

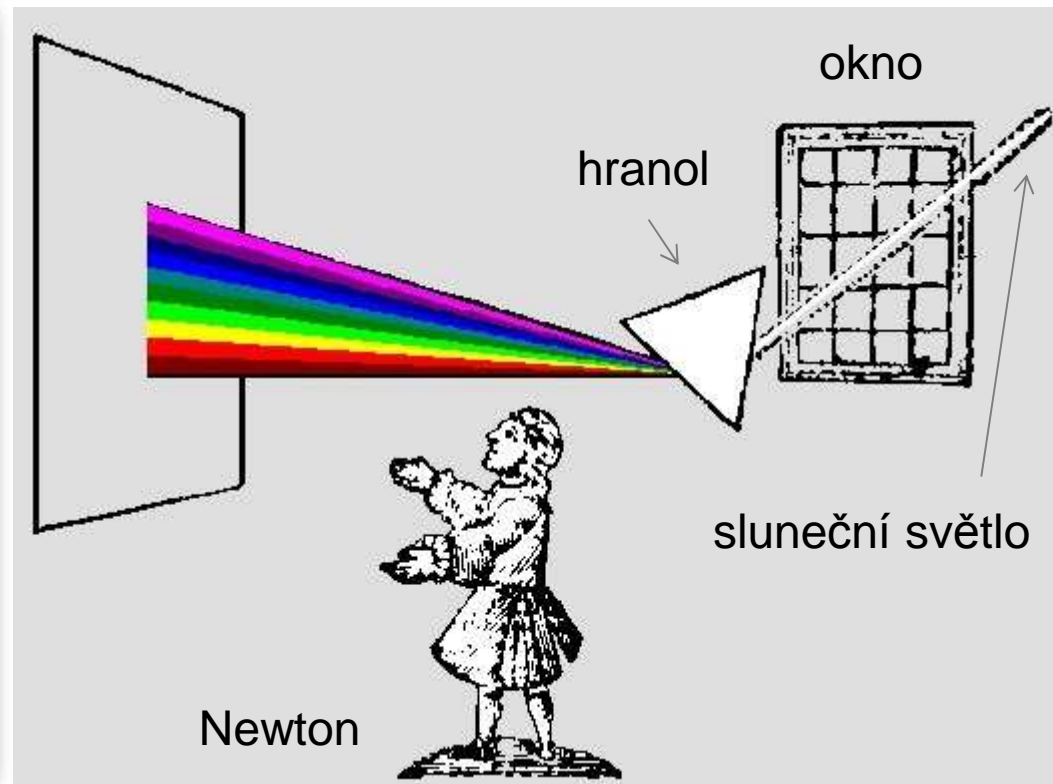
ZÁKLADY VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE

Infračervená spektrometrie



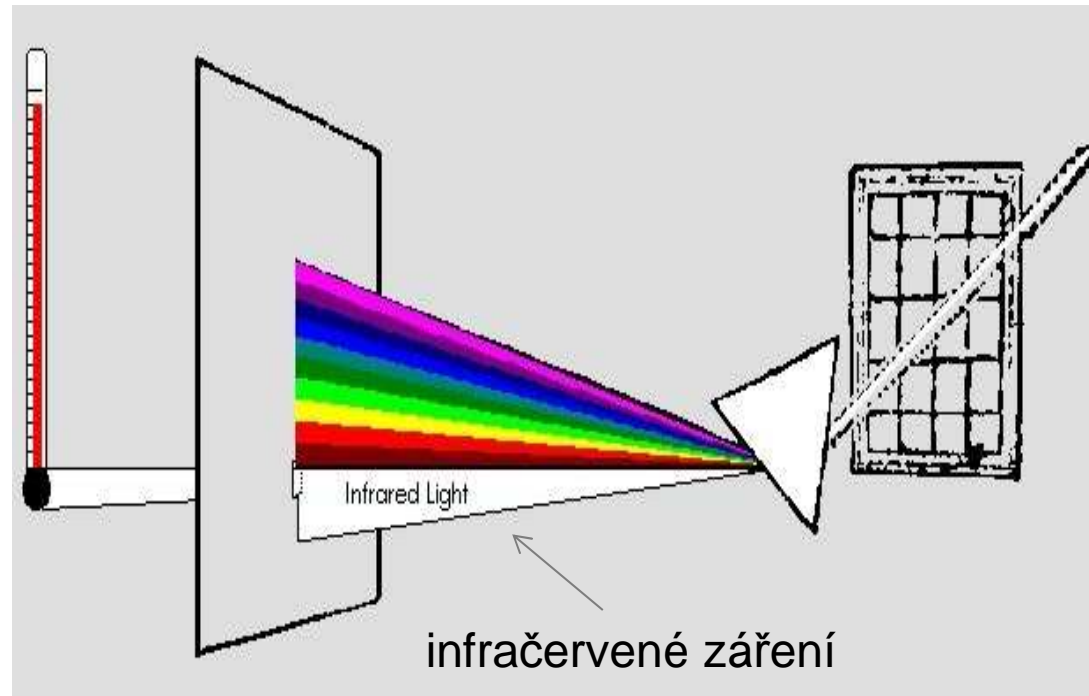
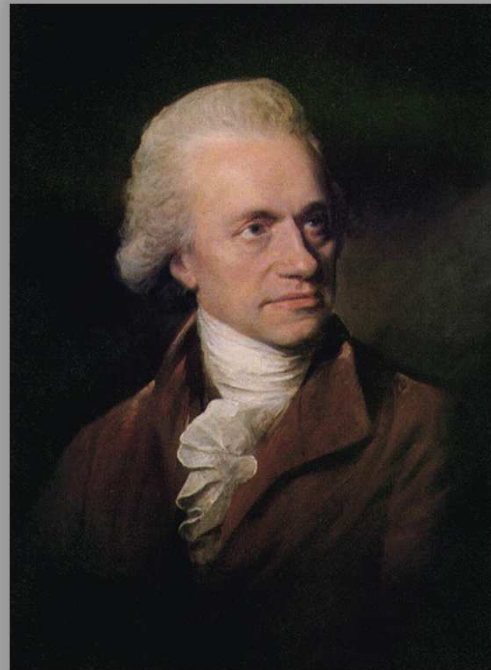
Podstata Infračervené spektrometrie

- Sir Issac Newton (1642-1727)
- popsal rozklad světla hranolem
- fialové světlo se „ohýbá“ nejvíce a červené nejméně



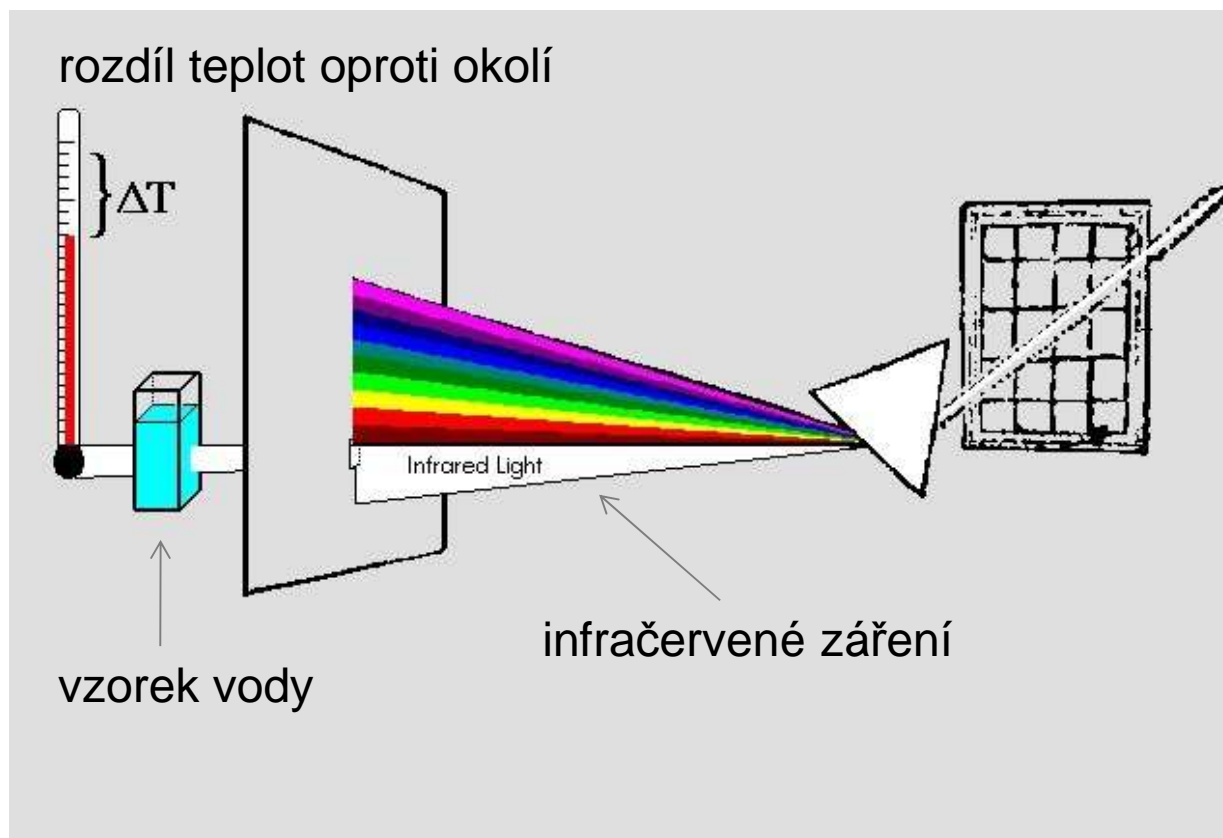
Podstata Infračervené spektrometrie

- Frederick William Herschel (1738-1822)
- objevil další „část“ světla – mimo viditelnou oblast
- oblast pod červenou částí viditelného záření nazval **INFRAČERVENOU**



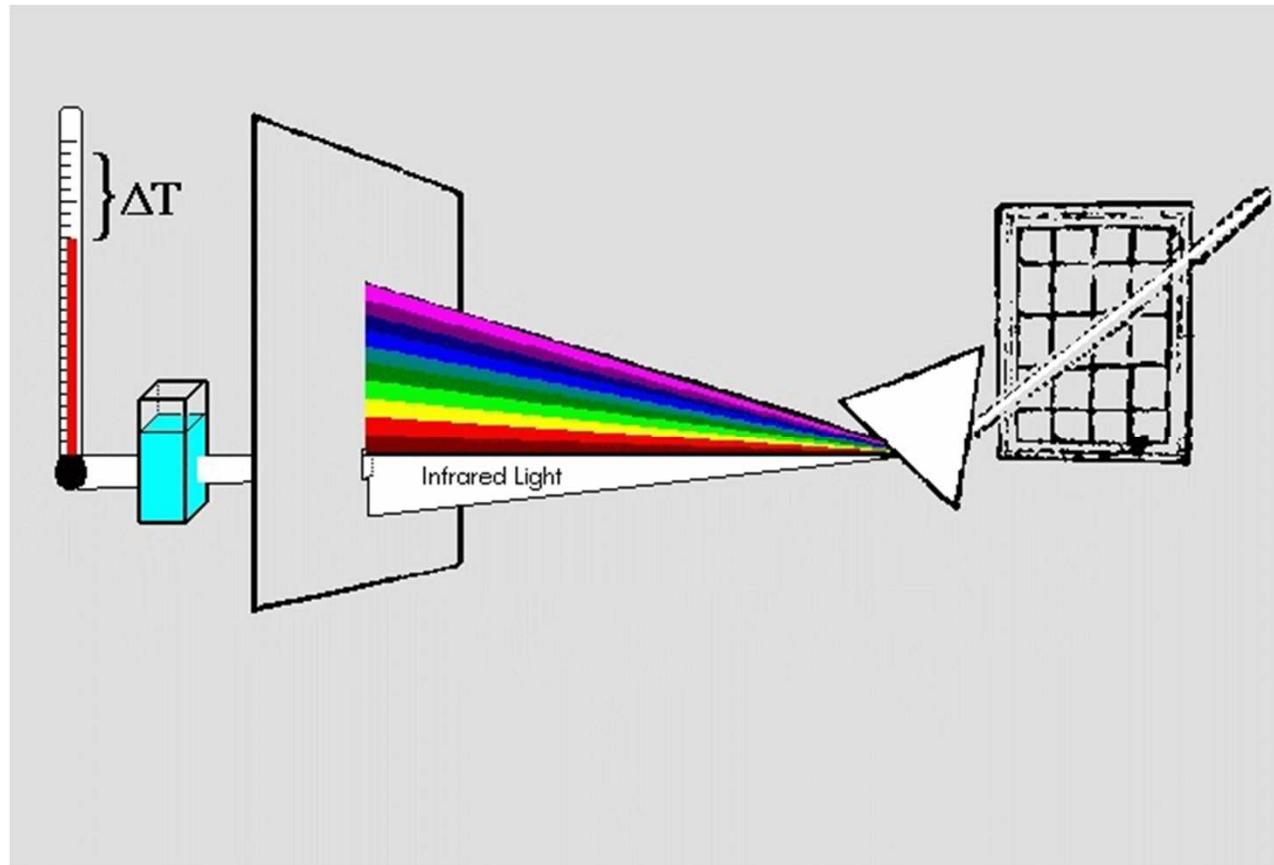
Podstata Infračervené spektrometrie

- Herschel využil k detekci IČ záření teploměru – pozoroval, že je teplota vyšší než v okolí
- když následně vložil paprskům do cesty nádobu s vodou – rozdíl teplot ΔT oproti okolí jiný než předtím – **ABSORPCE ZÁŘENÍ**



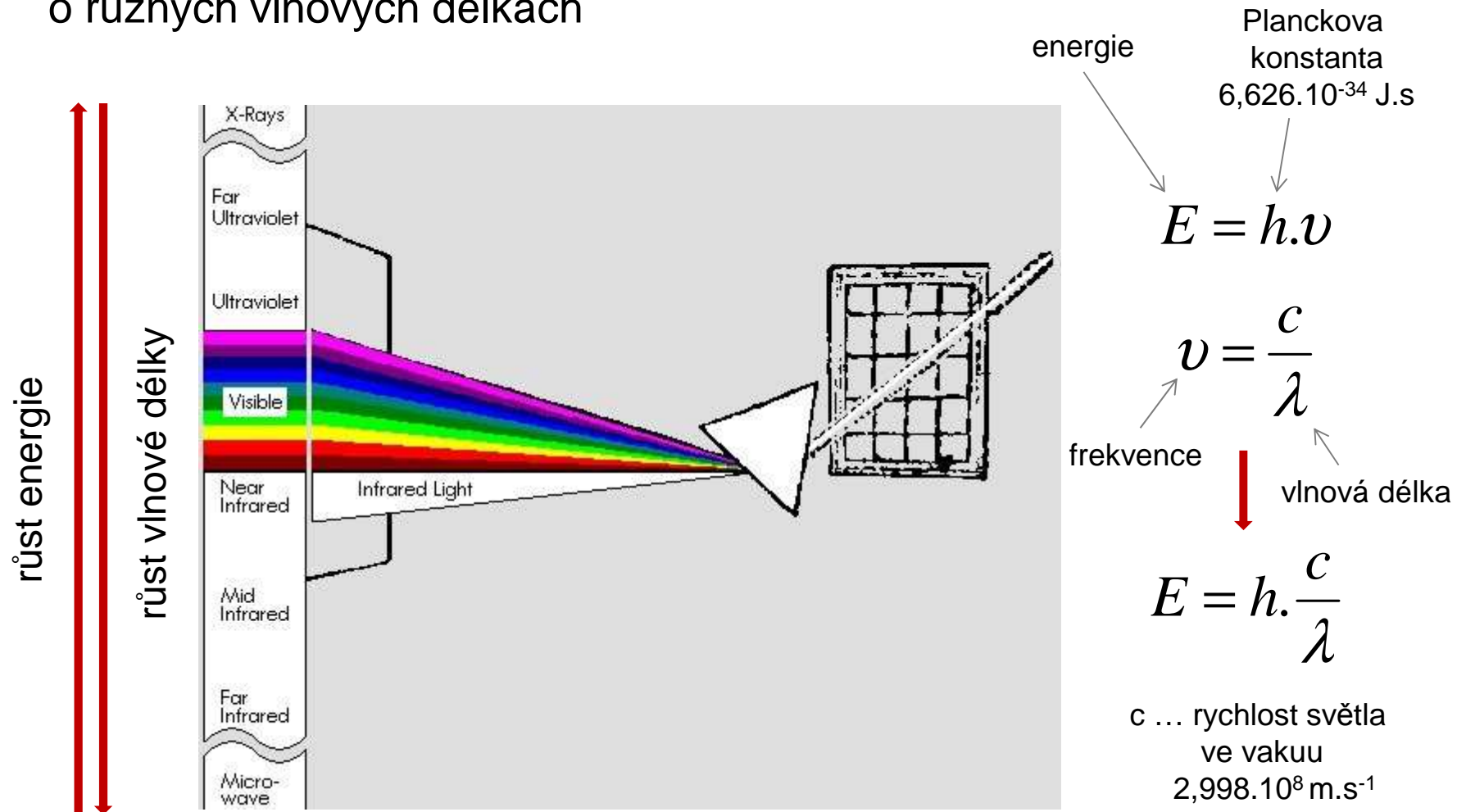
Podstata Infračervené spektrometrie

- změnou části spektra IČ záření pozoroval Herschel jiné změny teplot \Rightarrow **ABSORPCE ZÁVISÍ NA VLNOVÉ DÉLCE ZÁŘENÍ**



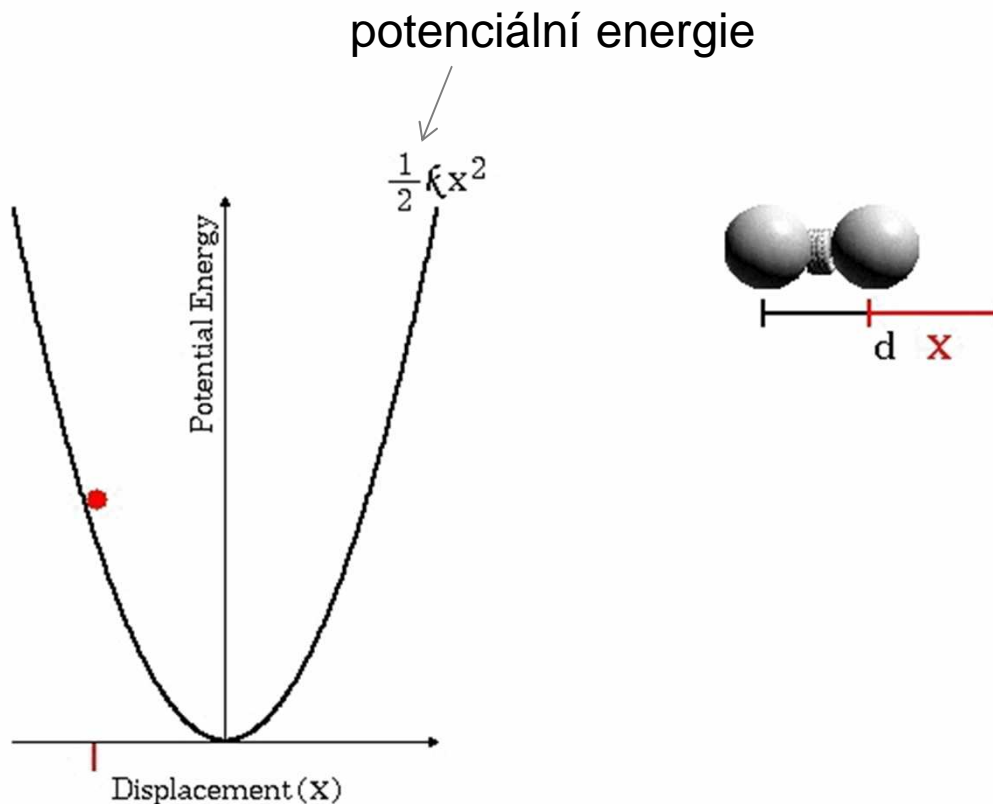
Podstata Infračervené spektrometrie

- infračervené záření je tedy část elektromagnetického spektra záření o různých vlnových délkách



Teorie Infračervené spektrometrie

- dvouatomová molekula
- model harmonického oscilátoru



x ... výchylka
z rovnovážné
polohy

d ... rovnovážná délka

frekvence pohybu:

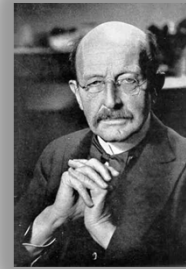
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

k ... silová konstanta
m ... hmotnost atomu

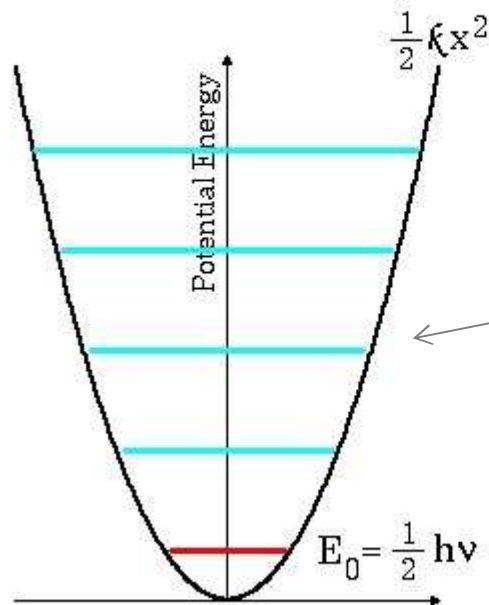
- model předpokládá všechny energie

Teorie Infračervené spektrometrie

- Planck – energie je kvantovaná, jsou povoleny jen některé hladiny energií – harmonický oscilátor s kvantovanou energií



Max Planck (1858 – 1947)



diskrétní energetické hladiny, označeny kvantovým číslem n (0,1,2,3,...)

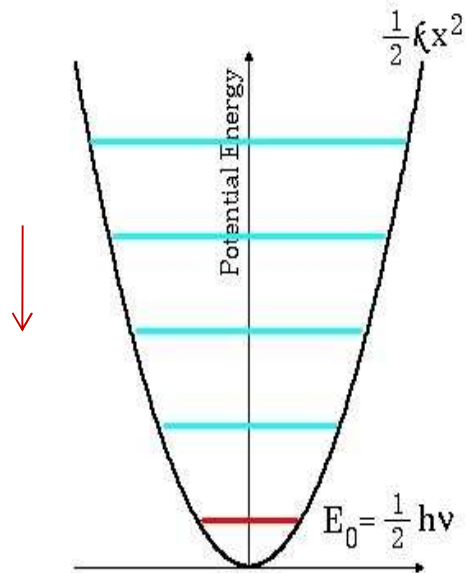
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h \cdot \nu$$

- molekula v základním stavu (0 Kelvin) vykazuje energii a vibruje

Teorie Infračervené spektrometrie

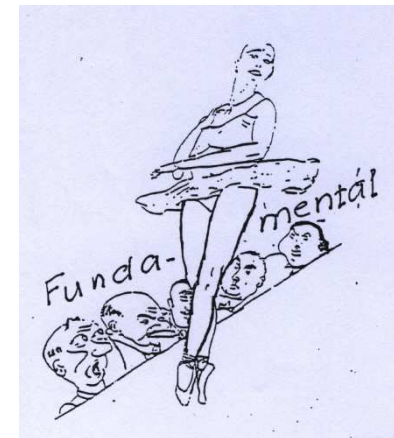
- molekula může absorbovat nebo emitovat jen energie rovnající se rozdílu mezi 2 hladinami

emise energie – přechod na nižší energetickou hladinu



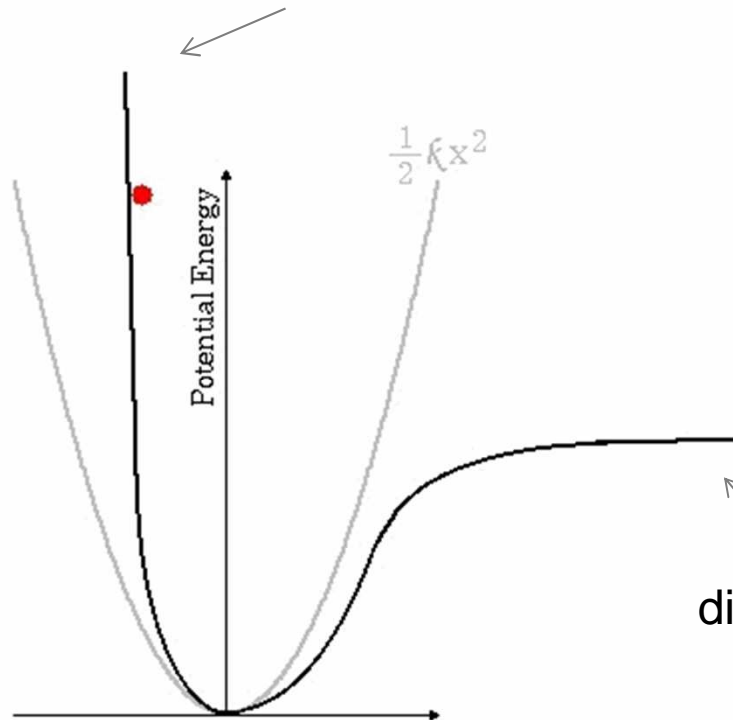
absorpce energie – přechod na vyšší energetickou hladinu

- výběrové pravidlo – změna vibračního čísla maximálně o 1 \Rightarrow fundamentální vibrace; $\Delta n = \pm 1$
- **ALE** – reálná molekula není harmonický oscilátor – model anharmonického oscilátoru



Teorie Infračervené spektrometrie

extrémní odpuzování atomů – vzrůst energie nade všechny meze



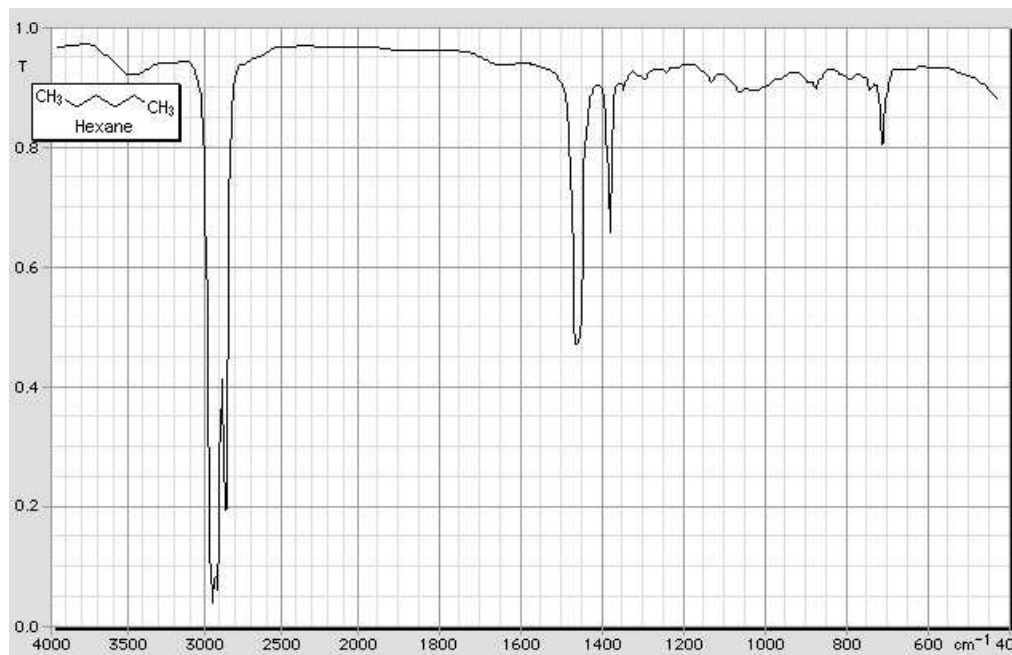
disociace – atomy jsou od sebe již moc daleko
a vazba „praskne“

- povolené i přechody s $\Delta n \geq 1$ (overtony, svrchní vibrace), např. $\Delta n = 2 \Rightarrow$ 1. overtón (svrchní tón)
- 1. overtón má cca 2x větší vlnočet (je potřeba více energie na vybuzení vibrace) než fundamentální vibrace



Infračervené spektrum

- výsledkem měření je **infračervené spektrum**



osa x
⇒ vlnočet
(převrácená hodnota
vlnové délky, cm^{-1})

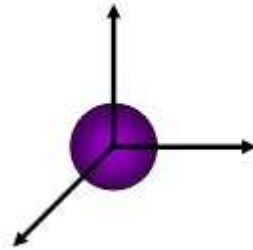
osa y
⇒ transmittance
(propustnost, %)
⇒ absorbance

- využívá se střední IČ oblast $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- oblast $4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ – oblast charakteristických vibrací – funkční skupiny
- oblast pod 1200 cm^{-1} – oblast otisku prstu – neexistují 2 látky, které by měly stejné IČ spektrum

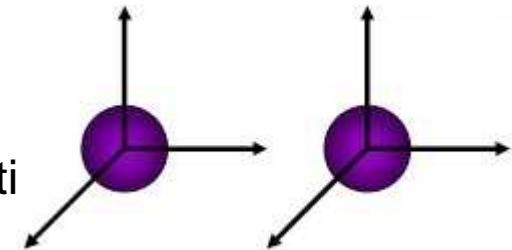
Teorie vibračních pohybů

- pohyb v prostoru

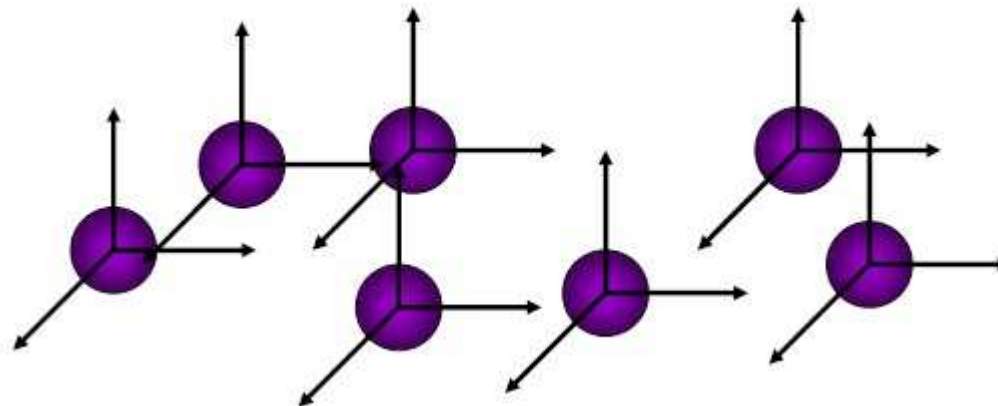
1 atom \Rightarrow
3 stupně volnosti



2 atomy \Rightarrow
 2×3 stupně volnosti

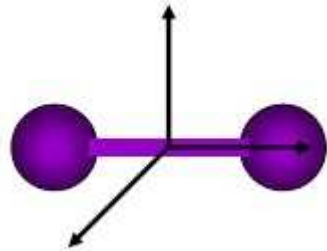


N atomů $\Rightarrow N \times 3$ stupně volnosti

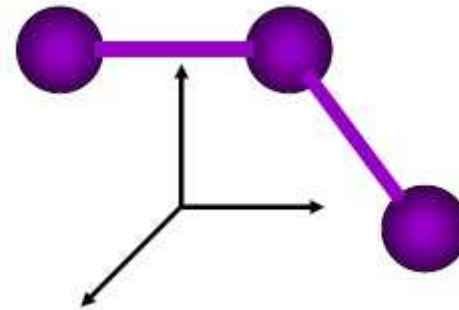


Teorie vibračních pohybů

- pohyb v prostoru



2 atomová lineární molekula \Rightarrow
 $2 \times 3 = 6$ stupňů volnosti \Rightarrow
3 translace těžiště,
2 rotační stupně volnosti,
1 vibrační stupeň volnosti.



3 atomová lomená molekula \Rightarrow
 $3 \times 3 = 9$ stupňů volnosti \Rightarrow
3 translace těžiště,
3 rotační stupně volnosti,
3 vibrační stupně volnosti.

- **PROTO OBECNĚ:**

N-atomová lineární molekula má $3N-5$ **vibračních** stupňů volnosti

N-atomová lomená molekula má $3N-6$ **vibračních** stupňů volnosti

Typy vibrací

- vibrace valenční ν
 - ⇒ změna délky vazby
 - ⇒ nutná alespoň 2 atomová molekula
 - ⇒ symetrické, antisymetrické
- vibrace deformační δ
 - ⇒ změna vazebného úhlu
 - ⇒ nutná alespoň 3 atomová molekula
 - ⇒ kývavé, nůžkové, kolébavé, kroutivé, atd.
- rovinné
- mimorovinné γ
- torzní τ



- energetický profil $\nu \gg \delta > \gamma > \tau$
↑
vyšší energie, vyšší vlnočet

$$\nu (-\text{CH}) \cong 3000 \text{ cm}^{-1}$$

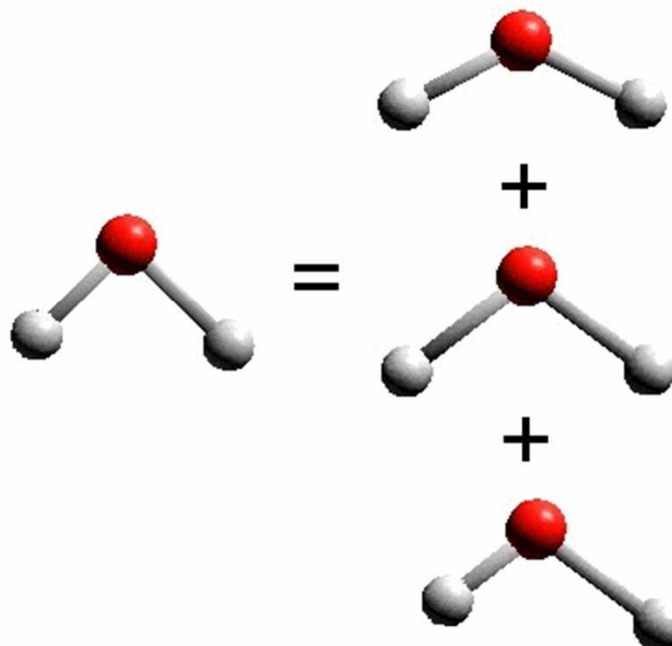
$$\delta (-\text{CH}) \cong 1400 \text{ cm}^{-1}$$

Názorný příklad – molekula vody

- tříatomová lomená molekula
- $3N-6 = 3$ vibrační stupně volnosti



celkový pohyb
= složitý



deformační vibrace δ
- nůžková

valenční vibrace ν
- symetrická

valenční vibrace ν
- antisymetrická

- energie vibrace větší než rotace – IČ záření vyvolá změny vibračních ale i rotačních stavů – **IČ spektrometrie je rotačně-vibrační spektrometrie**

Základní podmínka absorpce v IČ oblasti

- základní podmínka aktivity vibrací v IČ oblasti spektra je **změna dipólového momentu** během vibrace

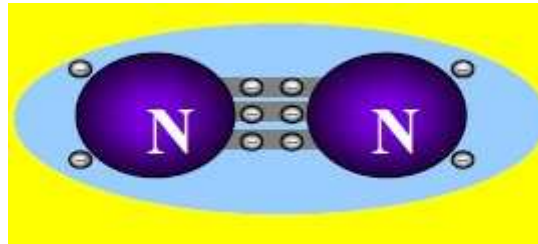
$$\frac{\partial p}{\partial q} \neq 0$$

- pohyb molekuly spojený se změnou el. dipólového momentu vede k absorpci (nebo k emisi) záření
- intenzita pásů úměrná změně dipólového momentu

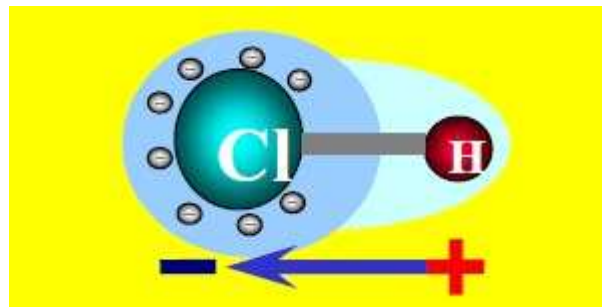


Absorbující materiály

- neabsorbují např. O_2 , N_2 , H_2 , O_3 , prášková síra, křemík, uhlík-grafit, diamanty

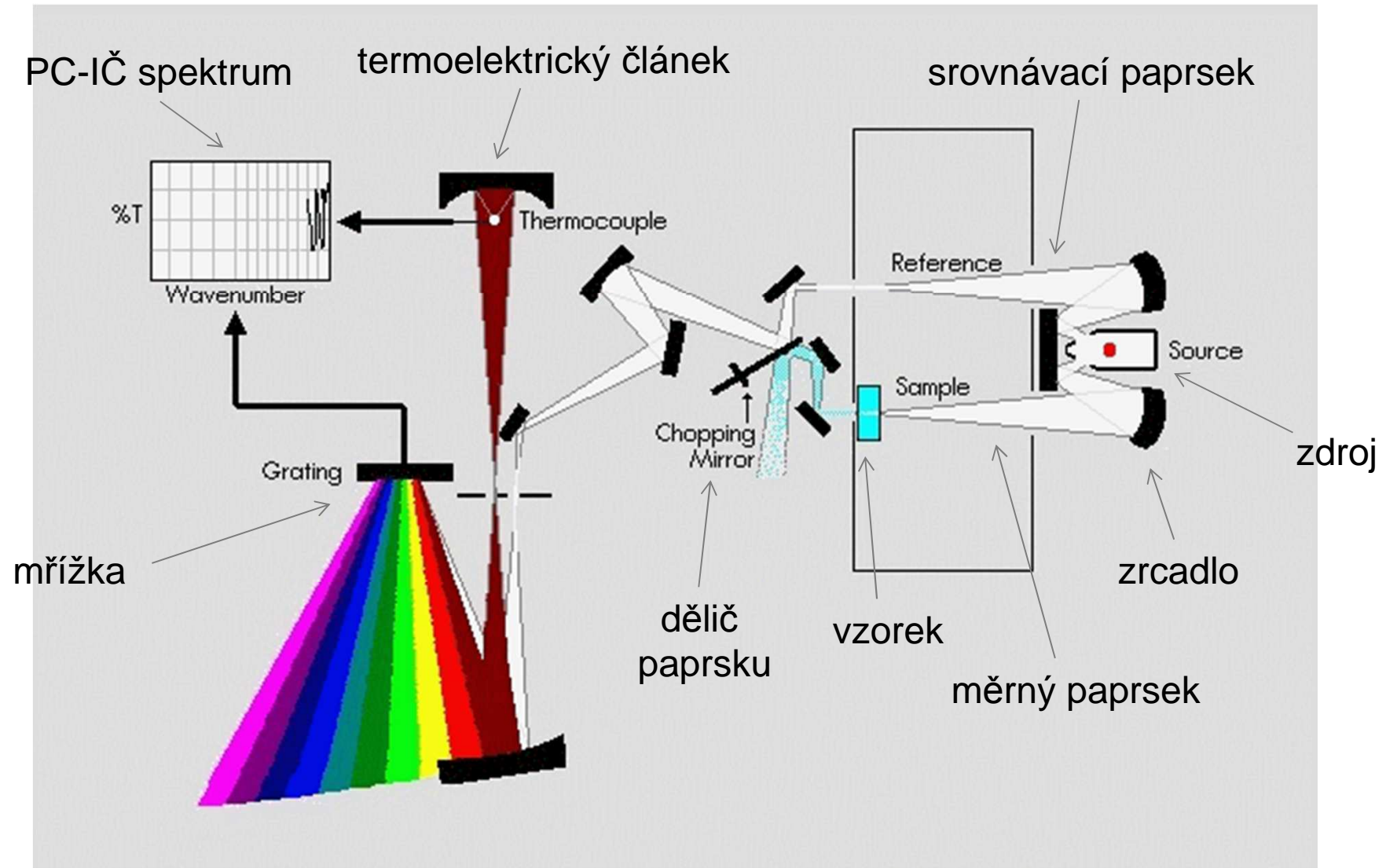


- absorbují HCl, H_2O , CO_2 , SO_2 , NOxy, alkoholy, karbonylové a karboxylové sloučeniny, nitroderiváty, sulfoderiváty, halogenderiváty, anorganické soli a komplexní sloučeniny

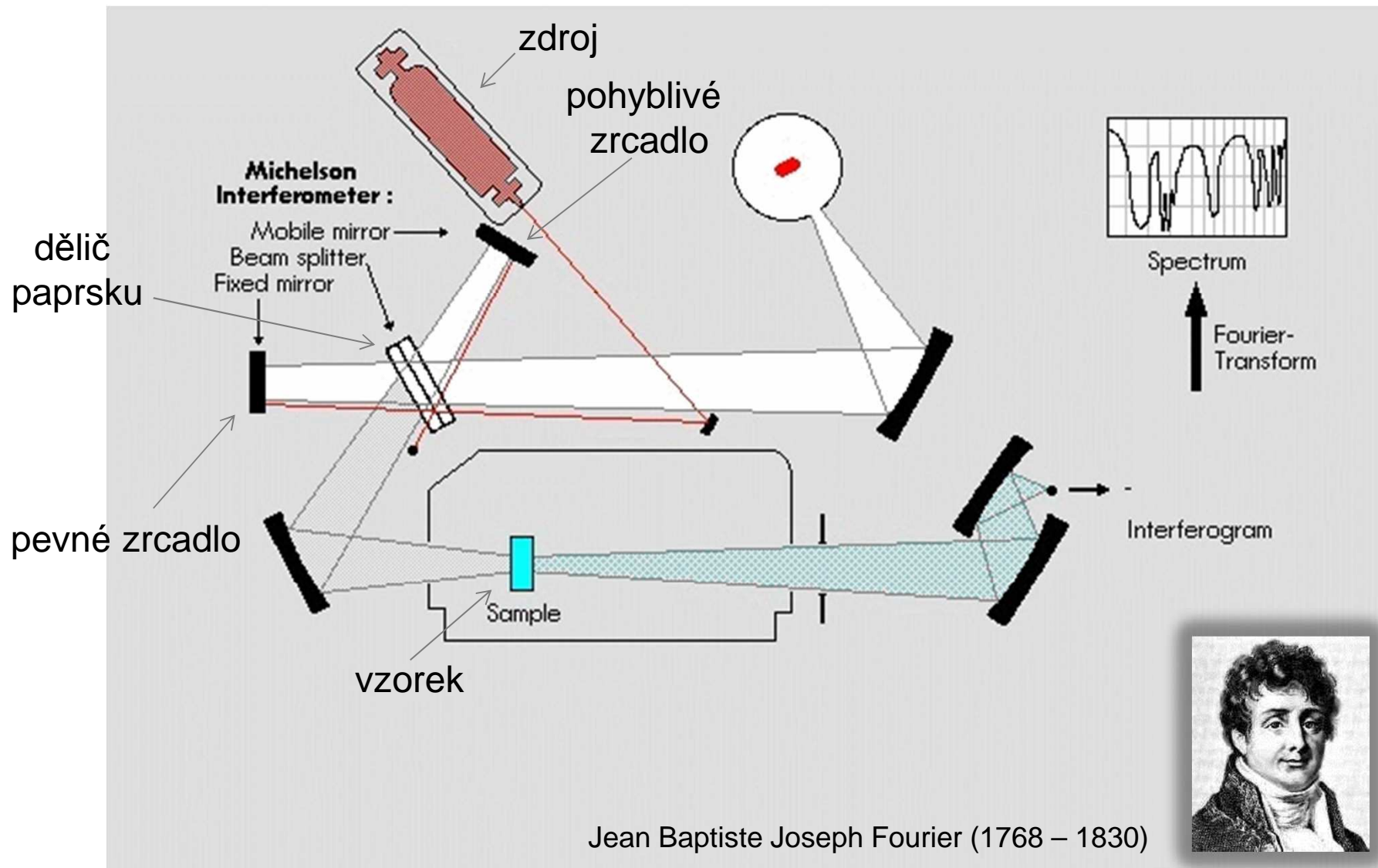


- **co není aktivní v IČ spektru je aktivní v Ramanově** – metody jsou navzájem komplementární

Disperzní Infračervený spektrometr



Spektrometr s Fourierovou transformací



Části FTIR spektrometru

- zdroj záření
 - ⇒ MIR, FIR – keramická tyčinka žhavená na teplotu až 1200 °C – Globar, SiC
 - ⇒ FIR – rtuťová výbojka
 - ⇒ NIR – žárovka – wolframová, wolfram-halogenová
- dělič paprsků
 - ⇒ MIR – Ge povlak na KBr, ZnSe, CsI
 - ⇒ NIR – Si povlak na CaF₂ nebo na křemenu
 - ⇒ FIR – kovová síťka, PET-Mylar
- detektor záření
 - ⇒ MIR – DTGS (deuteriumtriglycin sulfát)
– MCT (mercury-cadmium-telurid)
 - ⇒ NIR – PbSe, PbS, InSb, Ge
 - ⇒ FIR – DTGS, GaAs-Zn
- další prvky ⇒ NaCl, KBr, ZnSe, CaF₂, CsI



globar

NIR – blízká IČ oblast
MIR – střední IČ oblast
FIR – vzdálená IČ oblast

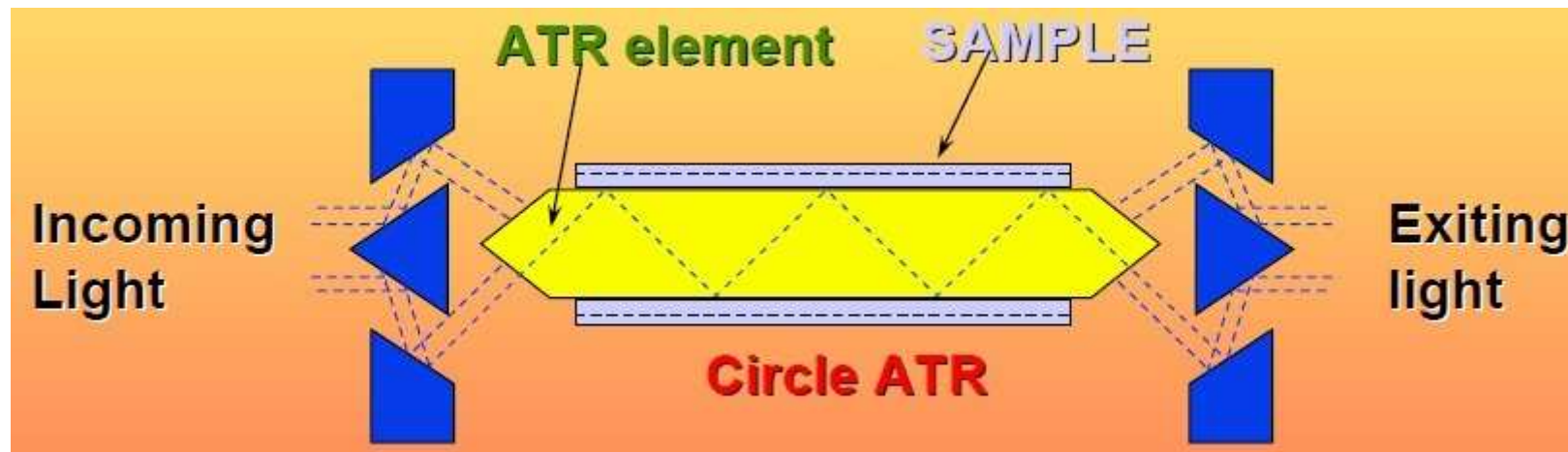
Transmisní měření

- plyny \Rightarrow plynové kyvety – optická délka 1 cm – 10 m
- roztoky \Rightarrow kapalinové kyvety – 0,01 – 10 mm
- kapaliny \Rightarrow kapalinové kyvety – 0,002 – 0,05 mm
- pevné látky \Rightarrow suspenze s Nujolem, Fluorolube – kapalinové kyvety
- tablety s KBr
- měřené materiály:
 - plyny \Rightarrow složení zemního plynu
 - kapaliny, roztoky \Rightarrow analýza olejů, mléka, odpadních vod
 - práškové vzorky \Rightarrow analýza léčiv, drog, trhavin, rud, hnojiv
 - fázové rozhraní \Rightarrow povrchová analýza



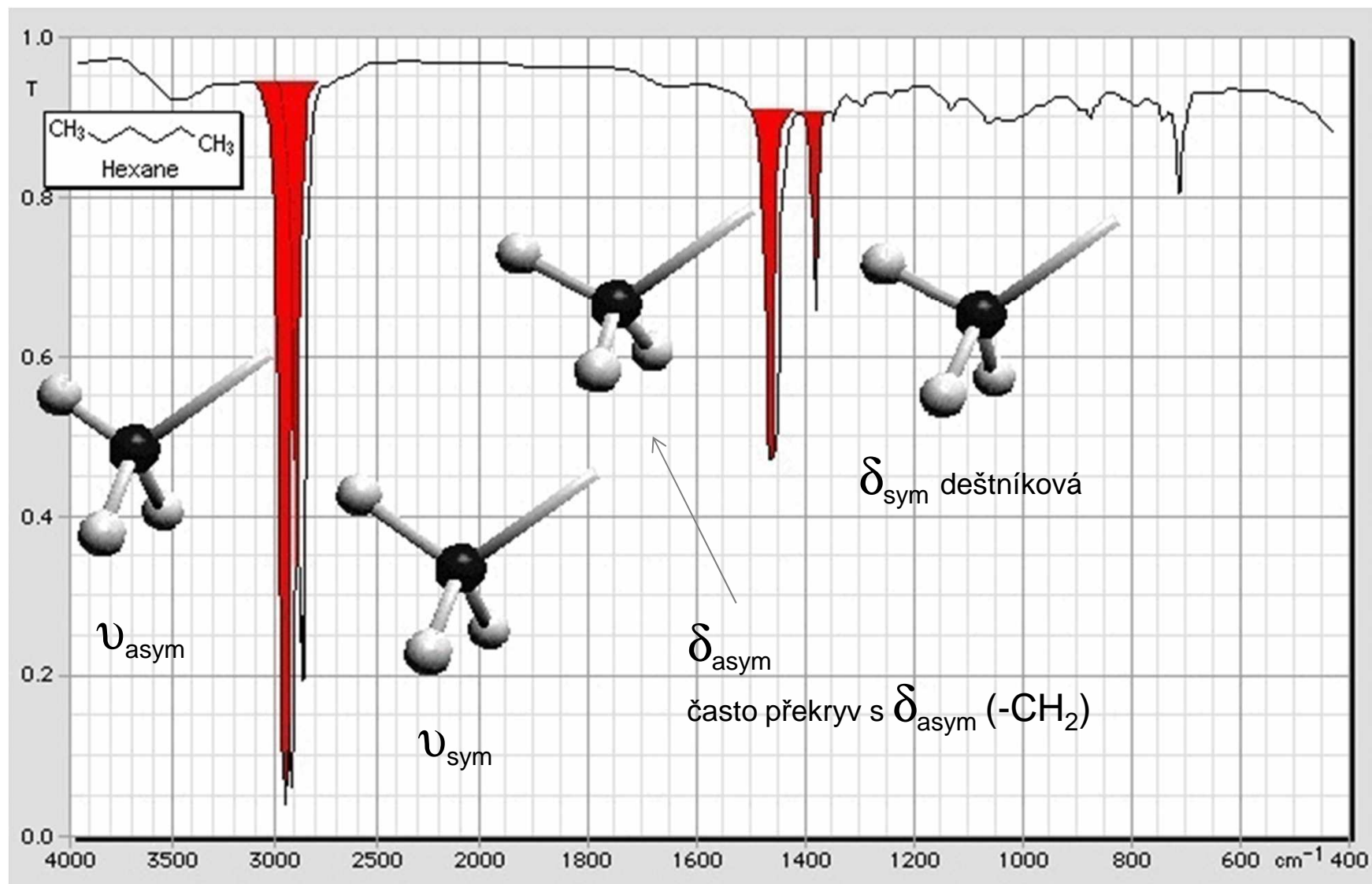
Reflexní techniky

- **ATR**- **A**ttenuated **T**otal **R**eflection – zeslabený úplný (vnitřní) odraz



- paprsek IČ záření se musí do krystalu „poslat“ pod úhlem větším než je úhel mezní, aby na protější stěně krystalu došlo k totálnímu odrazu – paprsek se tak šíří krystalem a při každém odrazu se ochuzuje o absorbovanou složku záření vlivem vzorku
- krystal – ZnSe, AMTIR (Se, Ge, As), Si, safír, diamant
- vzorky – kapaliny, povrchové vrstvy na měkkém podkladu, odparky, měkké pevné vzorky

IČ spektrum hexanu – vibrace $-\text{CH}_3$ skupin



IČ spektrum hexanu – vibrace -CH₂ skupin

