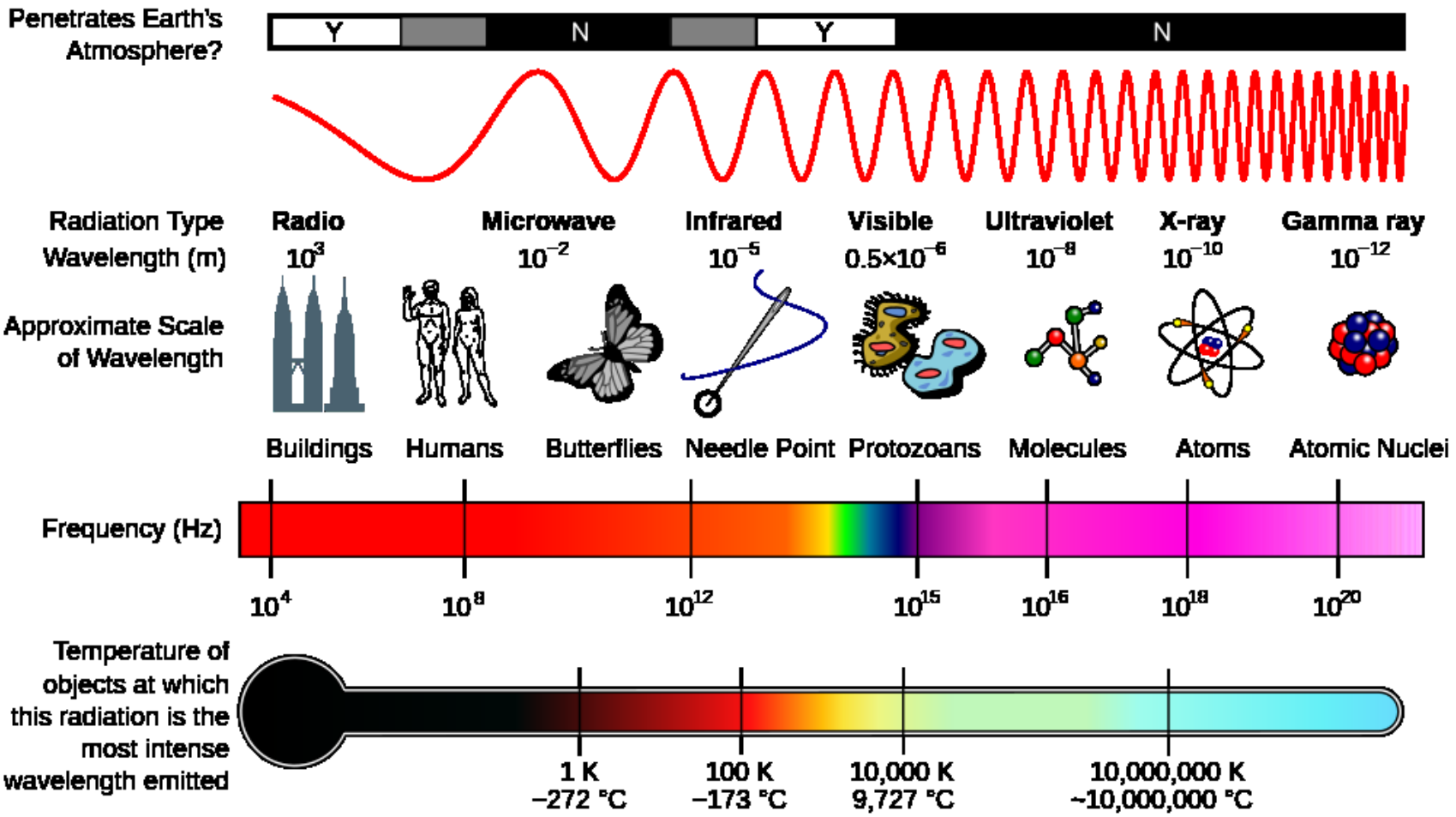
- **Kombinace magnetického a elektrického vlnění (pole)**
- $E = h.f = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$
- **E – energie záření, h – Planckova konstanta, f – frekvence záření, c – rychlost světla, λ – vlnová délka, $\tilde{\nu}$ - vlnočet**



Vlnová délka, frekvence, vlnočet

- Vlnová délka – dráha, kterou urazí vlna během jednoho kmitu. 1 Å = 10^{-10} m = 0,1 nm
- Frekvence – počet kmitů vlny za 1 s.
  1 Hz = 1 s^{-1}
- Vlnočet – počet vln, připadající na dráhu 1 cm ve směru šíření vlny. 1 cm^{-1}

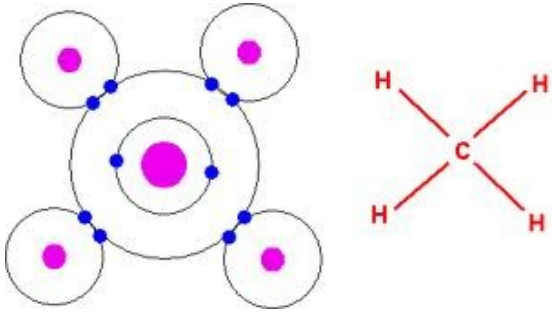
Spektrum elektromagnetického záření

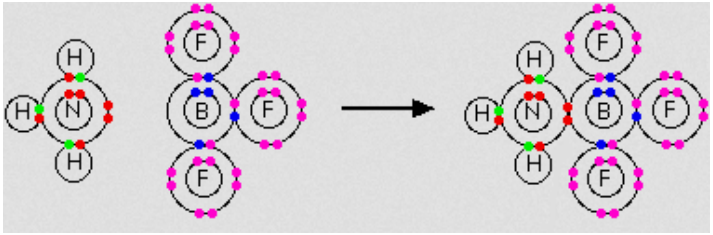


Molekulová spektroskopie

Soubor metod založených na využití těch vlastností molekul, které jsou spojeny s přítomností

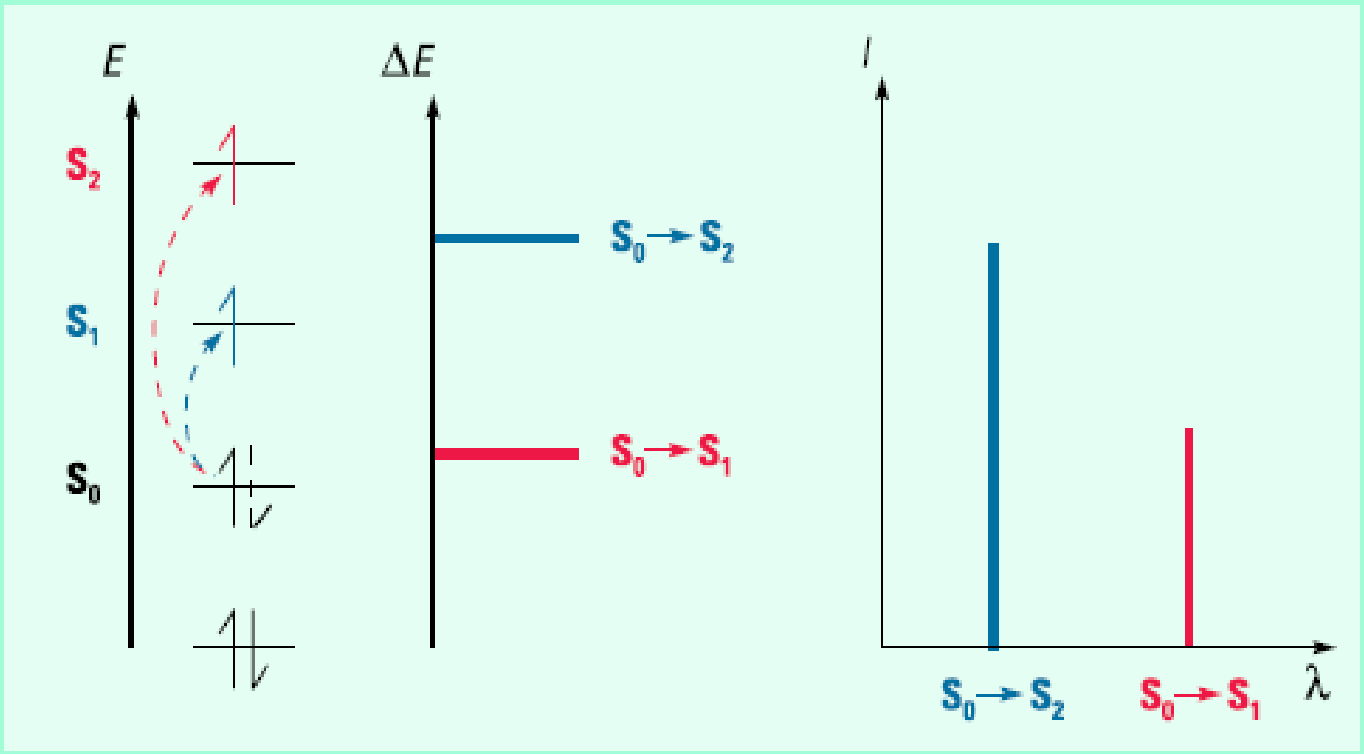
- kovalentních vazeb
- koordinačních vazeb





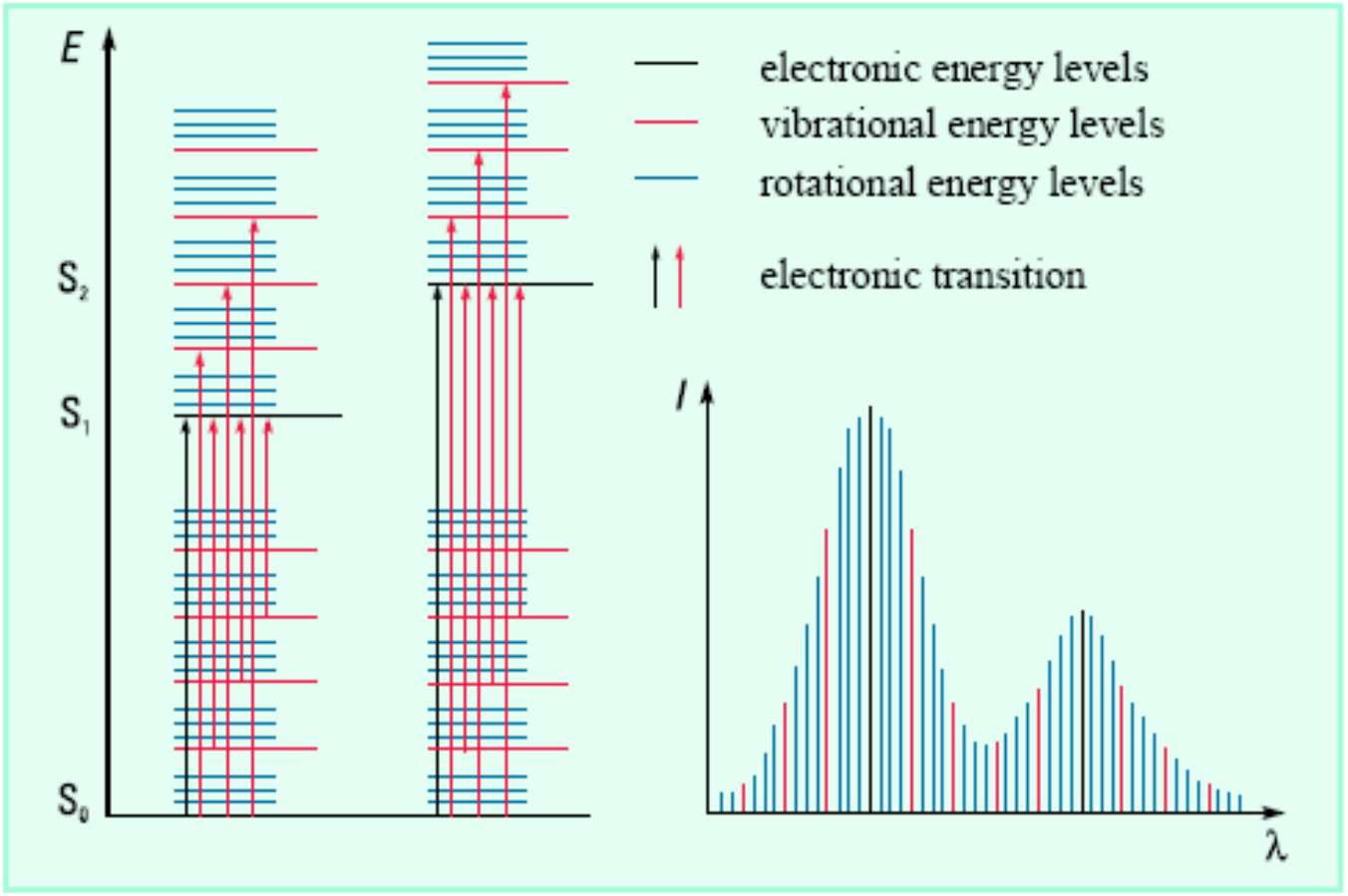
Molekulová spektroskopie

- Elektronové přechody v molekule



Molekulová spektroskopie

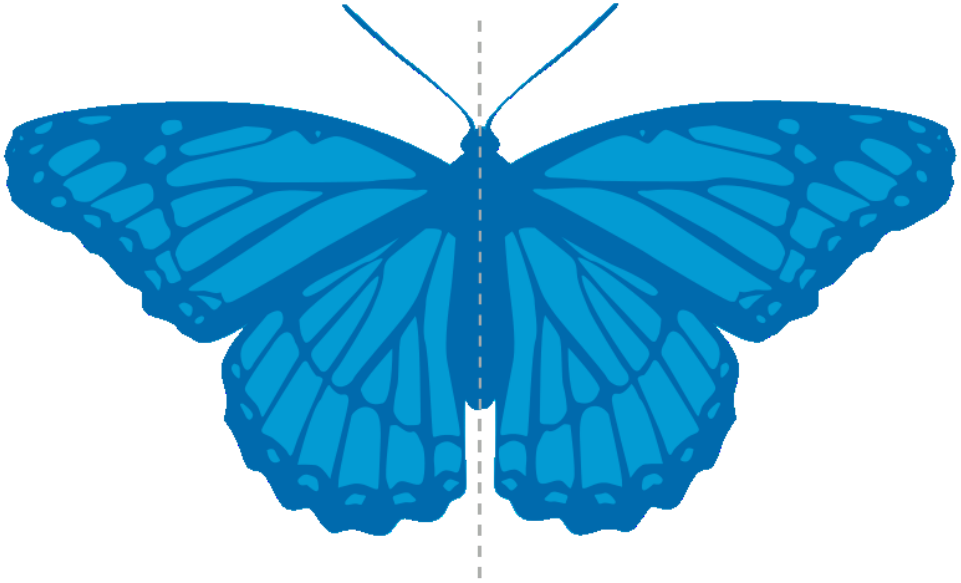
- Elektronové přechody v molekule

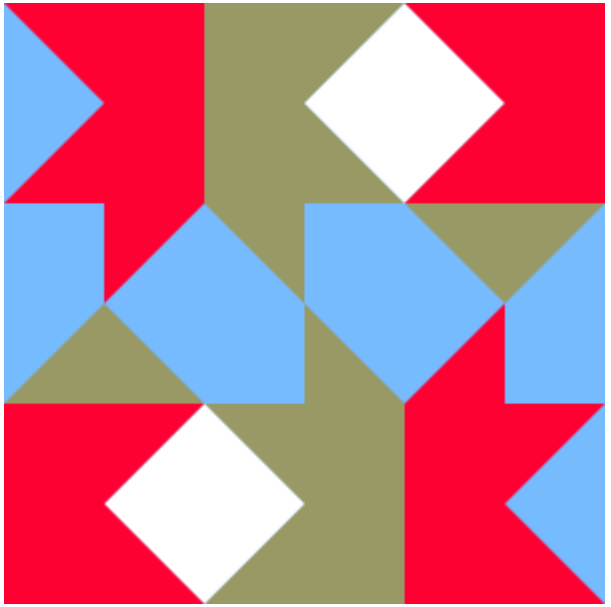


Molekulová spektroskopie

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

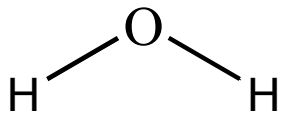
Symetrie molekul

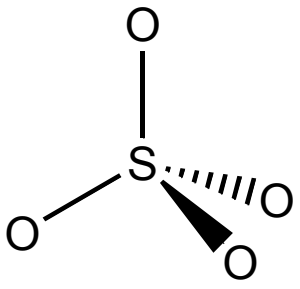


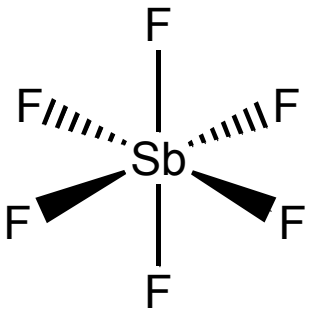


Operace symetrie

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

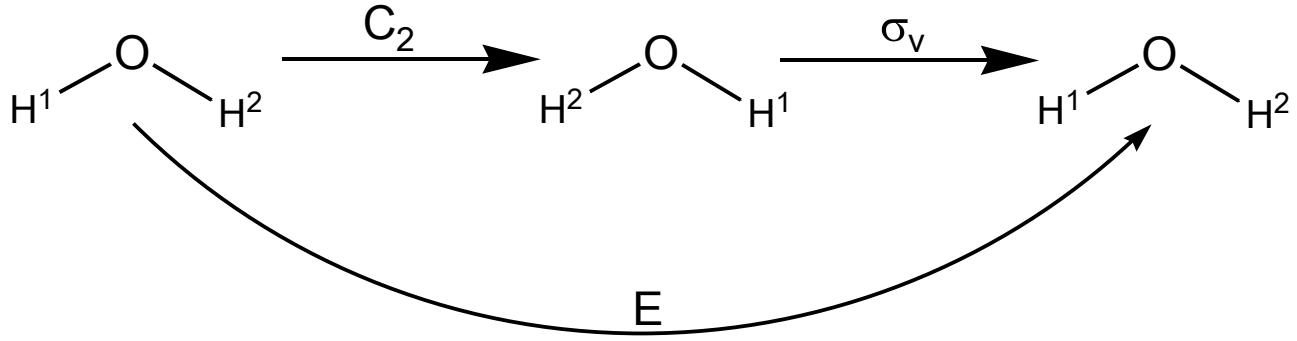






Teorie grup

- Matematická teorie, kterou použijeme k popisu symetrie molekul.
- *Grupa* – množina objektů, jejichž individuální vlastnosti jsou podmíněny navzájem.
- Kombinováním dvou libovolných prvků grupy získáme prvek, který náleží do stejné grupy.



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

White, 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.

Bodové grupy C_1, C_i, C_s

- C_1: tato grupa obsahuje pouze identitu, CHFClBr.
- C_i: E, i. Např. FClHC-CHClF
- C_s: E, σ. Např. CH_2ClF

Bodové grupy C_n, C_{nv} a C_{nh}

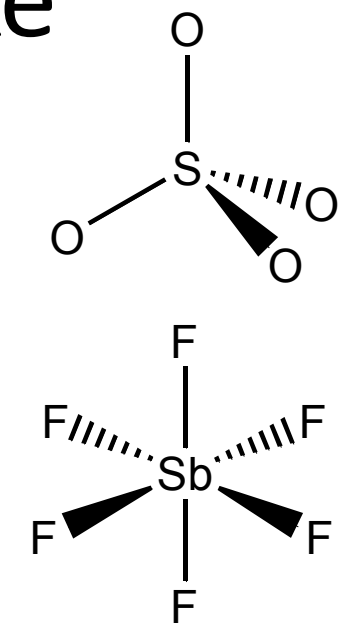
- Tyto grupy obsahují vždy identitu a rotační osu s četností vyšší než 1.
- C_n: E, C_n; H_2O_2
- C_{nv}: E, C_n, n σ_v; H_2O, NH_3
- C_{nh}: E, C_n, n σ_h; H_3BO_3, *trans*-1,2-dichlorethen

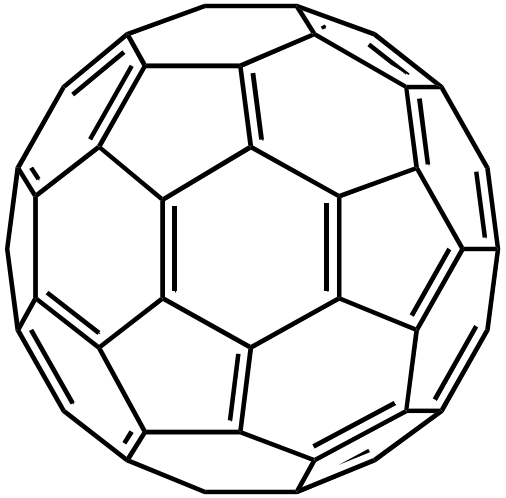
Bodové grupy D_n, D_{nh} a D_{nd}

- Tyto grupy obsahují vždy identitu, n-četnou rotační osu a n dvojčetných rotačních os na ni kolmých.
- D_n: E, C_n, nC_2; $D_1 = C_2$;
- D_{nh}: E, C_n, nC_2, σ_h, pokud je n sudé, má grupa i střed symetrie; D_{2h}: naftalen; D_{3h}: BF_3
- D_{nd}: E, C_n, nC_2, σ_d, pokud je n liché, má grupa i střed symetrie

Bodové grupy kubické

- Tetraedrické – *T, T_d, T_h*
  - T_d: E, 4 C_3, 3 C_2, 6 σ_d; např. CH_4, SO_4^{2-}
- Oktaedrické – *O*, O_h
  - O_h: SbF_6^-, $Mo(CO)_6$
- Ikosaedrická: I_h: B_{12}, C_{60}





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.

Vibrace chemických vazeb

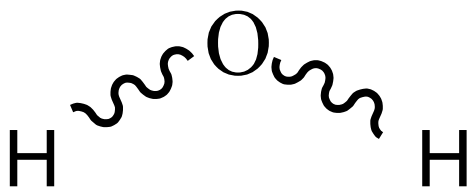
- **Během vibrace vazby dochází k periodické změně délky vazby nebo velikosti vazebného úhlu.**
- **Energie (frekvence) vibrace závisí na síle vazby a hmotnosti atomů, které vazbu tvoří.**

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

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

Silová konstanta vazby (k)

- Závisí na hmotnosti atomů, vazebné energii a řádu vazby.



Vibrace chemických vazeb

- Během vibrace vazby dochází k přechodu systému na jinou energetickou hladinu.
- 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*.

Vibrace ve víceatomové molekule

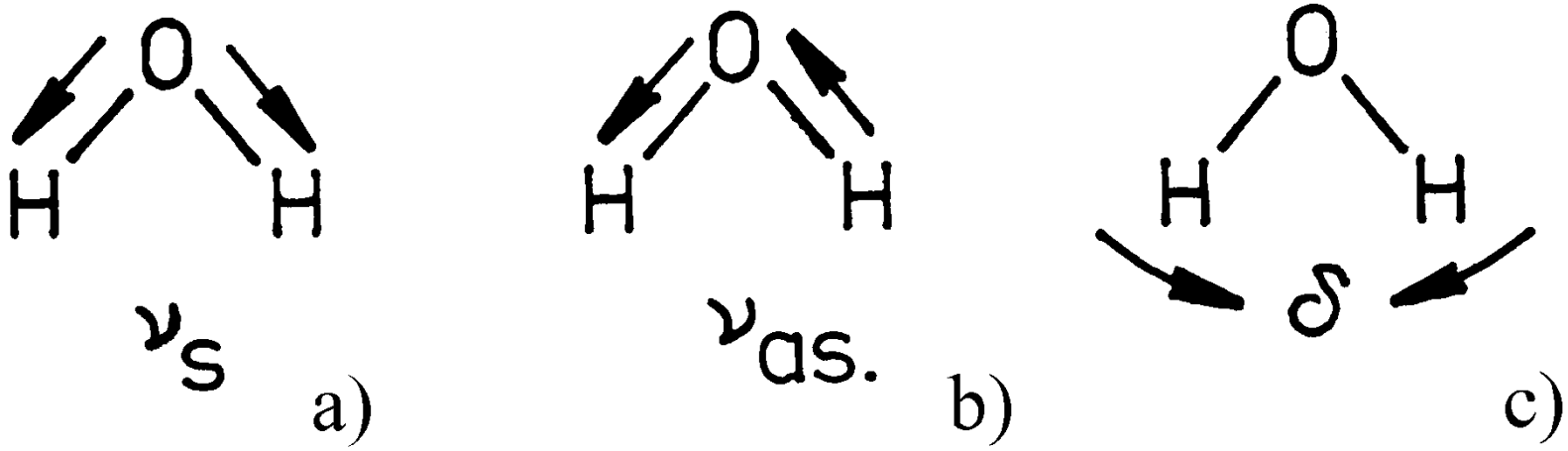
- Víceatomové molekuly můžeme popsat jako soustavy hmotných bodů.
- Výsledná vibrace je rovna součtu normálních vibrací.
- Počet normálních vibrací je roven počtu vibračních stupňů volnosti. Pro nelineární molekulu o N atomech je počet vibrací roven 3N-6, u lineární je to 3N-5.

Valenční a deformační vibrace

- Valenční vibrace – dochází ke změně mezijaderné vzdálenosti.
- Deformační vibrace – dochází ke změně vazebného úhlu.

Vibrace v molekule vody

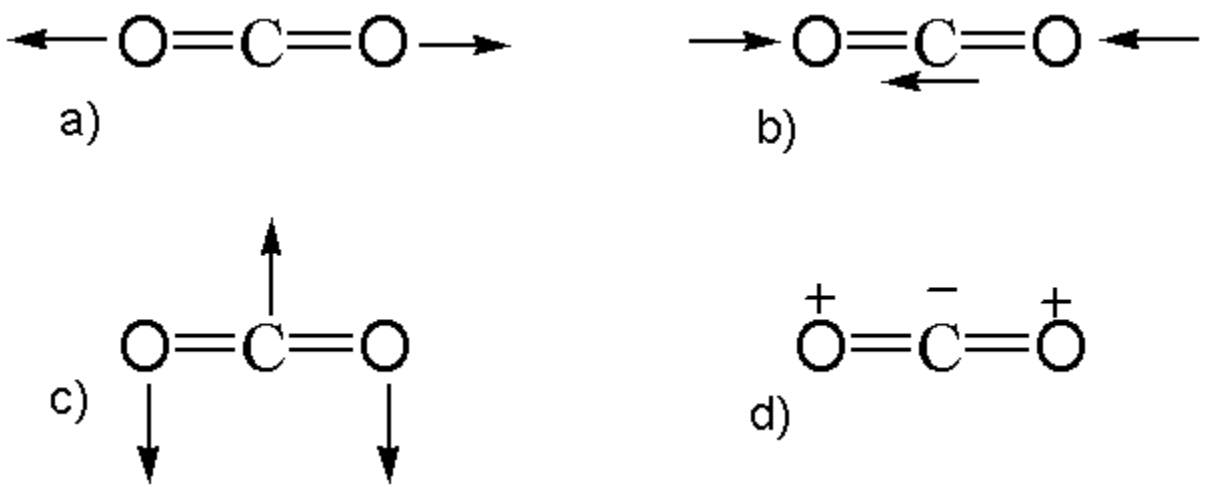
- Voda – H_2O – N = 3
- 3N-6 = 3x3-6 = 3



a) Valenční symetrická vibrace; b) valenční antisymetrická vibrace; c) deformační vibrace

Vibrace v molekule oxidu uhličitého

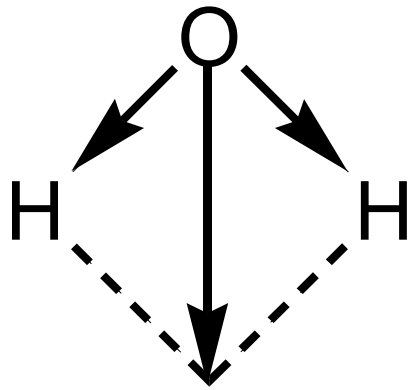
- Lineární molekula - CO_2 – N = 3
- 3N-5 = 3x3-5 = 4



a) Valenční symetrická vibrace; b) valenční antisymetrická vibrace; c) rovinná deformace; d) mimorovinná deformace

Dipólový moment

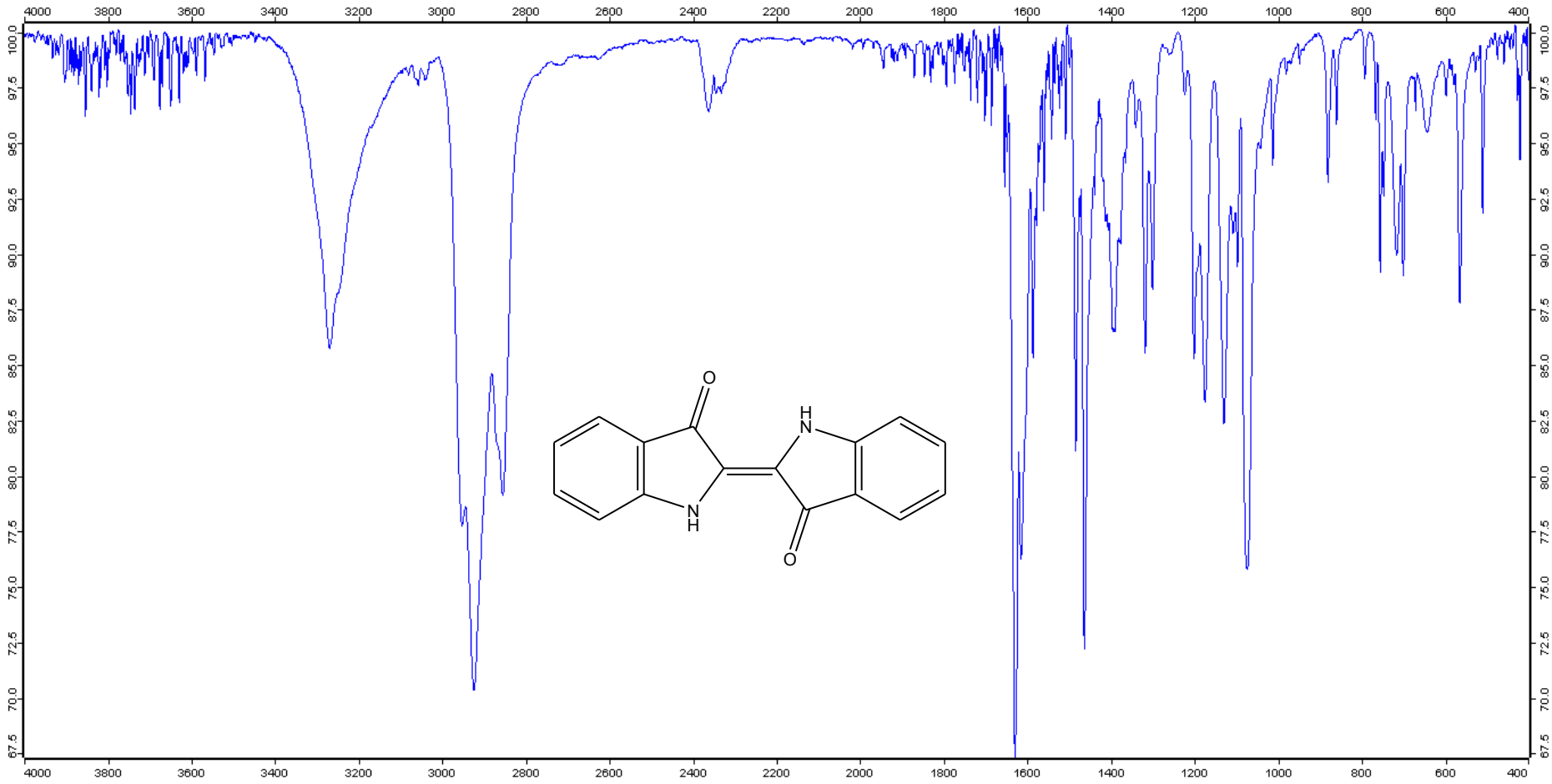
- Vektor popisující rozložení elektrického náboje v molekule.
- Výsledný dipólmoment získáme vektorovým součtem dipólmomentů jednotlivých vazeb.



Absorpce infračerveného záření

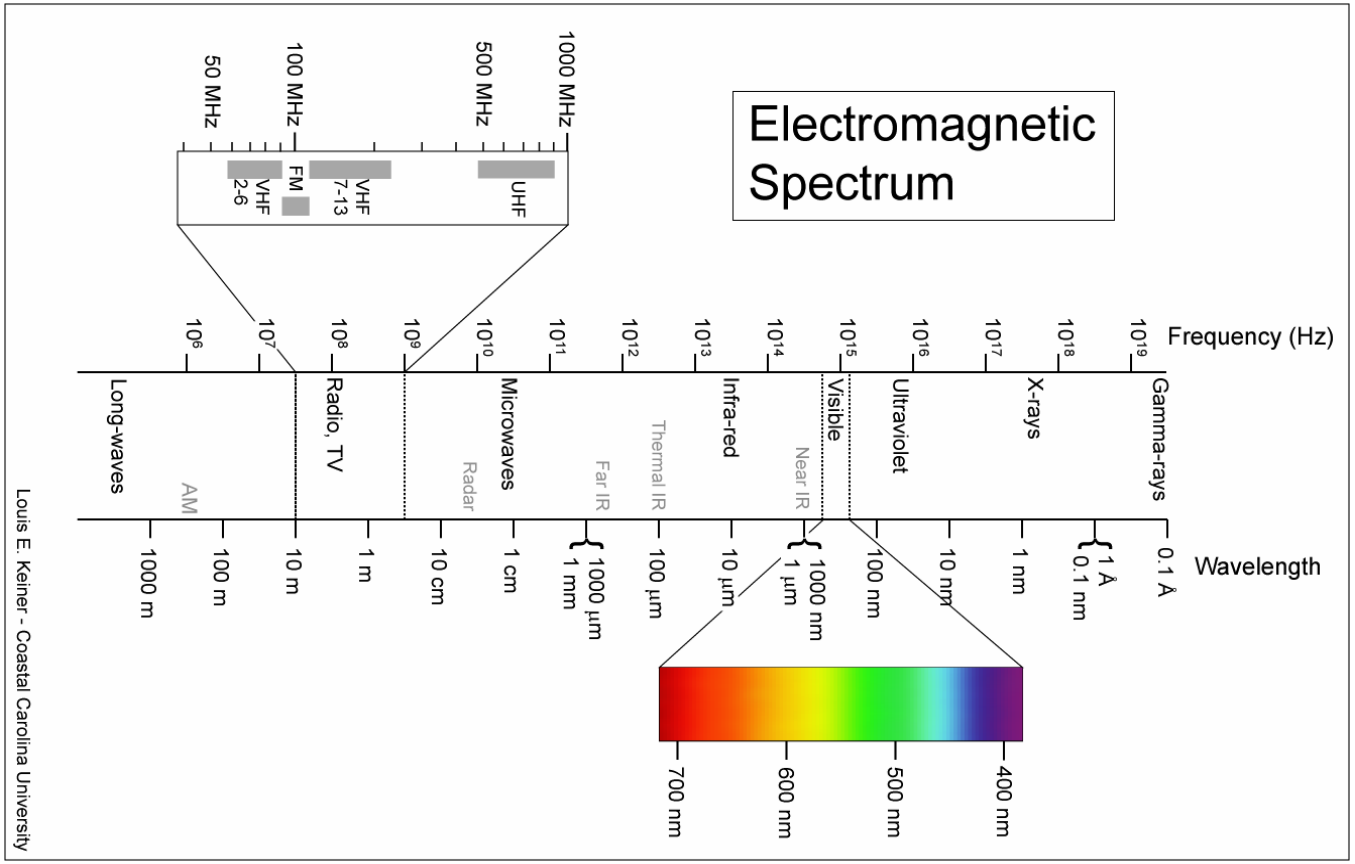
- Aby mohla molekula absorbovat infračervené záření musí během vibrace docházet ke změně dipólového momentu.
- Při absorpci dochází ke změně amplitudy vibrace, frekvence zůstává nezměněna.
- Intenzita absorpčních pásu je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu.
- Absorpcí infračerveného záření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

Absorpční spektrum



Infračervené záření

- NIR - (0.7–5 μm) – blízká infračervená oblast
- MIR - (5–30 μm) – střední infračervená oblast
- FIR (30–1000 μm) – vzdálená infračervená oblast



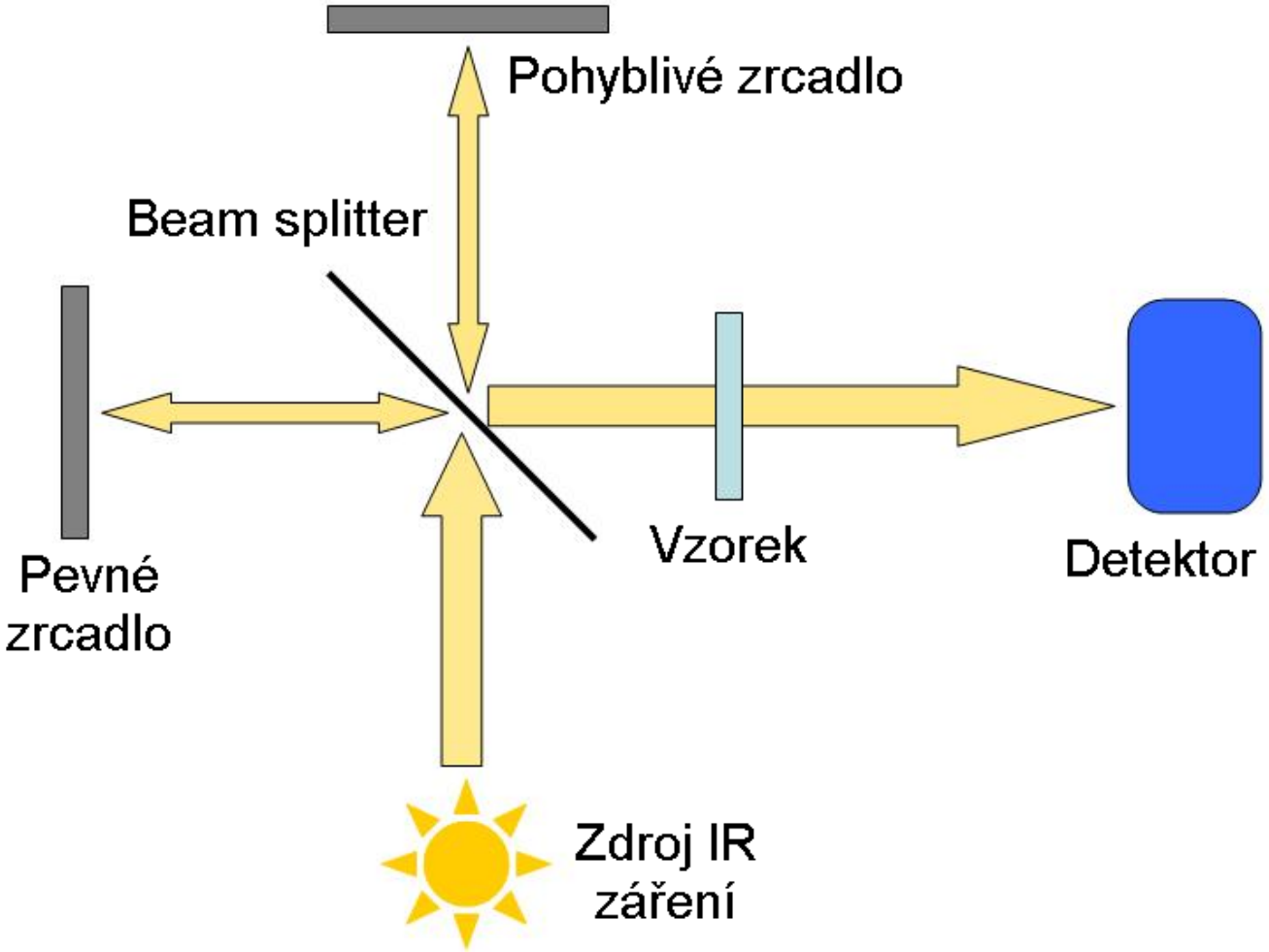
Infračervený spektrometr

- 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.

Infračervený spektrometr



Infračervený spektrometr

Zdroj infračerveného záření

- Nernstova lampa – lampa s žhavenou keramickou tyčinkou
- Globar
  - tyčinka z karbidu křemíku vyhřívaná 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.

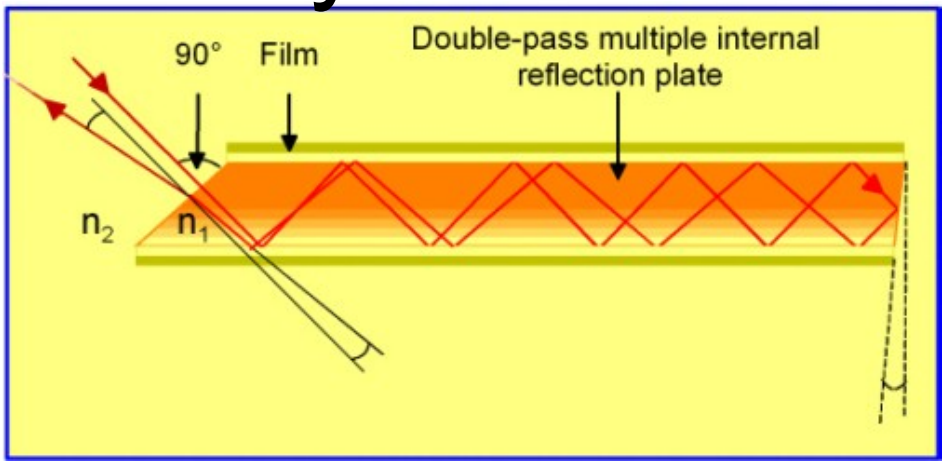
Detektory

- 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

Měřící techniky

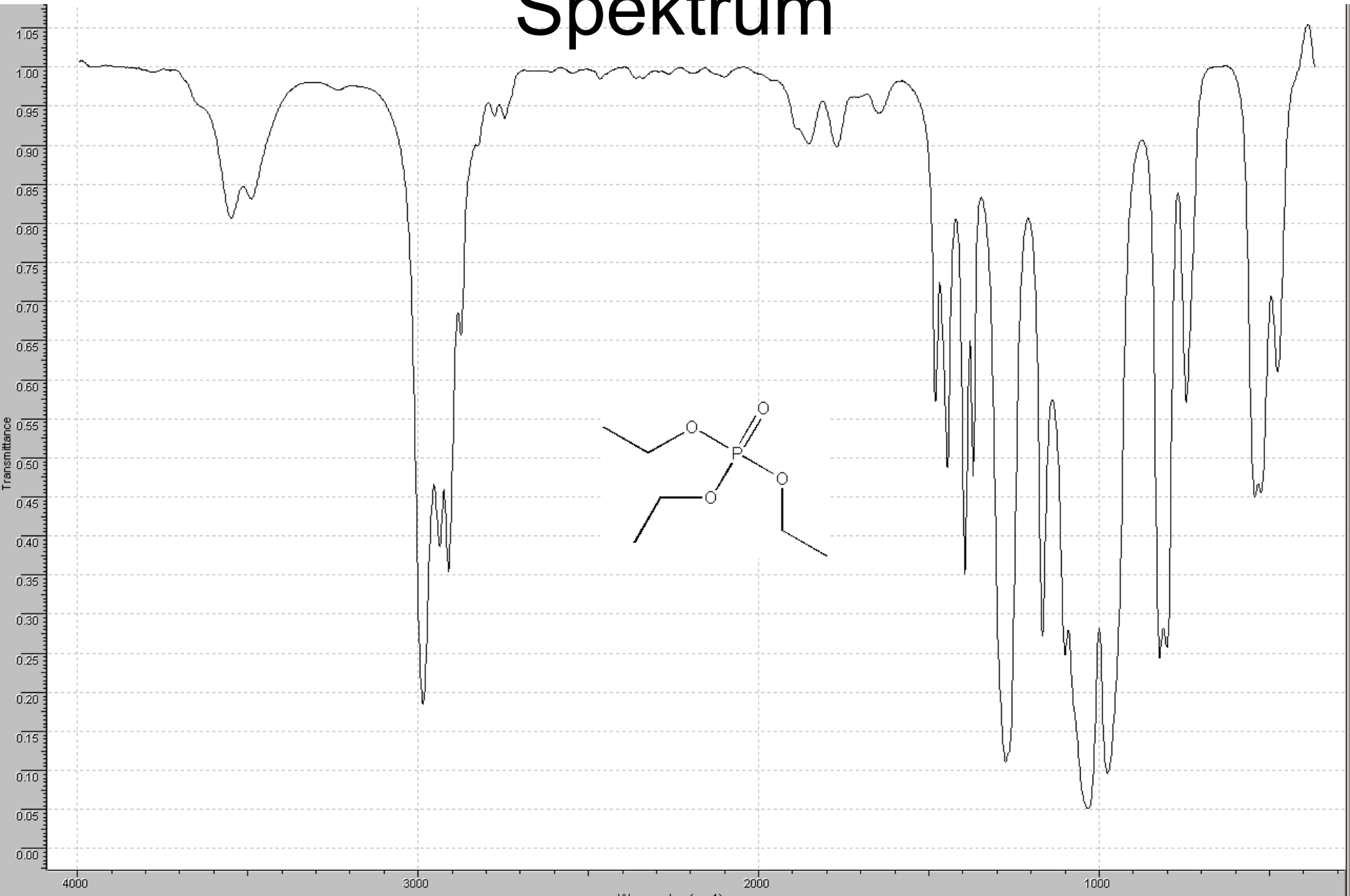
- Transmisní
  - Měříme absorpci záření při průchodu vzorkem.
  - Lambert-Beerův zákon
  - Pevné látky se měří ve formě suspenze v nujolu nebo jako KBr tablety.
  - Kapaliny měříme ve formě tenkého filmu nebo vrstvy.
  - Plyny se měří ve speciálních plynových kyvetách s velkou délkou dráhy paprsku.

Měřící techniky



- ATR – Attenuated Total Reflection
  - zeslabený celkový odraz
  - měříme jednoduchý nebo
  - vícenásobný úplný odraz
  - záření na rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu.
  - Krystaly jsou z ZnSe, Ge, KRS-5 (směs bromidu a iodidu thallného) nebo křemíku.
- IRRAS – IR Reflection Absorption Spectroscopy
- DRIFTS – Diffuse Reflectanse Infrared Fourier Transform Spectroscopy
- PAS – Photo Acoustic Spectroscopy

Spektrum


Transmittance
1.05
1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
4000
3000
2000
1000
O
O
P
O
O
O

Příprava vzorku

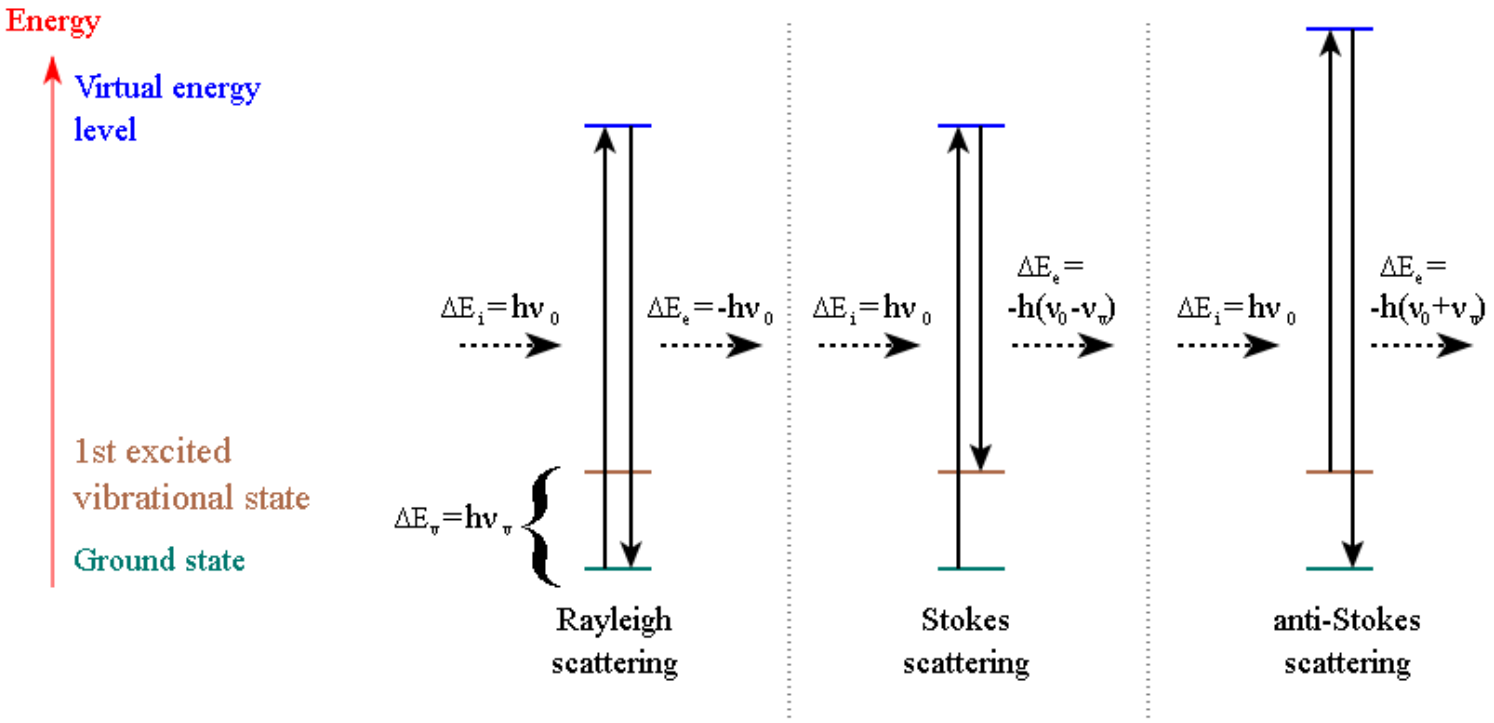
Příprava vzorku

Ramanova spektroskopie

- Komplementární metoda k infračervené spektroskopii.
- 1928 – Sir Chandrasekhara Venkata Rāman objevil nepružný
- rozptyl záření (Ramanův rozptyl).
- Využívá silné zdroje monochromatického záření – lasery.
- Při interakci se vzorkem dochází z největší části k Rayleighovu
- rozptylu, energie rozptýleného záření je stejná jako energie
- excitujícího záření.
- S nižší pravděpodobností dochází k Ramanovu rozptylu, kdy záření část své energie předává vzorku (Stokesovy linie) nebo ji naopak vzorku odebírá (Anti-Stokesovy linie).
- Aby mohlo dojít k Ramanovu rozptylu, děj musí být spojen se změnou tenzoru polarizovatelnosti.

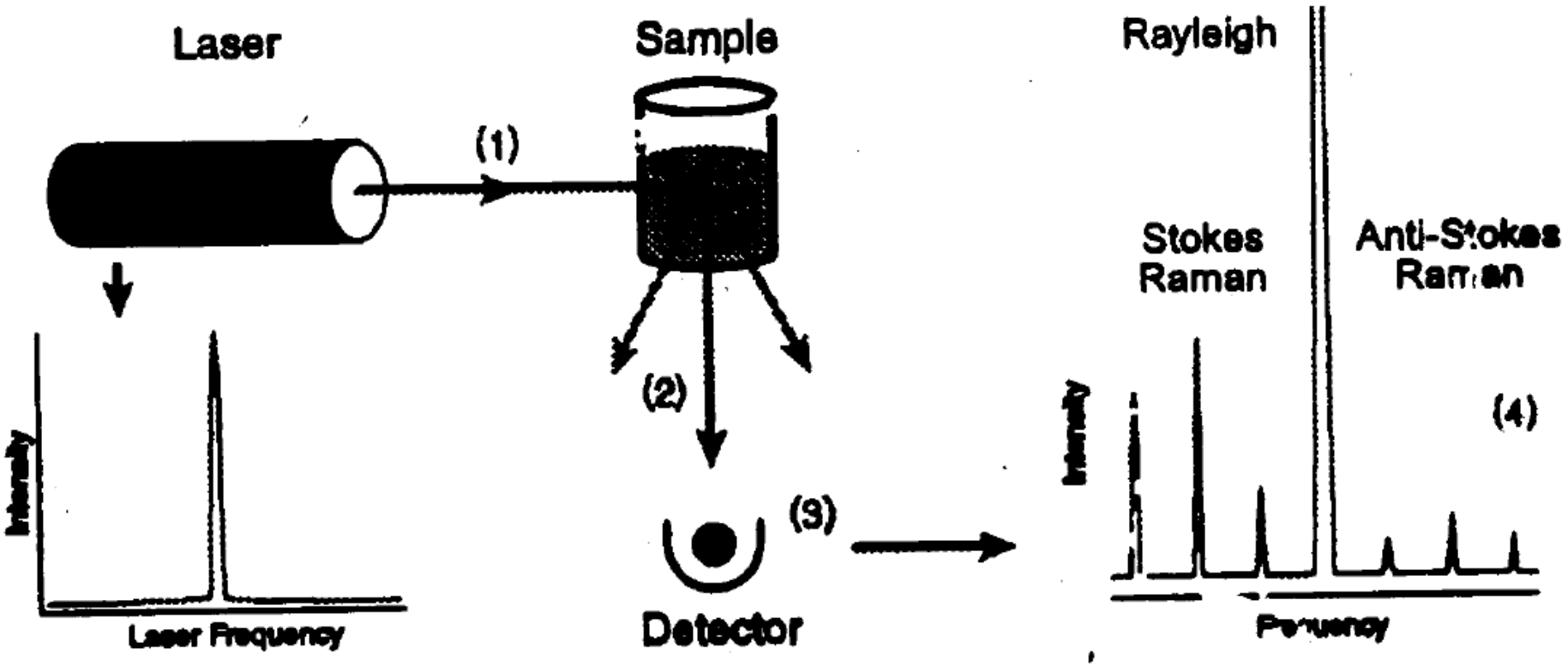
http://en.wikipedia.org/wiki/Sir_C._V._Raman

Ramanova spektroskopie



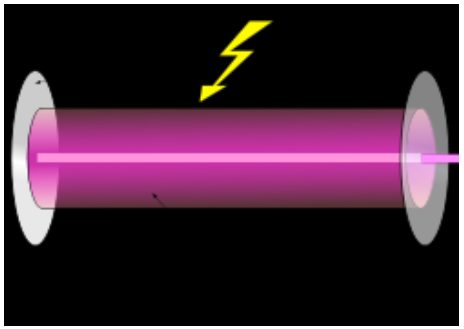
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ramanscattering.svg

Ramanova spektroskopie



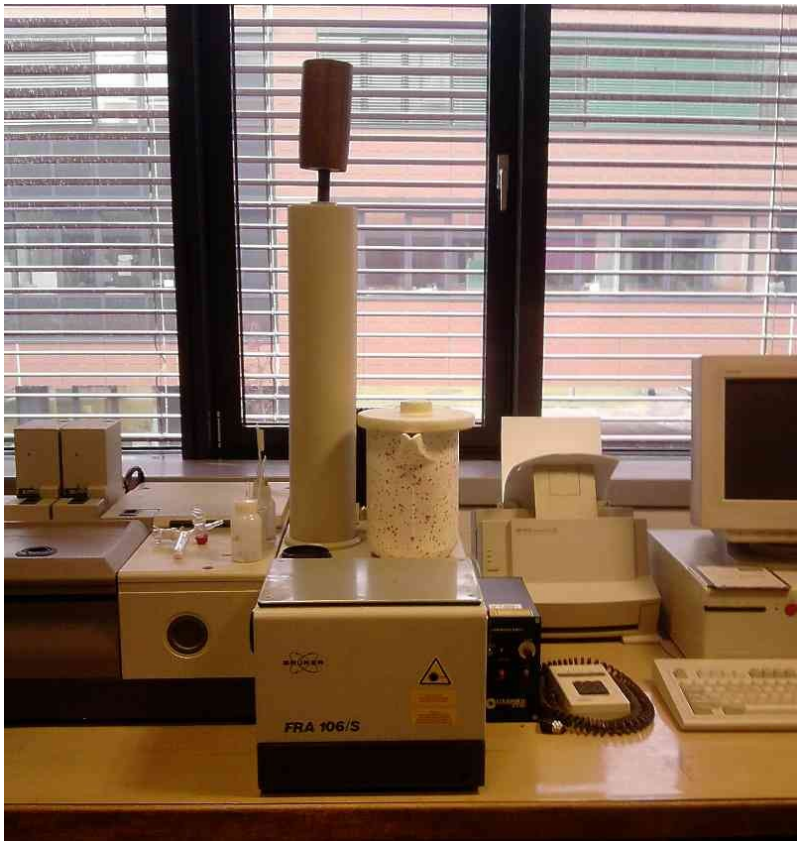
Lasery

- Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
- He-Ne laser – 632,8 nm
- Ar laser – 488 nm, 496,5 nm a 514,4 nm
- Kr laser – 530,9 nm a 674,1 nm
- Nd:YAG laser – 1064 nm
- laserové diody
- laditelné lasery



Ramanova spektroskopie

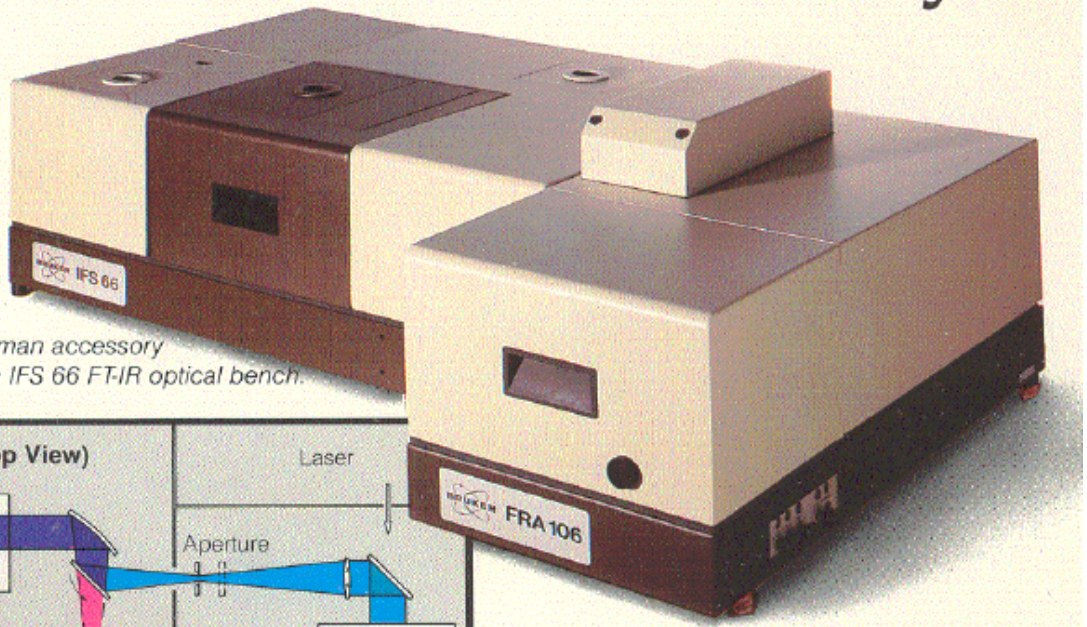
Bruker EQUINOX IFS 55/S s Ramanovým nástavcem FRA 106/S



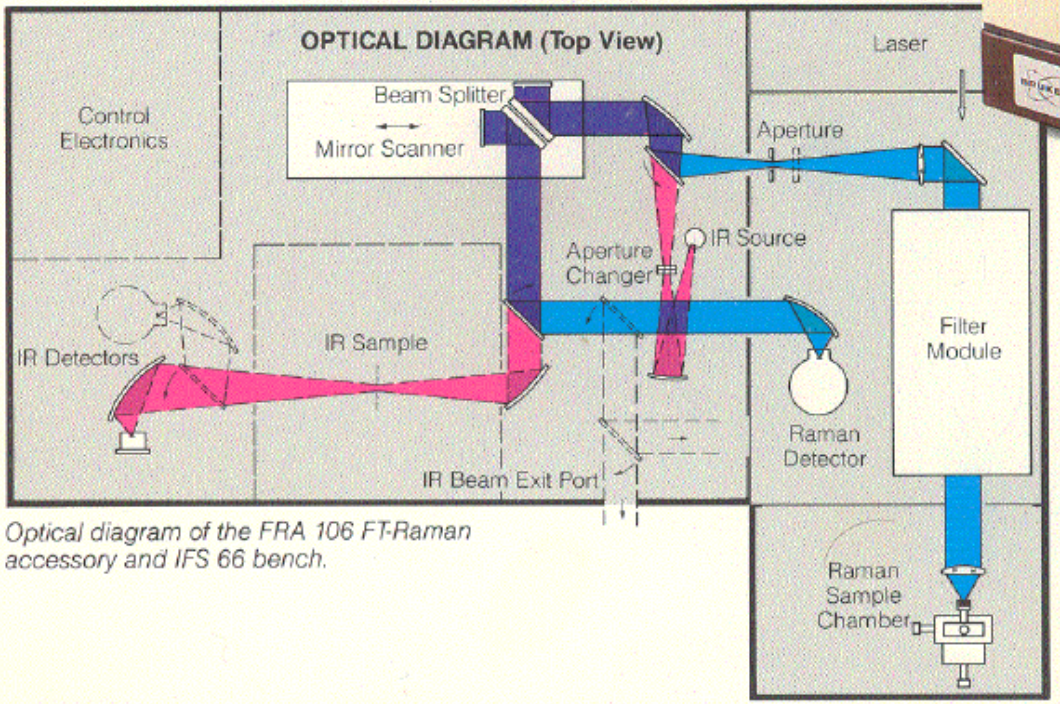
Ramanova spektroskopie

The Bruker FRA 106 FT-Raman Accessory.

The FRA 106 enables the analyst to routinely collect essentially fluorescence-free Raman data without sample preparation.

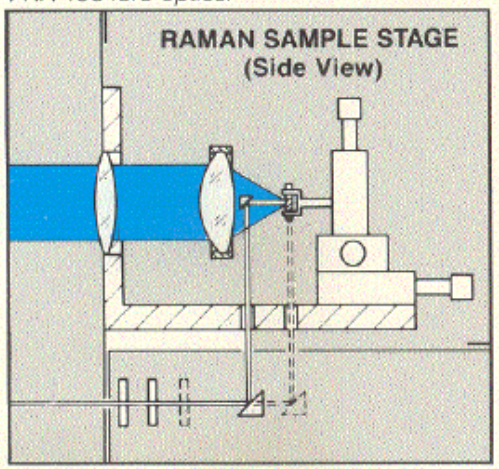


FRA 106 FT-Raman accessory mounted on an IFS 66 FT-IR optical bench.



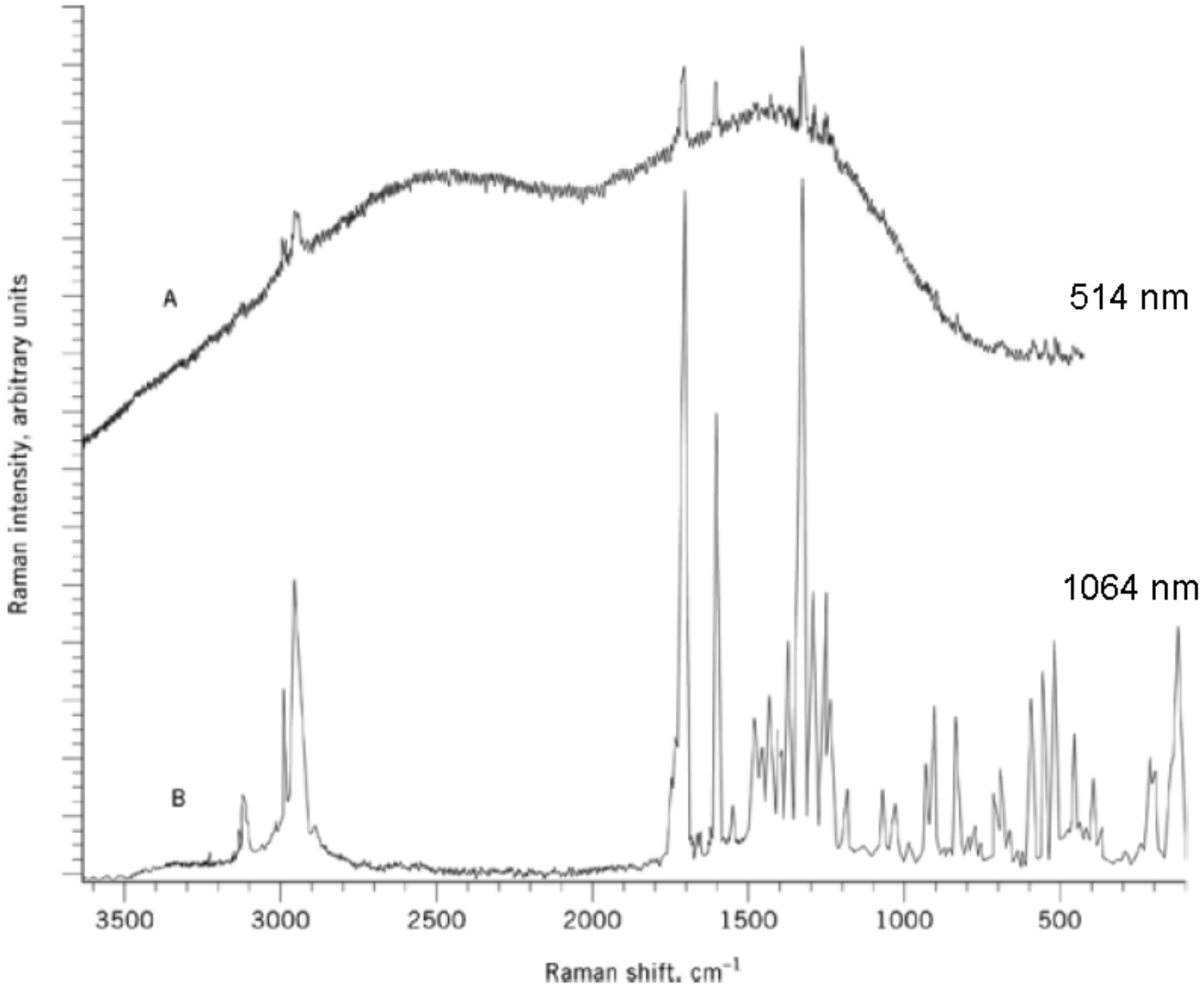
Optical diagram of the FRA 106 FT-Raman accessory and IFS 66 bench.

FRA 106 fore optics.

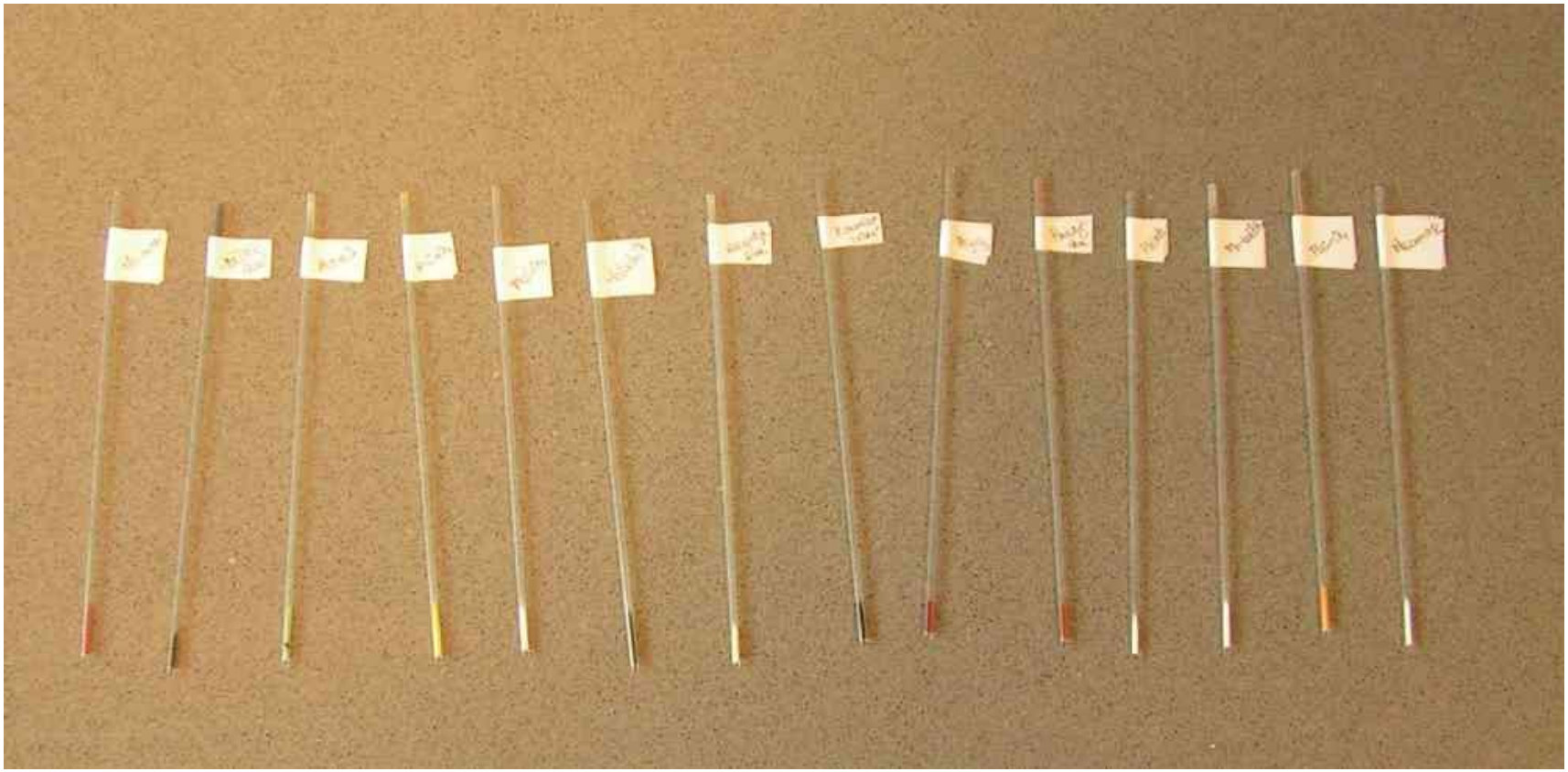


Příprava vzorků

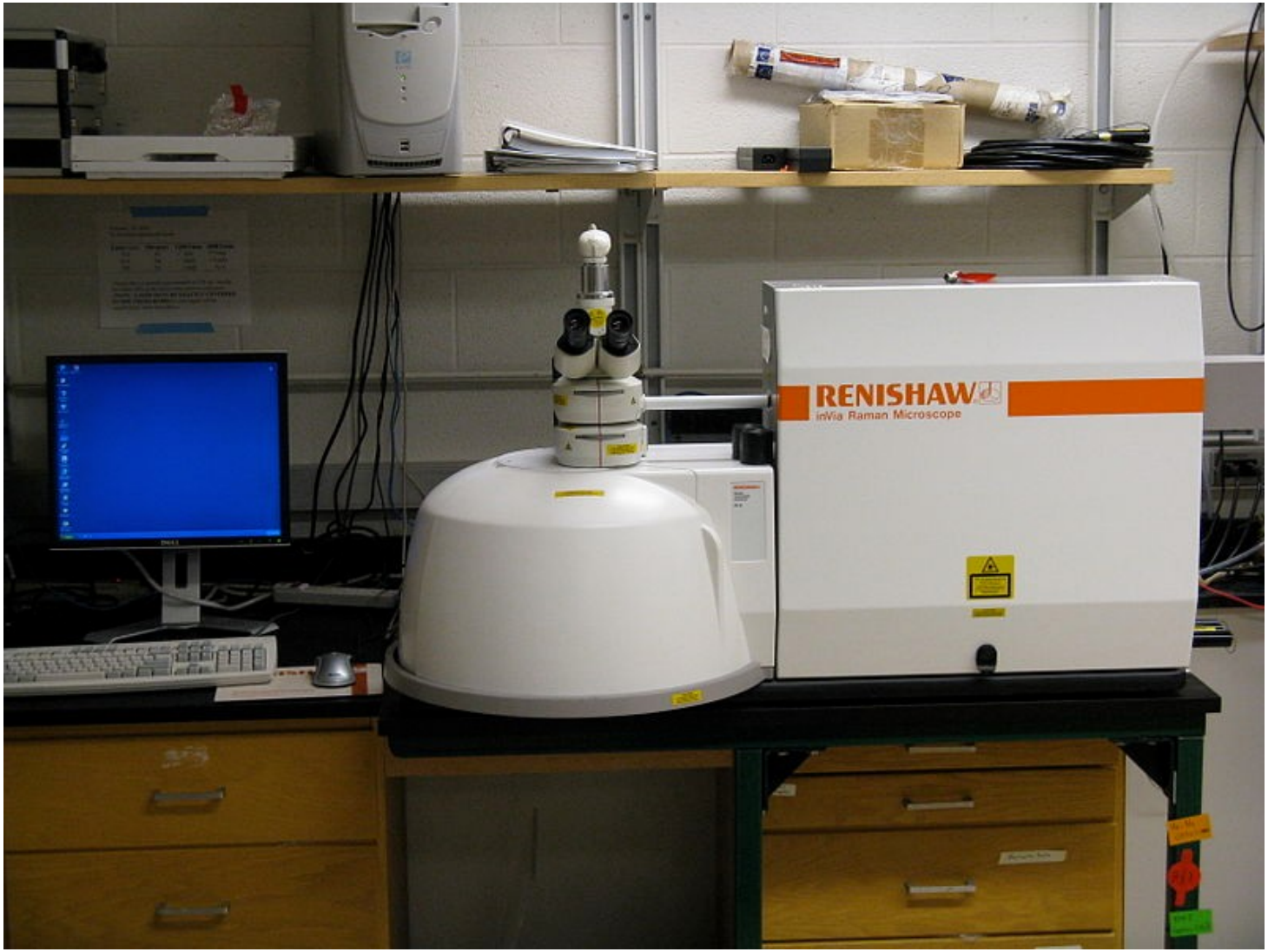
- Jednodušší než u IR spektroskopie.
- Pevné vzorky se měří ve skleněných kapilárách nebo jako tenké vrstvy na vhodném substrátu. Větší vzorky lze uchytit do držáku vzorku bez úpravy.
- Kapalné vzorky se také plní do kapilár.
- Pro měření plynných vzorků se využívají kyvety s násobným odrazem.
- Komplikací při měření bývá luminiscence vzorku. Lze ji potlačit změnou vlnové délky laseru, pokud to spektrometr umožňuje.


Raman intensity, arbitrary units
A
514 nm
B
1064 nm
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Raman shift, cm^{-1}

Ramanova spektroskopie



Ramanův mikroskop



http://commons.wikimedia.org/wiki/File:InVia_Raman_microscope_-_March_2008.jpg