

Infračervená a Ramanova spektroskopie

Zdeněk Moravec

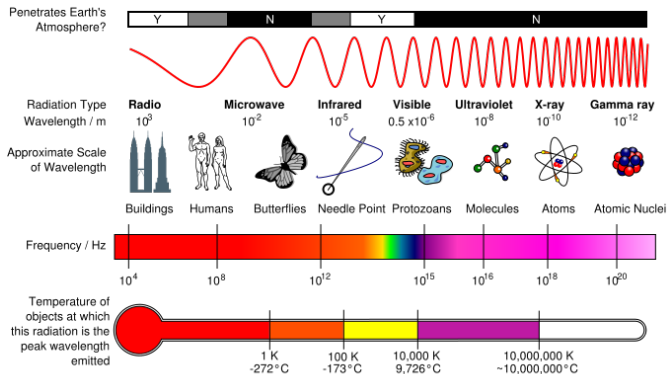
hugo@chemi.muni.cz

- ▶ Základní principy IR spektroskopie
- ▶ Měřící techniky
 - ▶ FT-IR transmisní měření
 - ▶ ATR, DRIFT, PAS
 - ▶ TG/IR, GC/IR
- ▶ Ramanova spektroskopie
- ▶ Zpracování spekter
 - ▶ Analýza spekter
 - ▶ Spektrální databáze
- ▶ Aplikace
 - ▶ Chemie
 - ▶ Restaurování uměleckých předmětů
 - ▶ Biologie
- ▶ Informace o přístrojovém vybavení UCH

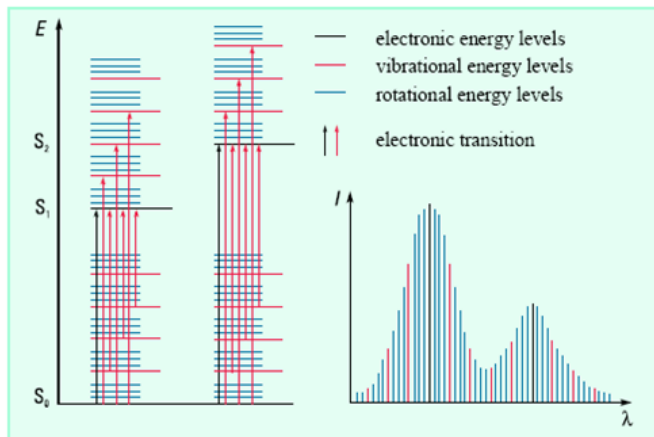
Molekulová spektroskopie

	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

Základní principy IR spektroskopie



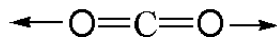
Základní principy IR spektroskopie



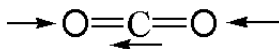
- ▶ Během vibrace vazby dochází k přechodu systému na jinou energetickou hladinu.
- ▶ Přechod mezi základní a 1. excitovanou hladinou se nazývá *základní (fundamentální) vibrace* .
- ▶ Pokud dochází k přechodům na vyšší hladinu, jedná se o tzv. *vyšší harmonické přechody (overtony)* . Jejich frekvence jsou *přibližně* násobkem fundamentální frekvence (energetické hladiny se postupně zhušťují).
- ▶ Pokud dojde k současné změně dvou vibračních stav molekuly jedná se o *kombinační přechody* .

Valenční a deformační vibrace

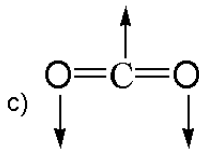
- ▶ Valenční vibrace – dochází ke změně mezijaderné vzdálenosti.
- ▶ Deformační vibrace – dochází ke změně vazebného úhlu.



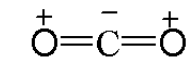
a)



b)



c)



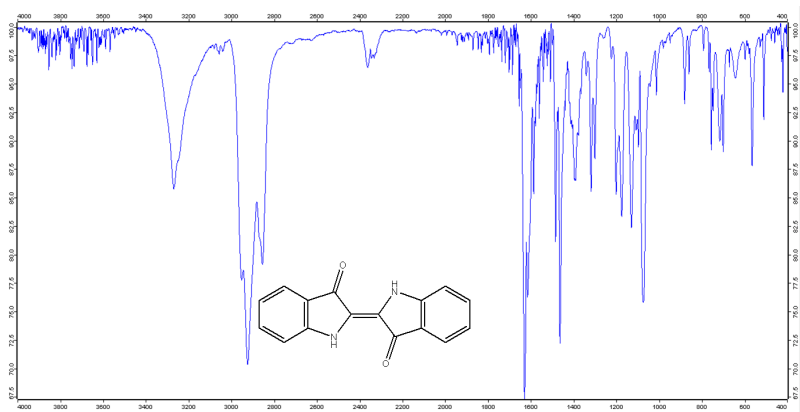
d)

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 pásů 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

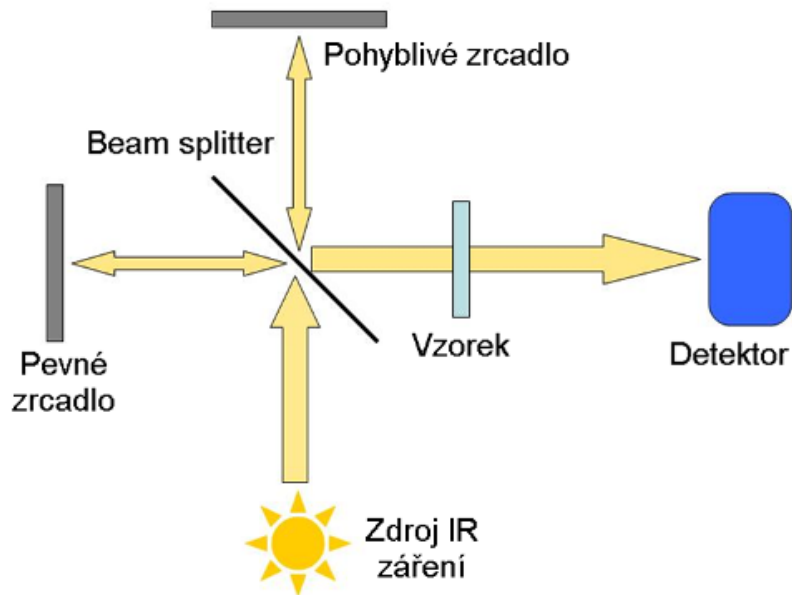
Absorpční spektrum



- Absorpční spektrum indiga

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

- ▶ Nejběžnější měřicí 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



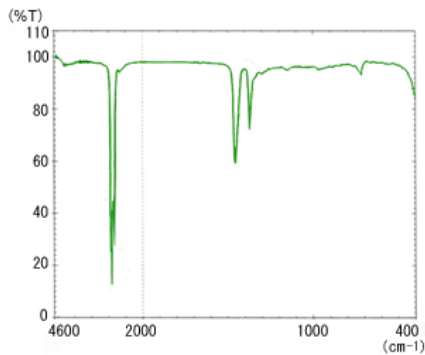
Transmisní měření

- ▶ 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, ...)



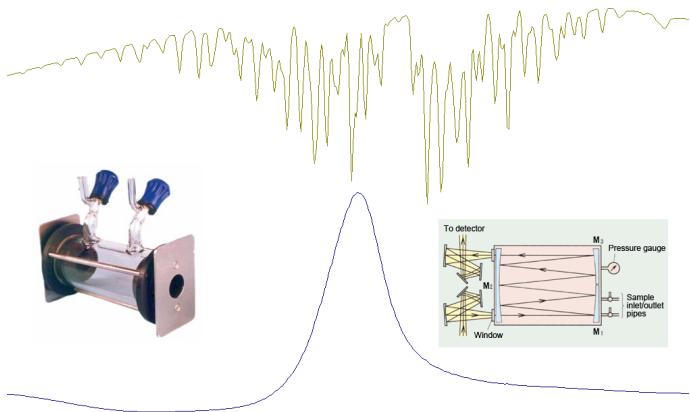
Transmisní měření - Nujol

- ▶ Nujol - směs alkanů s dlouhým řetězcem.

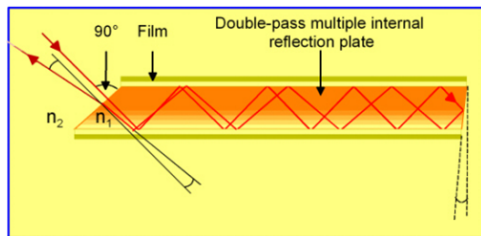


Transmisní měření

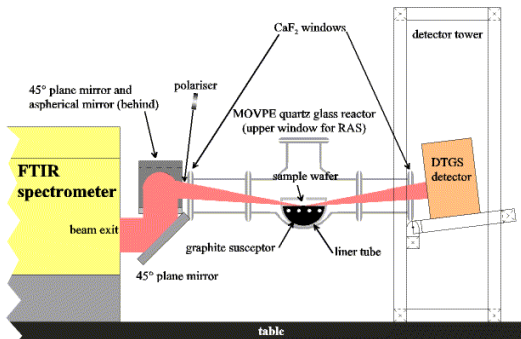
- ▶ Plyny se měří v plynových kyvetách, ty jsou konstruované tak, aby dráha paprsku byla co nejdelší
- ▶ Protože v plynném skupenství existují pouze slabé interakce mezi částicemi lze naměřit čistě rotační, rotačně-vibrační i elektronově-rotačně-vibrační spektra



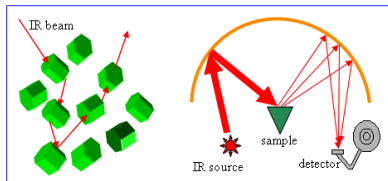
- ▶ ATR - Attenuated Total Reflection
- ▶ Krystaly jsou z diamantu, ZnSe, Ge, KRS-5 (směs TlBr a TlI) nebo křemíku
- ▶ Vzorek se přitlačí vysokým tlakem k měřicímu krystalu
- ▶ Paprsek se pohybuje po povrchu vzorku ($0,5 - 5 \mu\text{m}$)



- ▶ 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

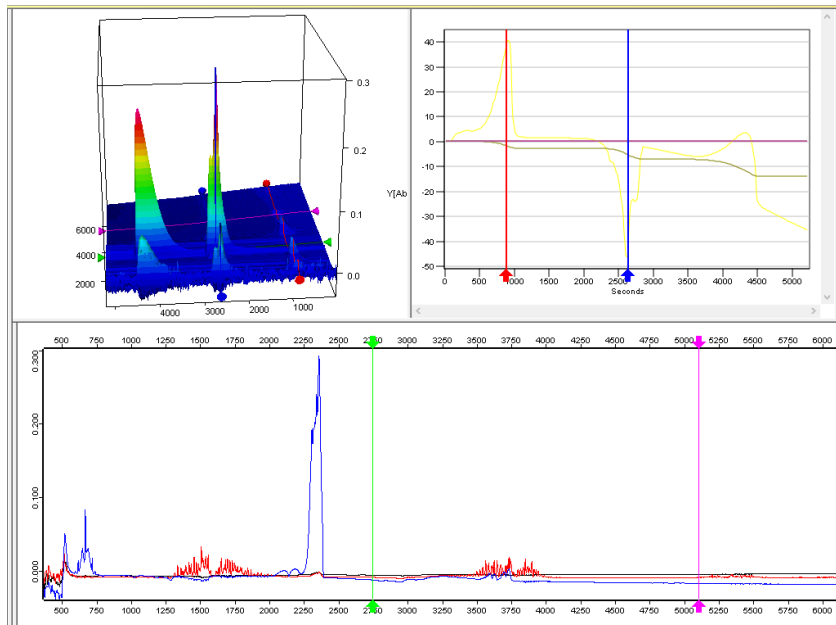


Coupling TGA/IR

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



Coupling TGA/IR

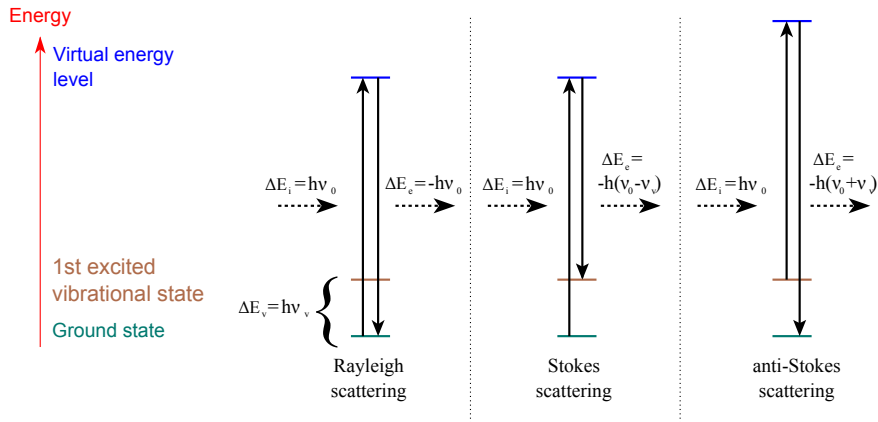


- ▶ GC - plynová chromatografie
- ▶ Méně citlivé než GC/MS, ale umožňuje analýzu stereoizomerů.
- ▶ Interferogramy je nutné snímat v krátkých časových intervalech



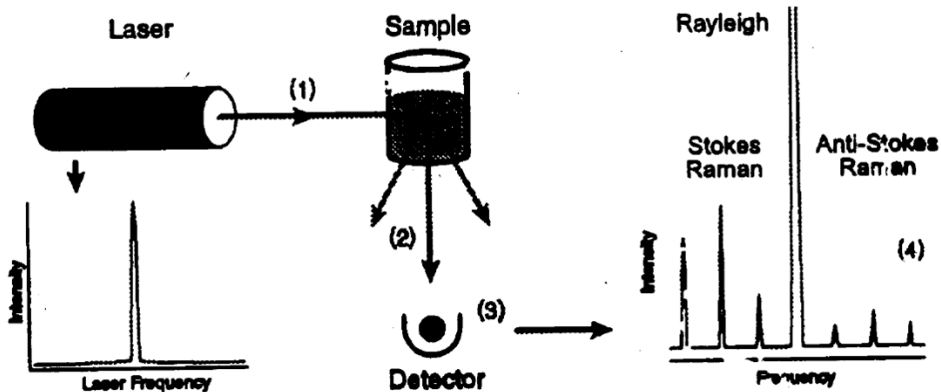
- ▶ Komplementární metoda k infračervené spektroskopii.
- ▶ 1928 – Sir Chandrasekhara Venkata Rāman objevil nepružný rozptyl záření (Ramanův rozptyl).
- ▶ Využívá silné zdroje monochromatického záření – lasery.
- ▶ Při interakci se vzorkem dochází z největší části k Rayleighovu rozptylu, energie rozptýleného 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.

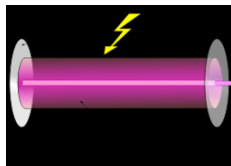
Ramanova spektroskopie



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

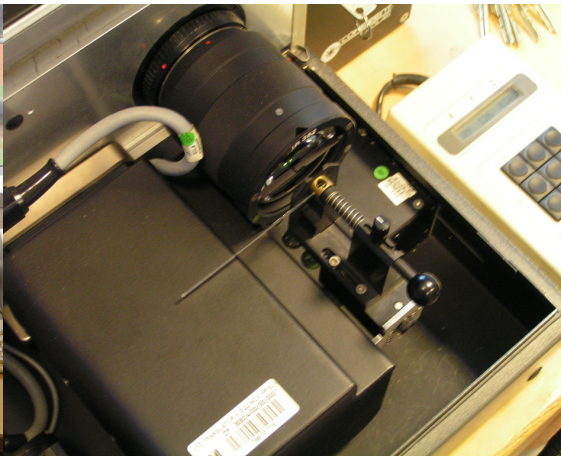
Ramanova spektroskopie





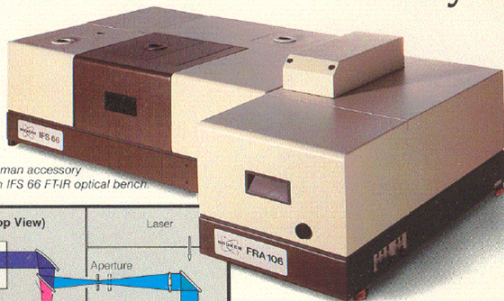
- ▶ Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
- ▶ He-Ne laser – 632,8 nm
- ▶ Ar laser – 488 nm, 496,5 nm a 514,4 nm
- ▶ Kr laser – 530,9 nm a 674,1 nm
- ▶ Nd:YAG laser – 1064 nm
- ▶ laserové diody
- ▶ ladiťelné lasery

Ramanova spektroskopie

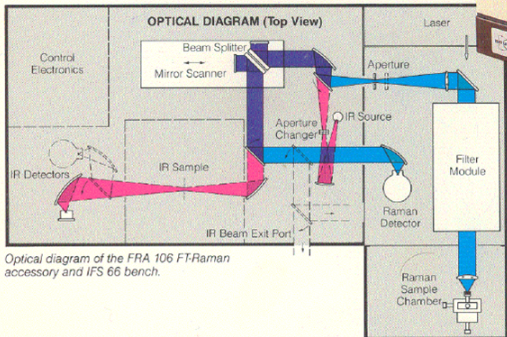


The Bruker FRA 106 FT-Raman Accessory.

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

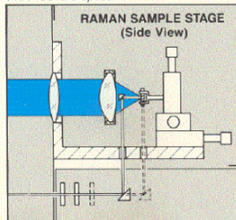


FRA 106 FT-Raman accessory mounted on an IFS 66 FT-IR optical bench.



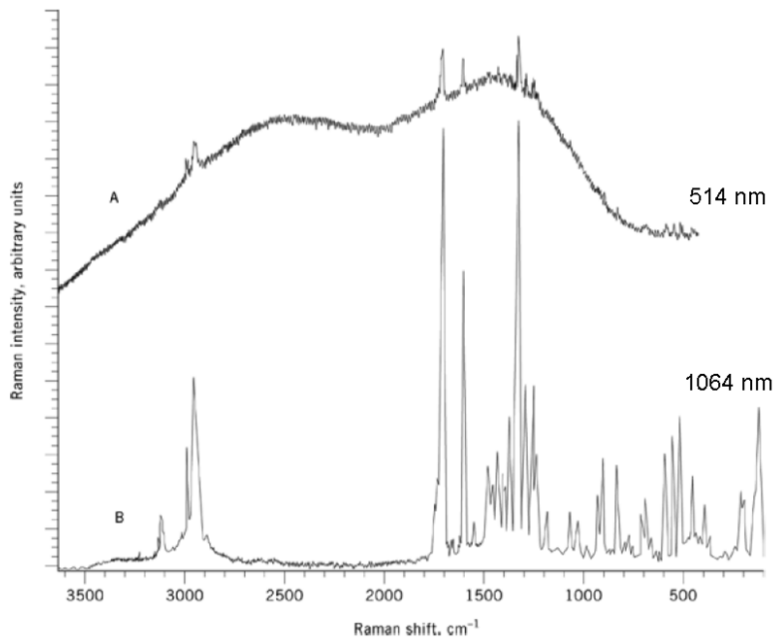
Optical diagram of the FRA 106 FT-Raman accessory and IFS 66 bench.

FRA 106 fore optics.

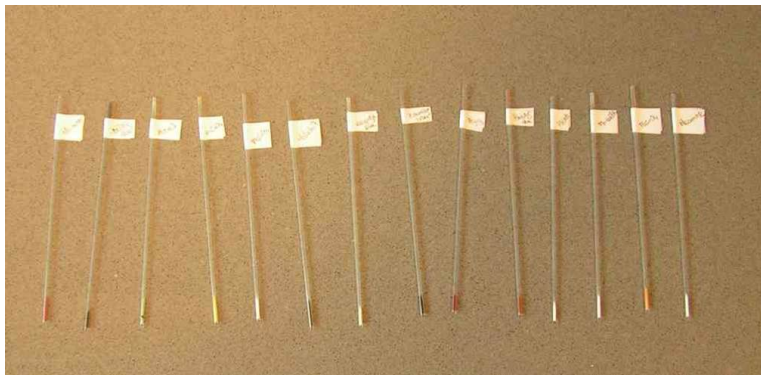


- ▶ Jednodušší než u IR spektroskopie.
- ▶ Pevné vzorky se měří ve skleněných kapilárách nebo jako tenké vrstvy na vhodném substrátu. Větší vzorky lze uchytit do držáku vzorku bez úpravy.
- ▶ Kapalně vzorky se také plní do kapilár.
- ▶ Pro měření plyných vzorků se využívají kyvety s násobným odrazem.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

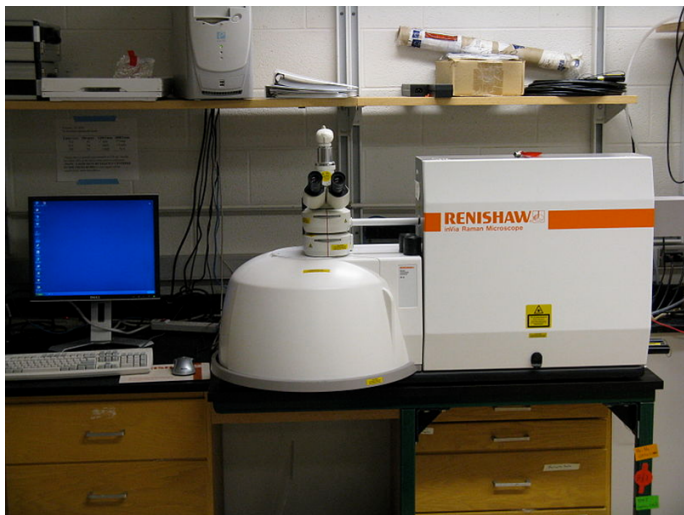
Ramanova spektroskopie



Ramanova spektroskopie



Ramanova spektroskopie



- ▶ Oblast otisku prstu – $500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$
 - ▶ valenční vibrace většiny anorganických molekul
 - ▶ deformační vibrace organických molekul – δ HCH, δ CCH, δ COH
 - ▶ některé valenční vibrace organických molekul ν C-C, ν C-O
- ▶ Charakteristické vibrace – poloha spektrálních pásů funkčních skupin je relativně málo závislá na zbytku molekuly, proto je možné jejich vlnočty tabelovat

- ▶ Izotopicky obohacené molekuly
 - ▶ Izotopická substituce usnadňuje interpretaci vibračních spekter
 - ▶ Nedochozí ke změně geometrie molekuly, ale změní se hmotnost atomů a tím i poloha absorpčních pásů
- ▶ Analýza vodíkových vazeb
 - ▶ $\text{R-O-H}\cdots\text{O}$ $\nu(\text{OH}) = 3500\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$
 - ▶ R-O-H $\nu(\text{OH}) = 3700\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$

► http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi

Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Japanese](#) [Introduction](#) [Disclaimer](#) [HELP](#) [Contact](#) [What's New](#) [RIO-DB](#) [LINK](#) [AIST](#)

SDBS Compounds and Spectral Search

Compound Name:

Molecular Formula:

C, H, then the other elements are alphabetical order, "%," for the wild card

Molecular Weight: to

Numbers between left and right columns
Up to the first place of a decimal point

CAS Registry No.:

%,* for the wild card.

SDBS No.:

%,* for the wild card.

Atoms:

C(Carbon)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
H(Hydrogen)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
N(Nitrogen)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
O(Oxygen)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
F(Fluorine)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
Cl(Chlorine)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
Br(Bromine)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
I(Iodine)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
S(Sulfur)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
P(Phosphorus)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>
Si(Silicon)	<input type="text"/>	to	<input type="text"/>

Numbers between left and right columns.

Spectrum:
Check the spectra of your interest.
 MS IR
 ¹³C NMR Raman
 ¹H NMR ESR

IR Peaks(cm⁻¹): Allowance ±

, or space is the separator for multiple peaks.
Use ":", to set a range. eg. 550-750,1650-3000.
Transmittance < %

¹³C NMR Shift(ppm): Allowance ±

, is the separator for multiple shifts, eg. 129.3,18.4,...

No shift regions:

Range defined by two numbers separated by a space, eg. 110 78,...

¹H NMR Shift(ppm): Allowance ±

No shift regions:

MS Peaks and intensities:

Mass and its intensity are a set of data separated by a space, eg. 110 22,...

Hit: 20ht

[\(c\) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology \(AIST\)](#)

- ▶ <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

NIST Chemistry WebBook

NIST Standard Reference Database Number 69

View: [Search Options](#), [Models and Tools](#), [Special Data Collections](#), [Documentation](#), [Changes](#), [Notes](#)

Show Credits

NIST reserves the right to charge for access to this database in the future.

Search Options [top](#)

General Searches

- [Formula](#)
- [Name](#)
- [IUPAC identifier](#)
- [CAS registry number](#)
- [Reaction](#)
- [Author](#)
- [Structure](#)

Physical Property Based Searches

- [Ion energetics properties](#)
 - [Vibrational and electronic energies](#)
 - [Molecular weight](#)
-

Models and Tools [top](#)

- [Thermophysical Properties of Fluid Systems](#): High accuracy data for a select group of fluids.
 - [Group Additivity Based Estimates](#): Estimates of gas phase thermo-dynamic properties based on a submitted structure.
 - [Formula Browser](#): Locates chemical species by building up a chemical formula in Hill order.
-

Special Data Collections [top](#)

- [Benchmark Spray Combustion Database](#): A collection of spray combustion data from experiments conducted at NIST.
 - [Droplet Laden Flow Data](#): Results from experiments involving flow over cylinders.
-

- ▶ 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: $A = \frac{p\epsilon l}{RT}$
 - ▶ Kapaliny: $A = \epsilon cl$
 - ▶ 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.



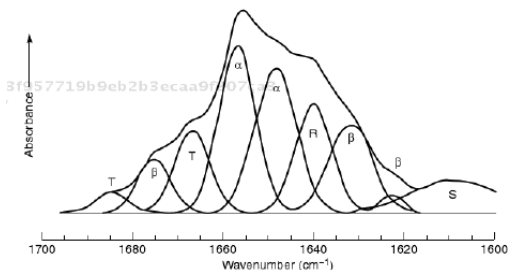
Využití IR spektroskopie v oblasti restaurování a konzervování uměleckých děl

- ▶ 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



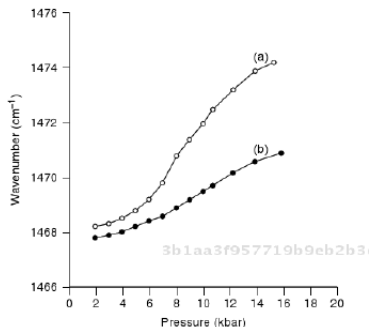
Využití IR spektroskopie v biologii

- ▶ 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



- ▶ MIR spektrometr Bruker IFS 28
- ▶ FT-IR (NIR+MIR) spektrometr Bruker Equinox IFS 55/S s Ramanovým nástavcem FRA 106/S
- ▶ FT-IR (NIR+MIR) spektrometr Bruker Tensor 27 s možností měření TG/IR
- ▶ ATR Bruker Alpha Platinum

MIR spektrometr Bruker IFS 28



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



Bruker Tensor 27



Bruker Alpha Platinum

