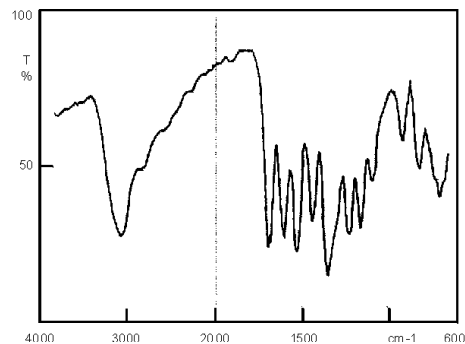


Molekulová spektroskopie 2

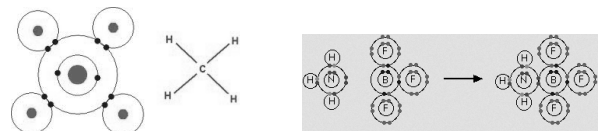


- Infračervená a Ramanova spektroskopie

1

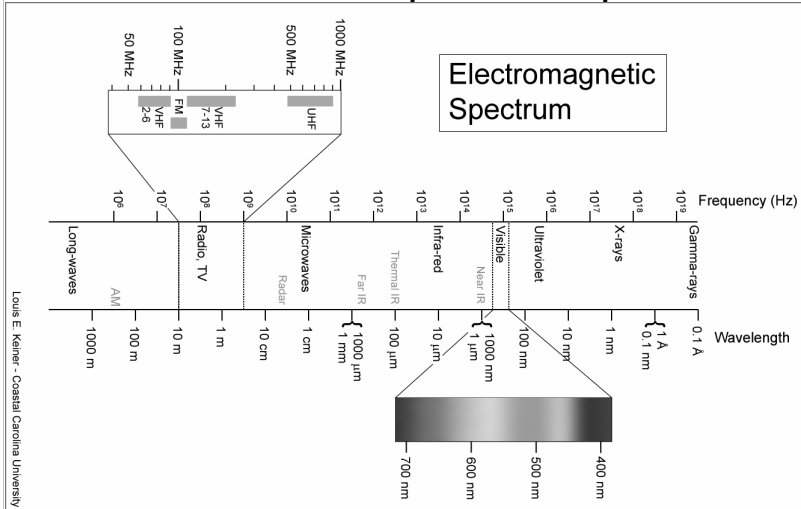
Molekulová spektroskopie

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



3

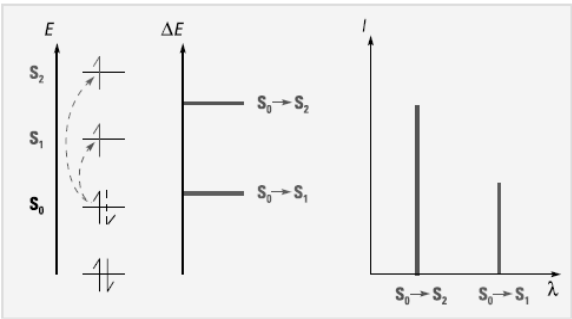
Molekulová spektroskopie



Louis E. Kerner - Coastal Carolina University

Molekulová spektroskopie

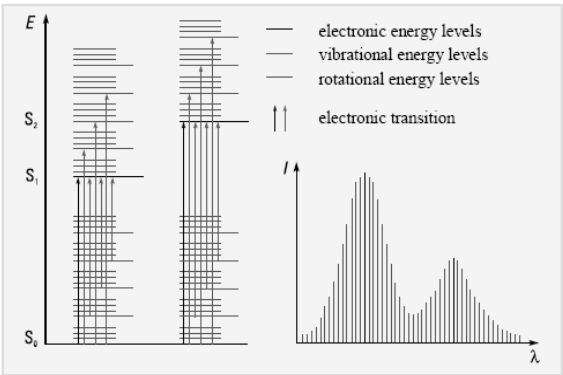
- Elektronové přechody v molekule



4

Molekulová spektroskopie

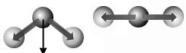
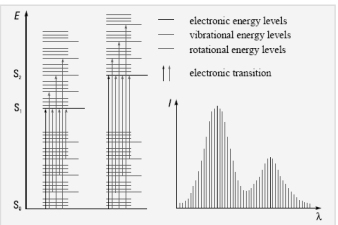
- Elektronové přechody v molekule



5

Infračervená spektroskopie

- Interakce infračerveného záření se vzorkem.
- Energie infračerveného záření není dostatečná pro excitaci elektronů, ale postačuje pro změnu vibračních a rotačních stavů molekuly.
- Dochází ke změně rychlosti vibrace vazeb a rotace molekuly.
- Aby mohlo dojít k absorpci, musí být splněny podmínky:
 - Musí existovat dvě energetické hladiny molekuly, jejichž rozdíl odpovídá energii záření.
 - Absorpce záření musí být spojena se změnou dipólového momentu molekuly.



7

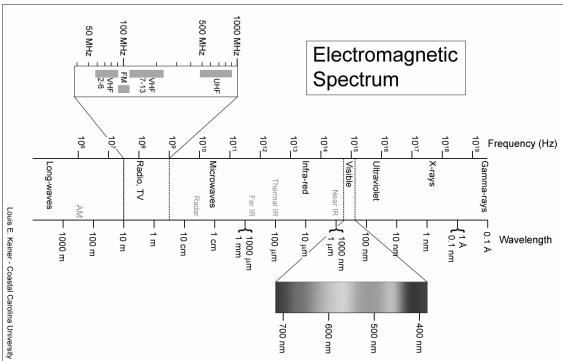
Molekulová spektroskopie

	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

6

Infračervené záření

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



8

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.

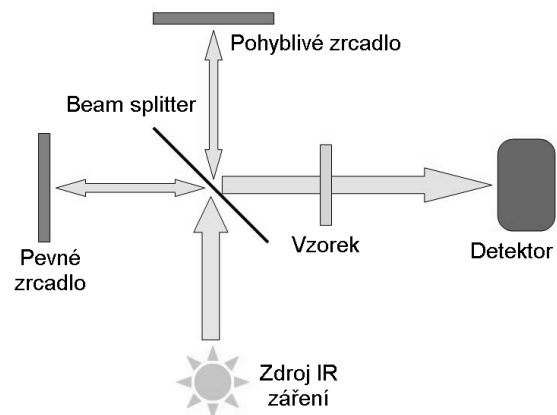
9

Infračervený spektrometr



11

Infračervený spektrometr



10

Zdroj infračerveného záření

- Nernstova lampy -
- 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.

12

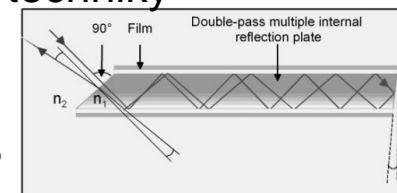
Detektory

- 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

13

Měřicí techniky

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



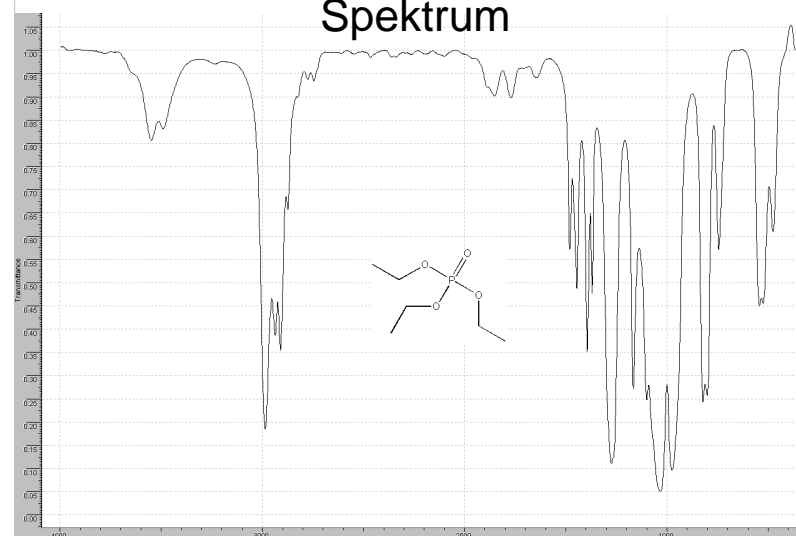
15

Měřicí 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 kytetách s velkou délkou dráhy paprsku.

14

Spektrum



Příprava vzorku



Knihovny spekter

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

Spectral Database for Organic Compounds SDBS

SDBS Compounds and Spectral Search

Compound Name: [match partial]

Molecular Formula:

Molecular Weight:

CAS Registry No.:

SDBS No.:

Atoms: C (Carbon) ☐ H (Hydrogen) ☐ N (Nitrogen) ☐ O (Oxygen) ☐ F (Fluorine) ☐ Br (Bromine) ☐ I (Iodine) ☐ S (Sulfur) ☐ Si (Silicon) ☐

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

IR Peaks (cm⁻¹): Allowance

13C NMR Shift (ppm): Allowance

1H NMR Shift (ppm): Allowance

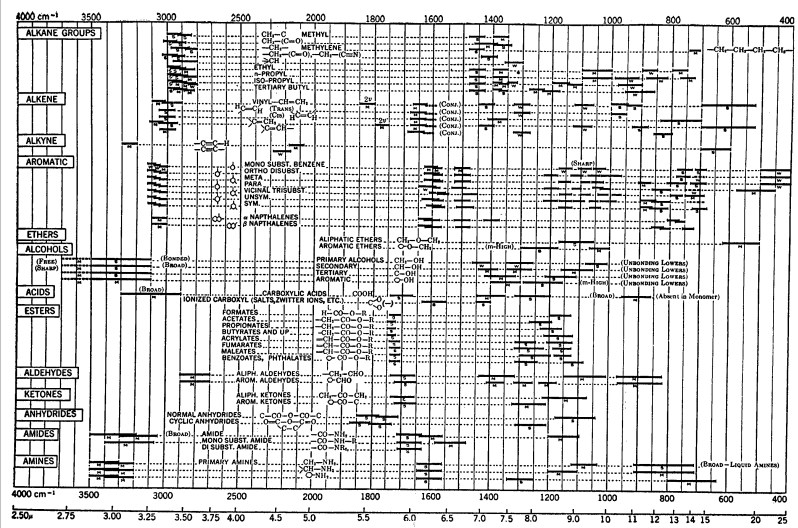
MS Peaks and intensities:

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

Search Clear Hit [SDB] Set by: [Molecular Weight] [Ascending Order]

(c) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Interpretace spekter

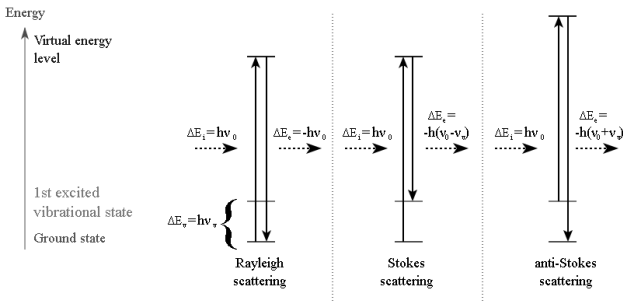


Ramanova spektroskopie



- 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.

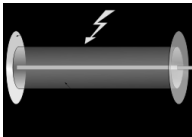
Ramanova spektroskopie



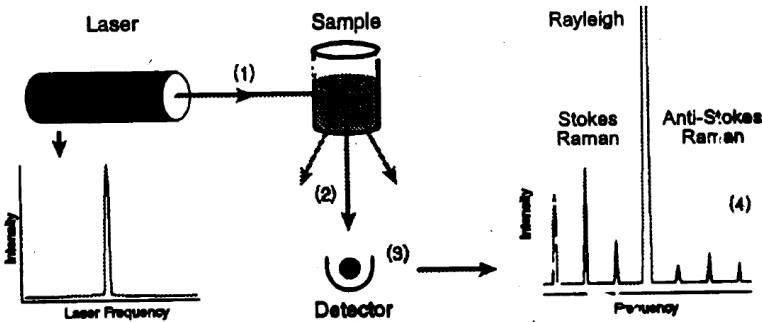
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ramanscattering.svg>

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

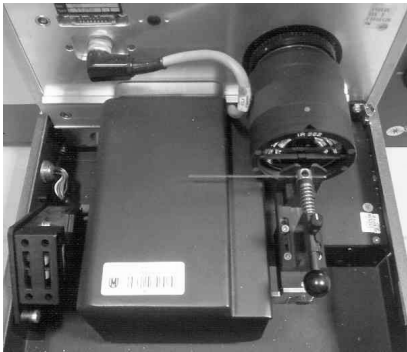


Ramanova spektroskopie



Ramanova spektroskopie

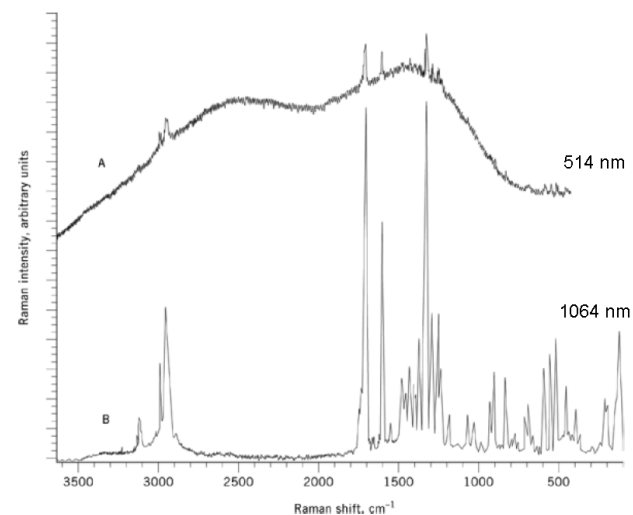
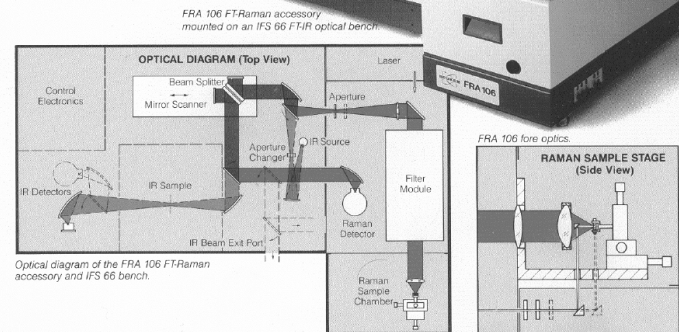
Bruker EQUINOX IFS 55/S s Ramanovým nástavcem FRA 106/S



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.



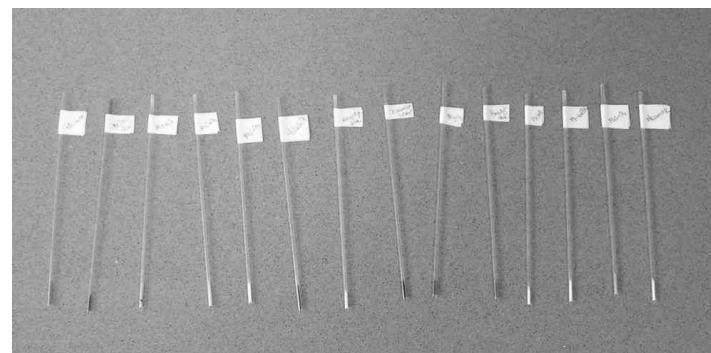
27

Příprava vzorků

- Jednodušší než u IR spektroskopie.
- Pevné vzorky se měří ve skleněných kapilárách nebo jako tenké vrstvy na vhodném substrátu. Větší vzorky lze uchytnout do držáku vzorku bez úpravy.
- Kapalně 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.

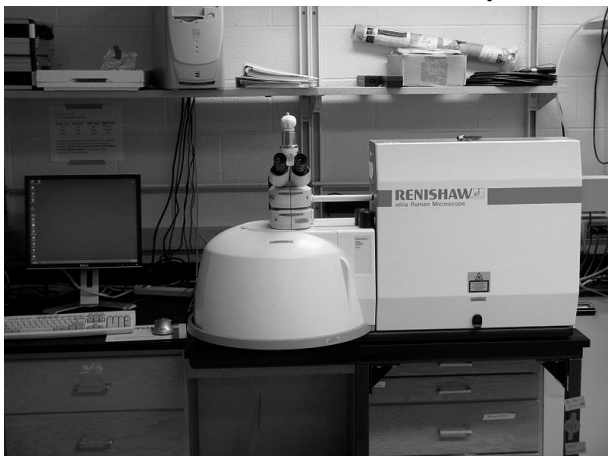
26

Ramanova spektroskopie



28

Ramanův mikroskop



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

29

Literatura

- <http://cs.wikipedia.org>
- <http://en.wikipedia.org>
- <http://www.sci.muni.cz/chemsekce/frvs2011/pdf/mol-spec.pdf>
- <http://infrared.als.lbl.gov/content/web-links/92-articles-and-resources-about-ftir>
- <http://www.chemistry.ccsu.edu/glagovich/teaching/316/ir/table.html>
- <http://rdss.sourceforge.net/>

30