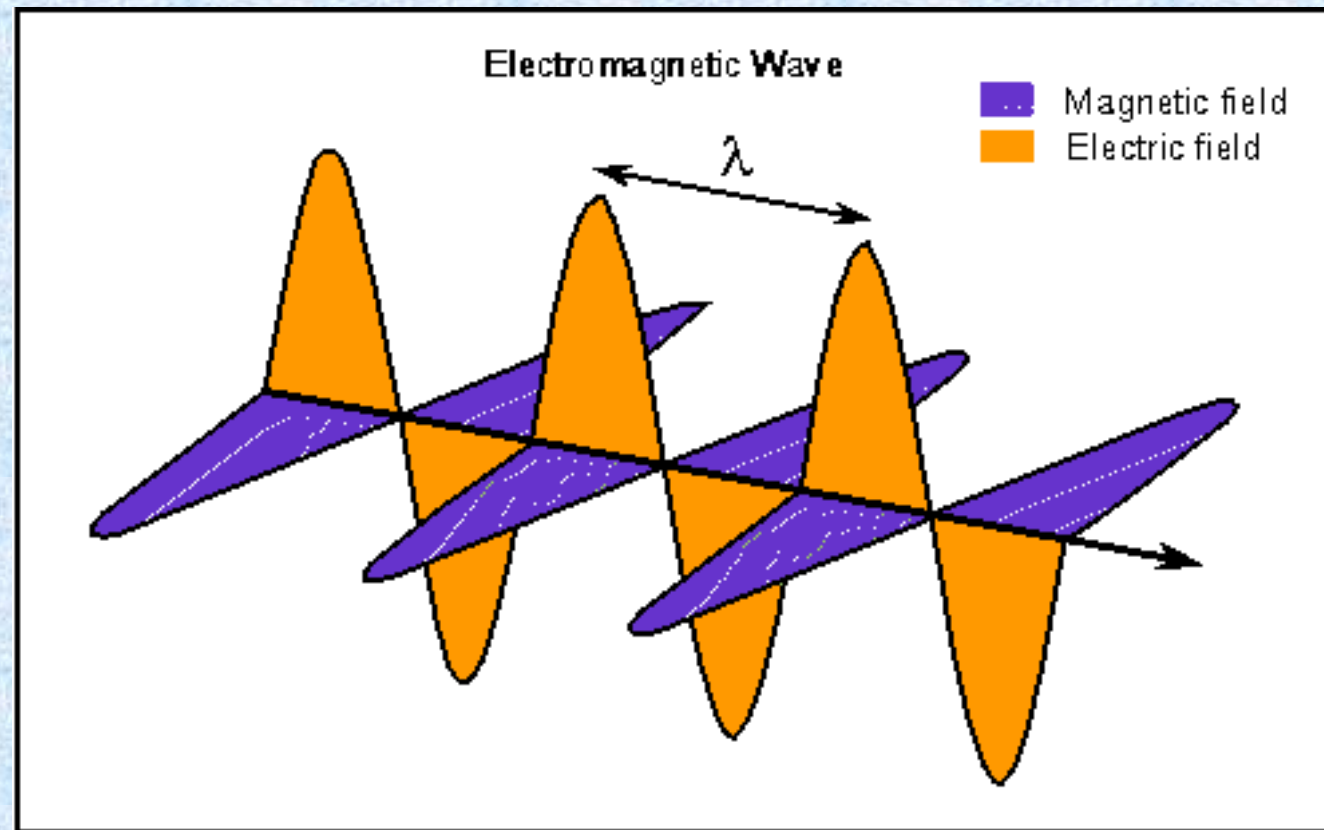


SPEKTROSKOPICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK (ZÁKLADY SPEKTROSKOPIE)

Ivona Trejbalová, Petr Šmejkal

SVĚTLO

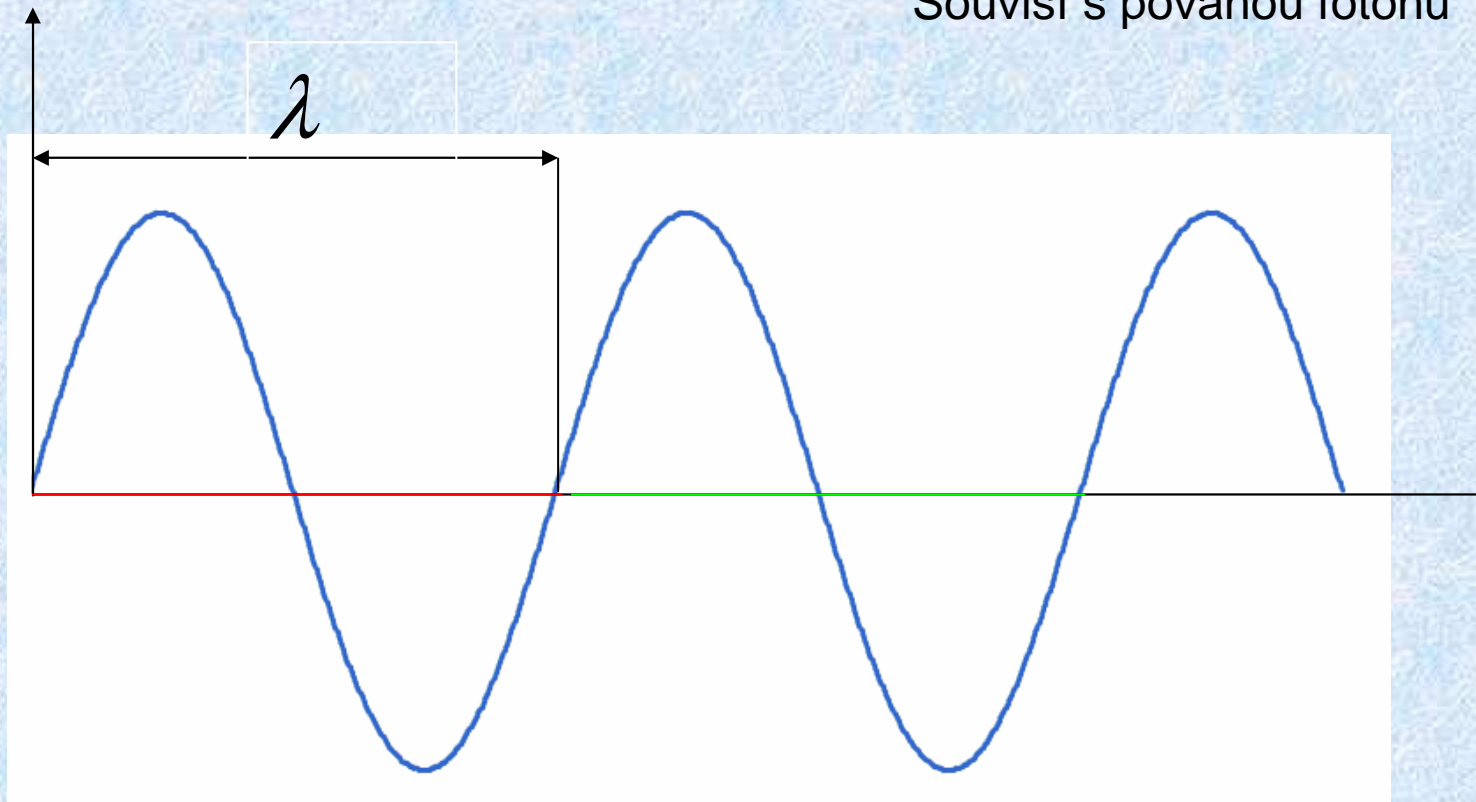
- Elektromagnetické vlnění



Charakterizace záření

- Vlnová délka - (λ) : jednotky: **m** (obvykle **nm**)

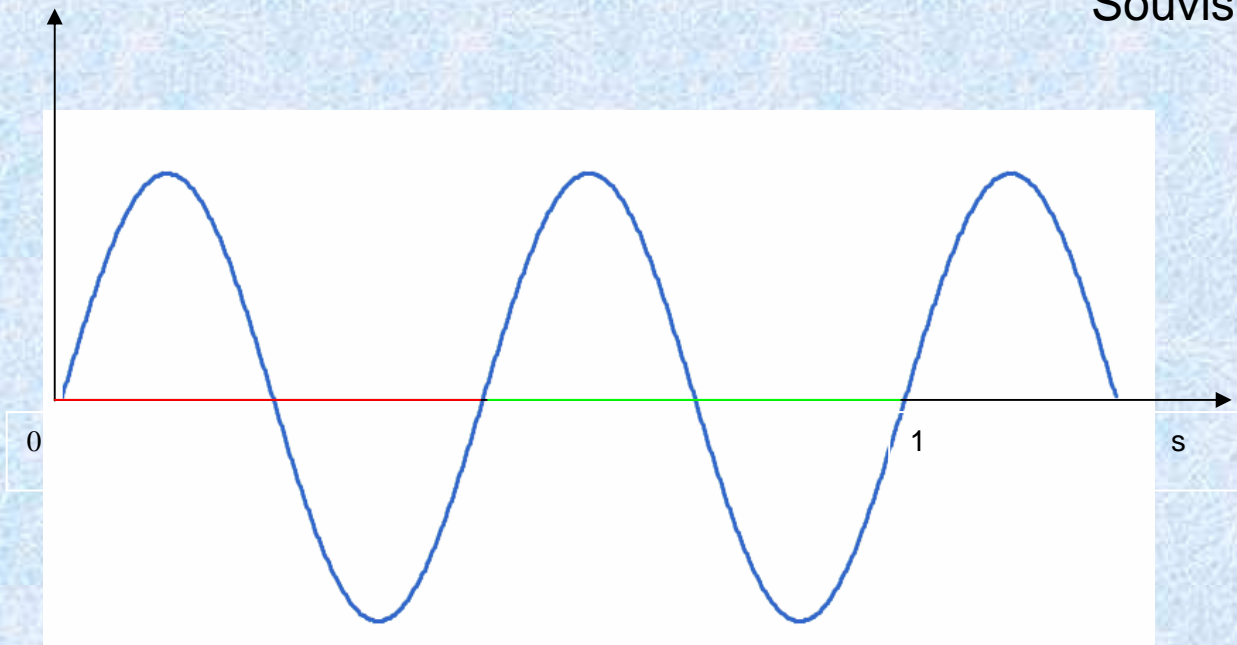
Souvisí s povahou fotonu



Charakterizace záření

- Frekvence – (ν) : jednotky: **Hz**
 - udává počet kmitů elektromagnetické vlny za sekundu, během 1 s došlo ke 2 kmitům (1 kmit = 1 vlna) , a proto je frekvence 2 Hz

Souvisí s povahou fotonu



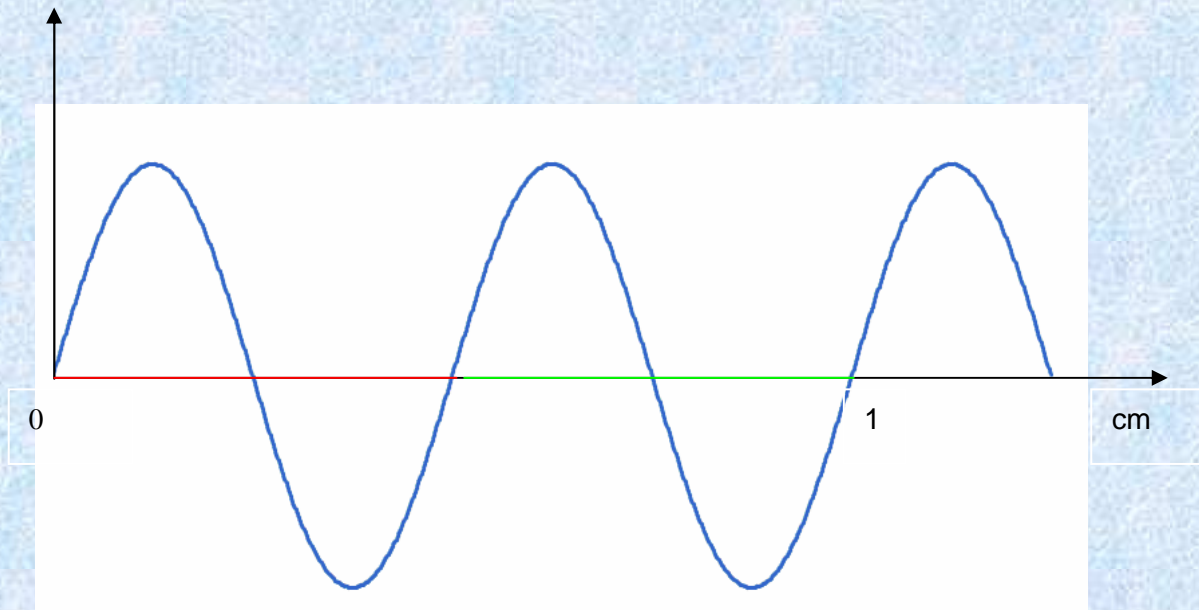
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Charakterizace záření

- Vlnočet – ($\tilde{\nu}$) – jednotky m^{-1} (obvykle cm^{-1})

– udává počet vln připadajících na dráhu 1 cm, jednotka cm^{-1} , v tomto případě připadají na 1 cm 2 vlny, vlnočet je 2 cm^{-1}

Souvisí s povahou fotonu



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Charakterizace záření

- Zářivý tok (intenzita)

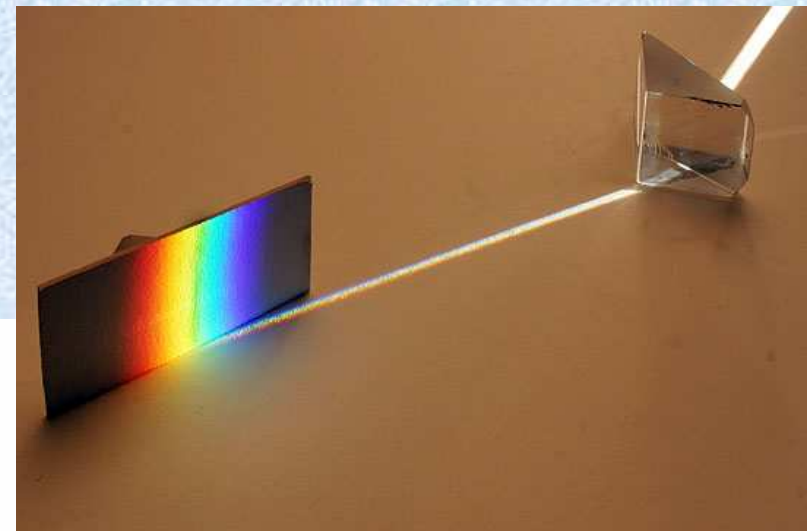
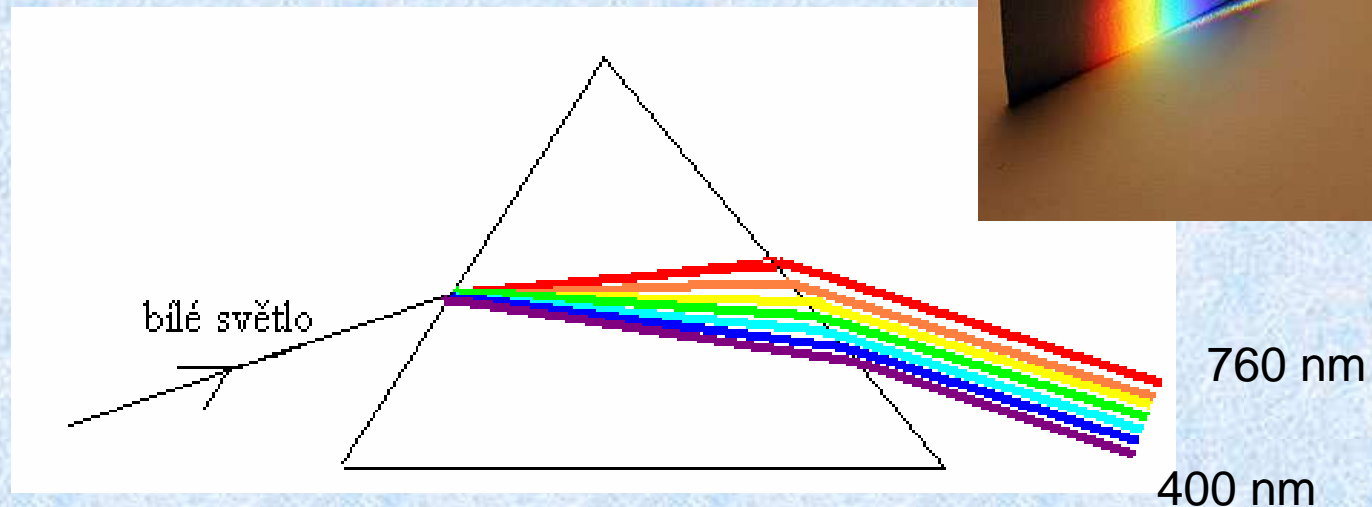
Energii přenášenou elektromagnetickým vlněním posuzujeme dle **fotometrických veličin** např. dle zářivého toku. Ten je definován jako podíl celkové energie záření (vlnění) prošlého zvolenou plochou za jednotku času. V literatuře je někdy tato veličina ztotožňována s **intenzitou záření**.

$$\phi = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta t} \right)}{\Delta S}$$

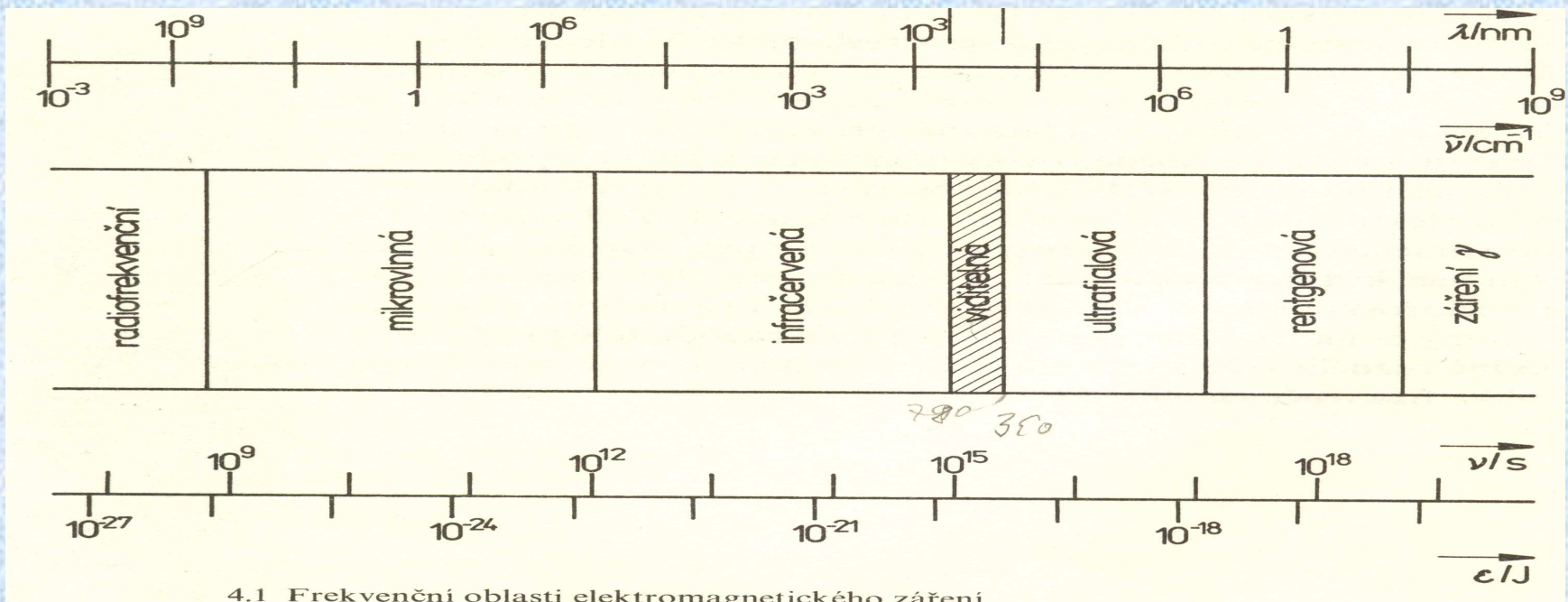
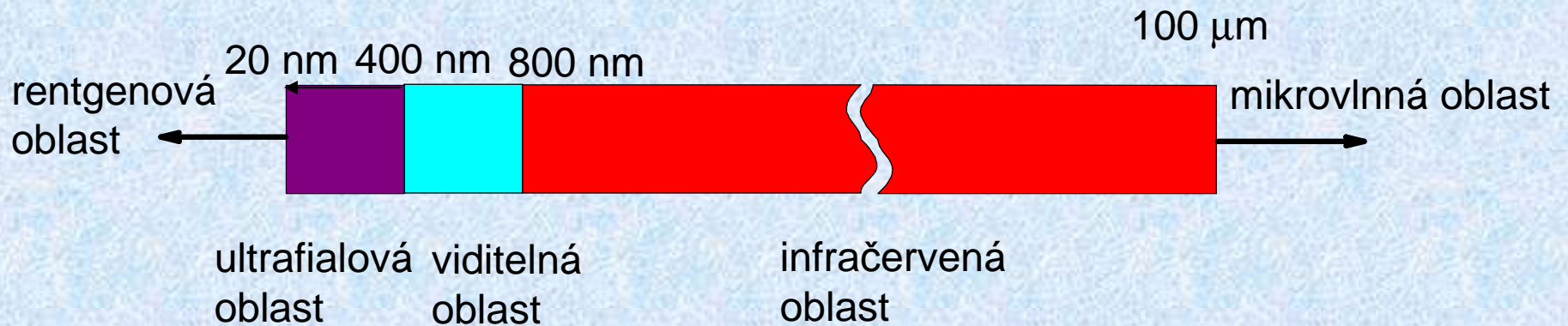
Souvisí s množstvím
(počtem) fotonů

Co je to světlo?

- bílé světlo můžeme rozložit pomocí hranolu na jednotlivé spektrální barvy



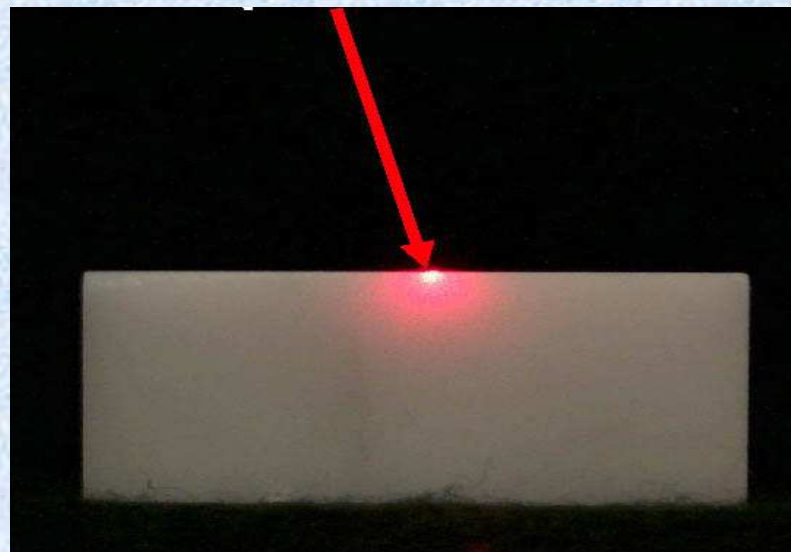
ROZDĚLENÍ OBLASTÍ ZÁŘENÍ



4.1 Frekvenční oblasti elektromagnetického záření

SPEKTROSKOPIE

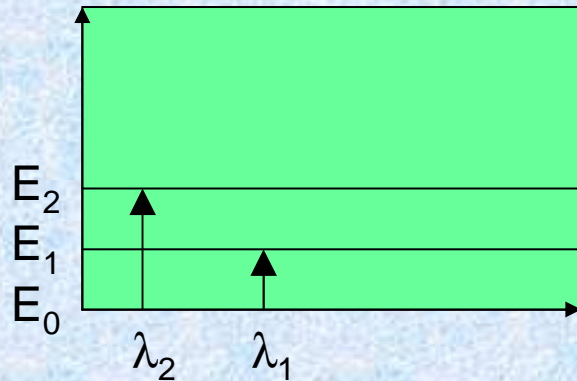
- je založena na **vzájemném působení elektromagnetického záření se zkoumanou látkou**, při kterém dochází k **výměně energie**



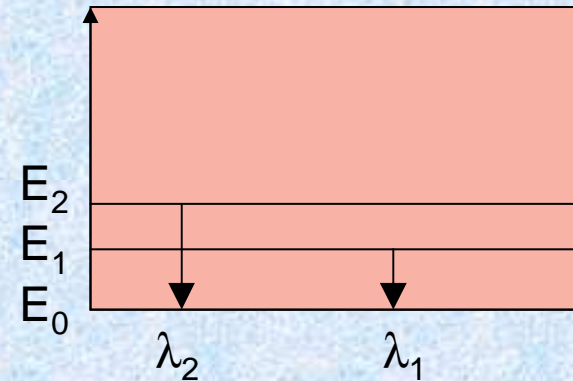
CO SE MŮŽE DÍT?

Zkoumaná látka záření
pohlcuje či vyzařuje

absorpce – obsazují se
vyšší energetické hladiny



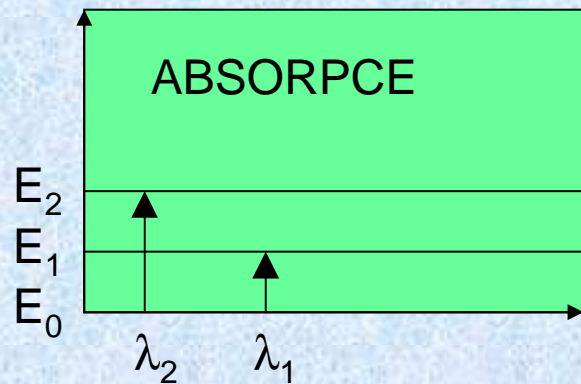
emise – obsazují se nižší
energetické hladiny



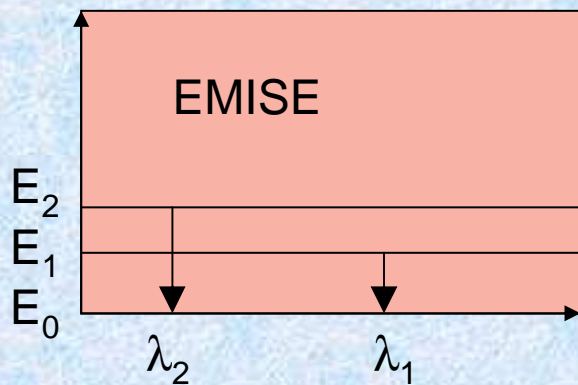
E_0 – základní energetická hladina; E_1 a E_2 – vyšší energetické hladiny

http://www.physics.uoguelph.ca/applets/Intro_physics/kisalev/java/atomphoton/index.html

ENERGIE JE KVANTOVÁNA



$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$



$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

PŘÍKLAD

Feofytin (rostlinné barvivo) absorbuje fotony o vlnové délce 409 nm a 665nm. Vypočítejte, který z těchto dvou fotonů odpovídá absorpci o vyšší energii. K výpočtu lze využít následující dva vztahy.

$$E = h \cdot \nu ; \nu = c / \lambda$$

h – Planckova konstanta = $6,62 \cdot 10^{-34}$ Js;

c – rychlost světla ve vakuu = $3 \cdot 10^8$ m/s

E – energie (J) ; ν – frekvence (s^{-1}) ; λ - vlnová délka (m)

pro 409 nm:

$$\nu = 3 \cdot 10^8 / 409 \cdot 10^{-9}$$

$$\nu = \underline{7,33 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

$$E = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 7,33 \cdot 10^{14}$$

$$\underline{E = 4,86 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

pro 665 nm:

$$\nu = 3 \cdot 10^8 / 665 \cdot 10^{-9}$$

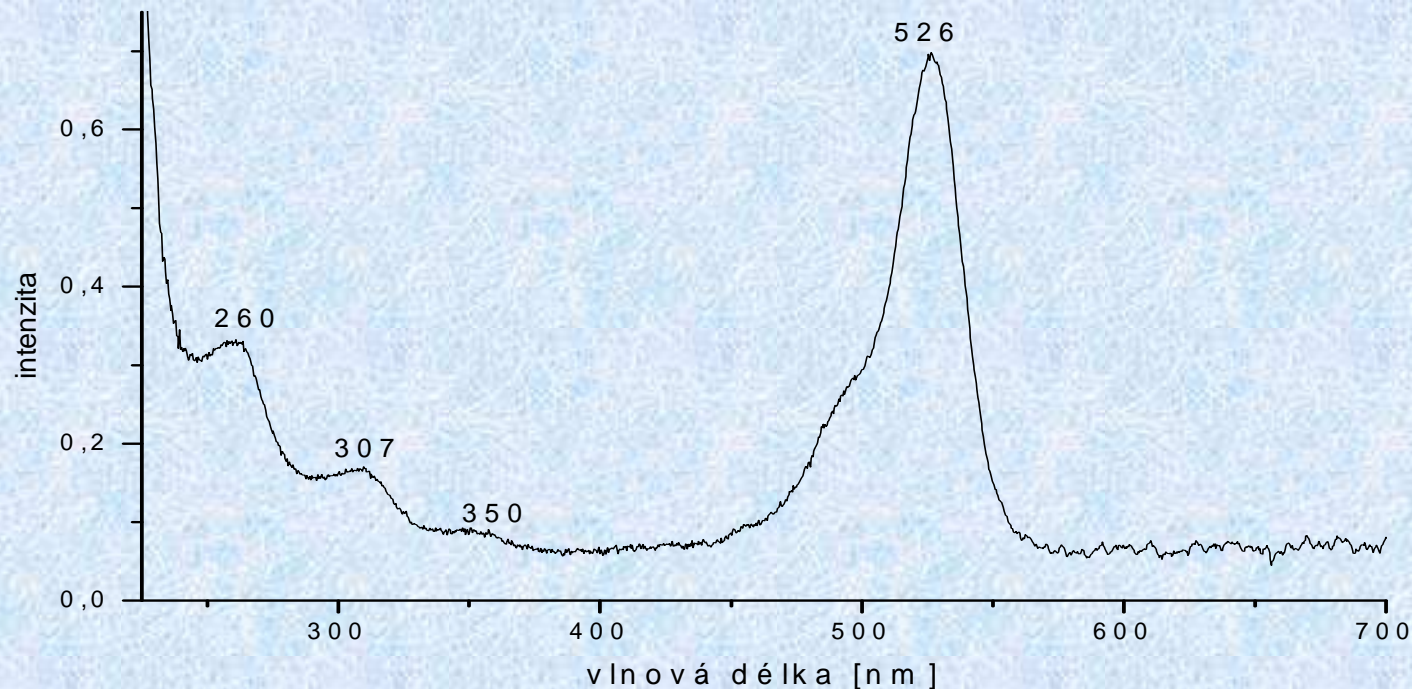
$$\nu = \underline{4,51 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

$$E = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 4,51 \cdot 10^{14}$$

$$\underline{E = 2,99 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

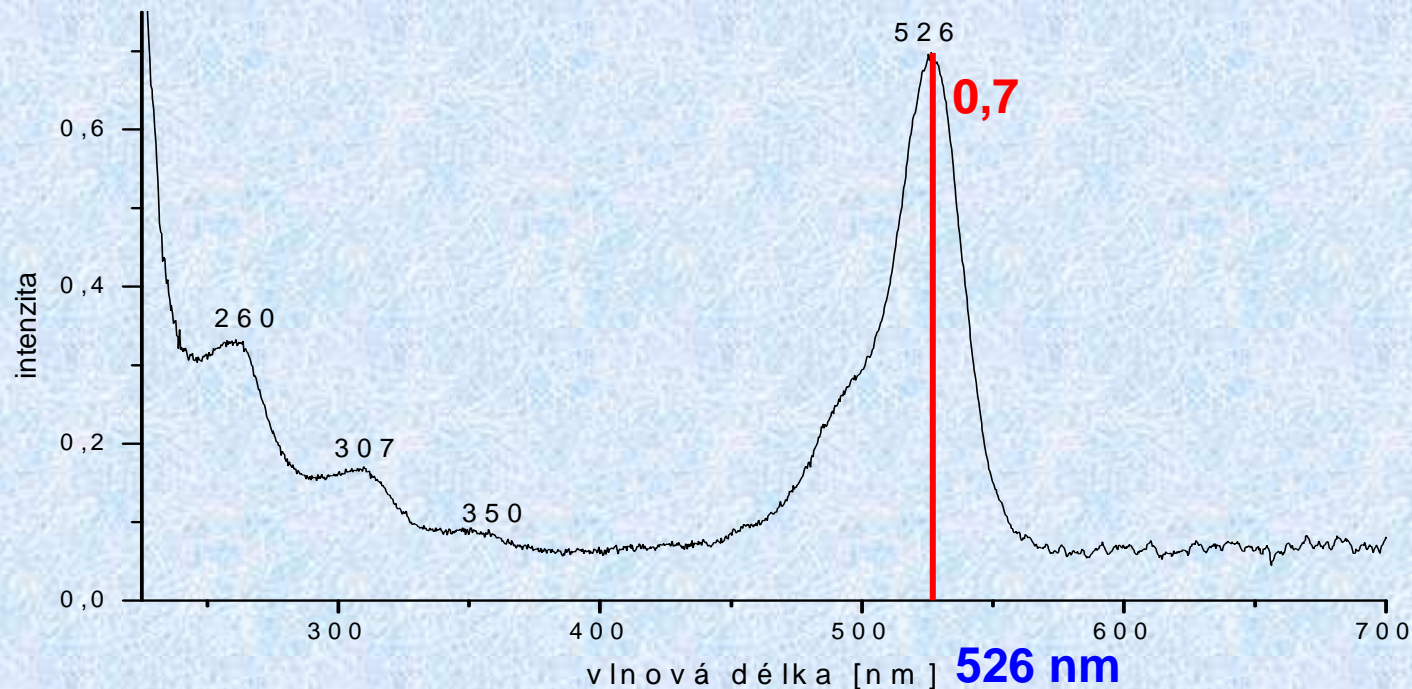
CO JE TO SPEKTRUM?

- Závislost **intenzity** (zářivého toku) elektromagnetického záření (nebo s ní související veličiny) prošlého vzorkem (popř. intenzity emitovaného elektromagnetického záření) na **vlnové délce** λ , **frekvenci** ν nebo **vlnočtu** $\tilde{\nu}$



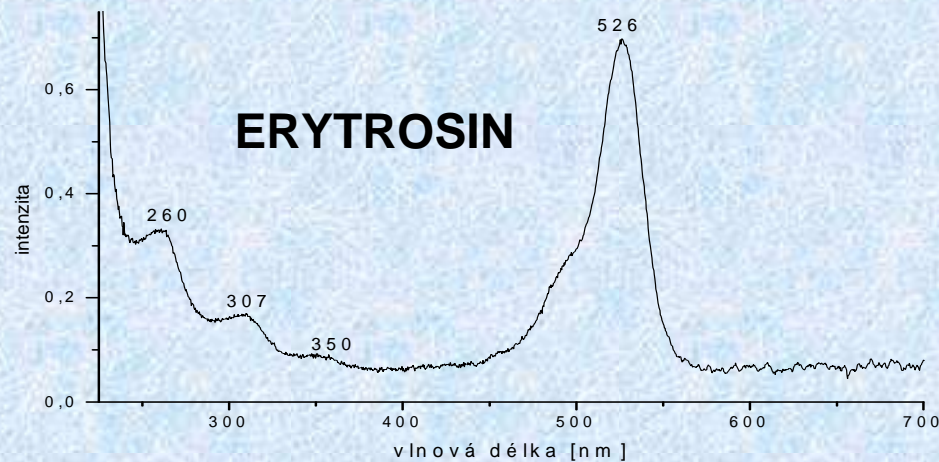
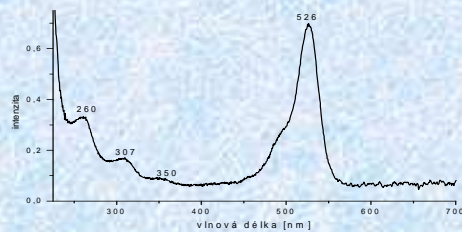
K ČEMU NÁM TO BUDE?

- Jde v podstatě o závislost toho **jak moc (intenzita)** jsou absorbovány **konkrétní fotony** (dané **vlnové délky, frekvence, vlnočtu**)



POLOHY A TVAR PÁSŮ (CHARAKTER SPEKTRA)

- Říkají (mohou říkat) něco o elektronové struktuře, struktuře molekuly apod.
- Jsou charakteristické pro danou látku a mohou být využity ke **kvalitativnímu stanovení**



INTENZITA ABSORPCE

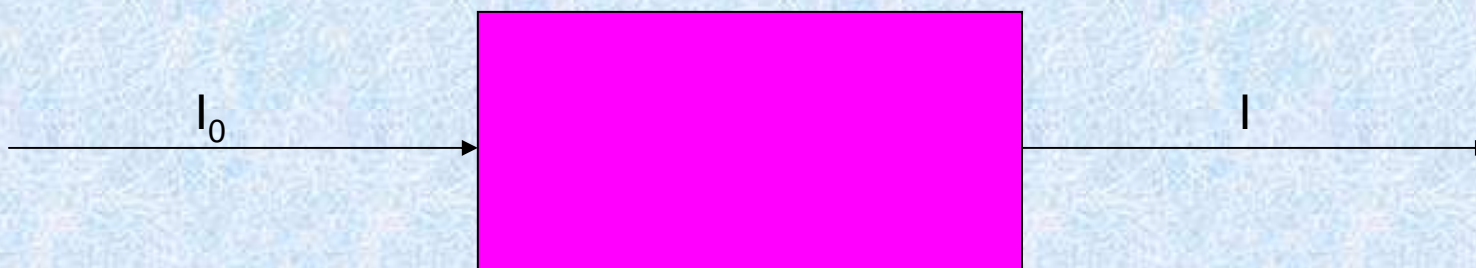
- Může být využita ke **kvantitativnímu** stanovení látek (např. v analytické chemii)

Jak?

Veličiny, které charakterizují velikost absorpce záření:

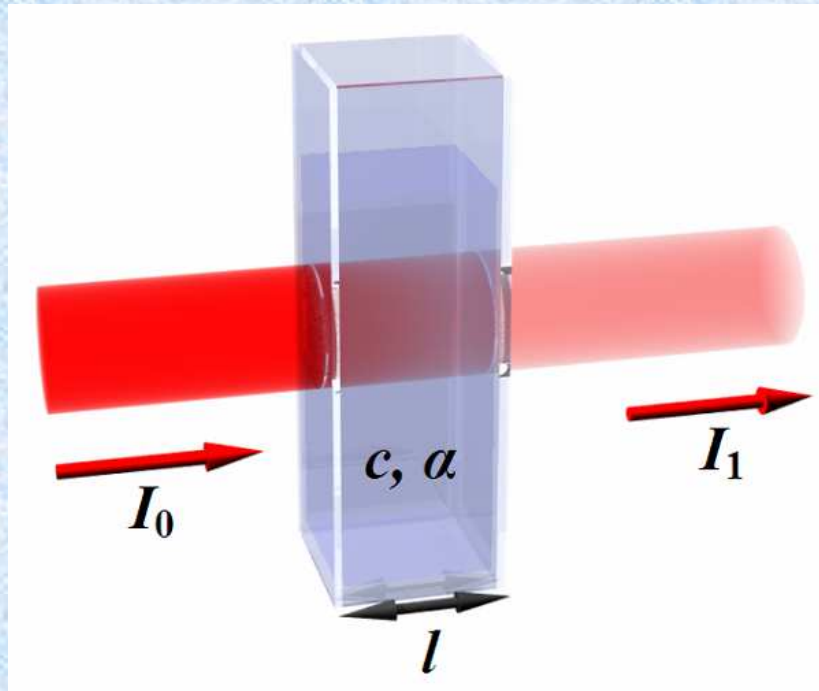
- transmittance = propustnost (T) – udává v %, o kolik se snížila intenzita původního záření po průchodu zkoumanou látkou

$$T = (I / I_0) \cdot 100 \text{ (v \%)}$$



I_0 – intenzita původního záření, I – intenzita záření po průchodu vzorkem

Odvození Lambert-Beerova zákona



$$\frac{dI_z}{I_z} = -\alpha \cdot c \cdot dz$$

Veličiny, které charakterizují velikost absorpce záření:

- absorbance (A) – udává v logaritmické stupnici, kolikrát se snížila intenzita původního záření po průchodu vzorkem

$$A = \log I_0 / I = - \log T$$

Absorbance nabývá hodnot od 0 do ∞ , pokud je absorbance nulová, žádné záření zkoumaná látka nepohltila.

Jak souvisí absorbance s koncentrací?

- při kvantitativním stanovení látek vycházíme z Lambert – Beerova zákona, který můžeme matematicky zapsat:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

kde A je absorbance, ε je molární absorpční koeficient ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), který je konstantní pro danou látku při konstantní vlnové délce, c je molární koncentrace (mol/l), l je délka kyvety (cm)

Omezení platnosti zákona:

- monochromatické záření (o konstantní vlnové délce)
- zředěné, čiré roztoky (koncentrace pod 10^{-2} mol/l)

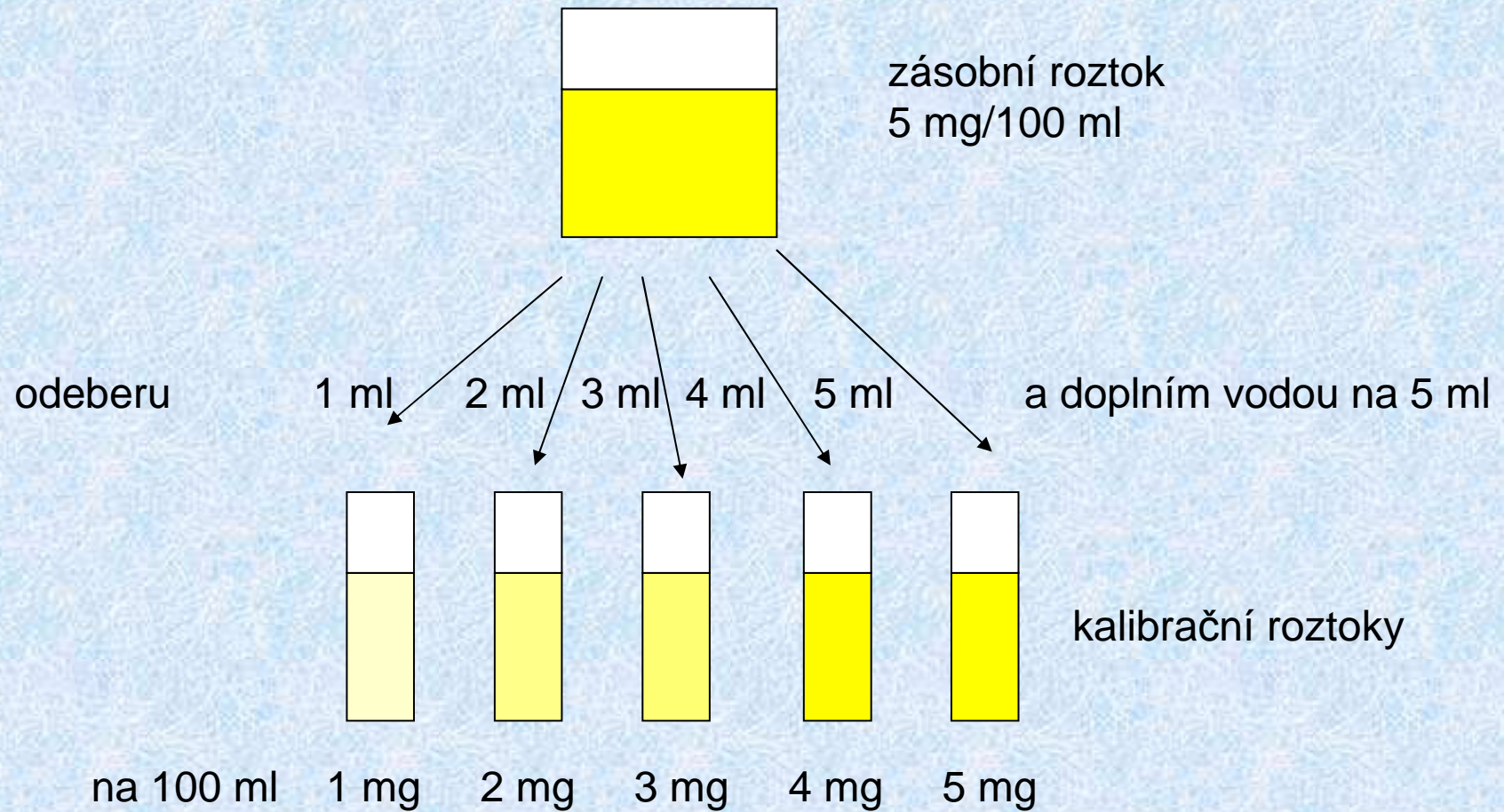
Stanovení koncentrace:

- při spektroskopických stanovení koncentrace látek využíváme nejčastěji metodu kalibrační přímky

Postup:

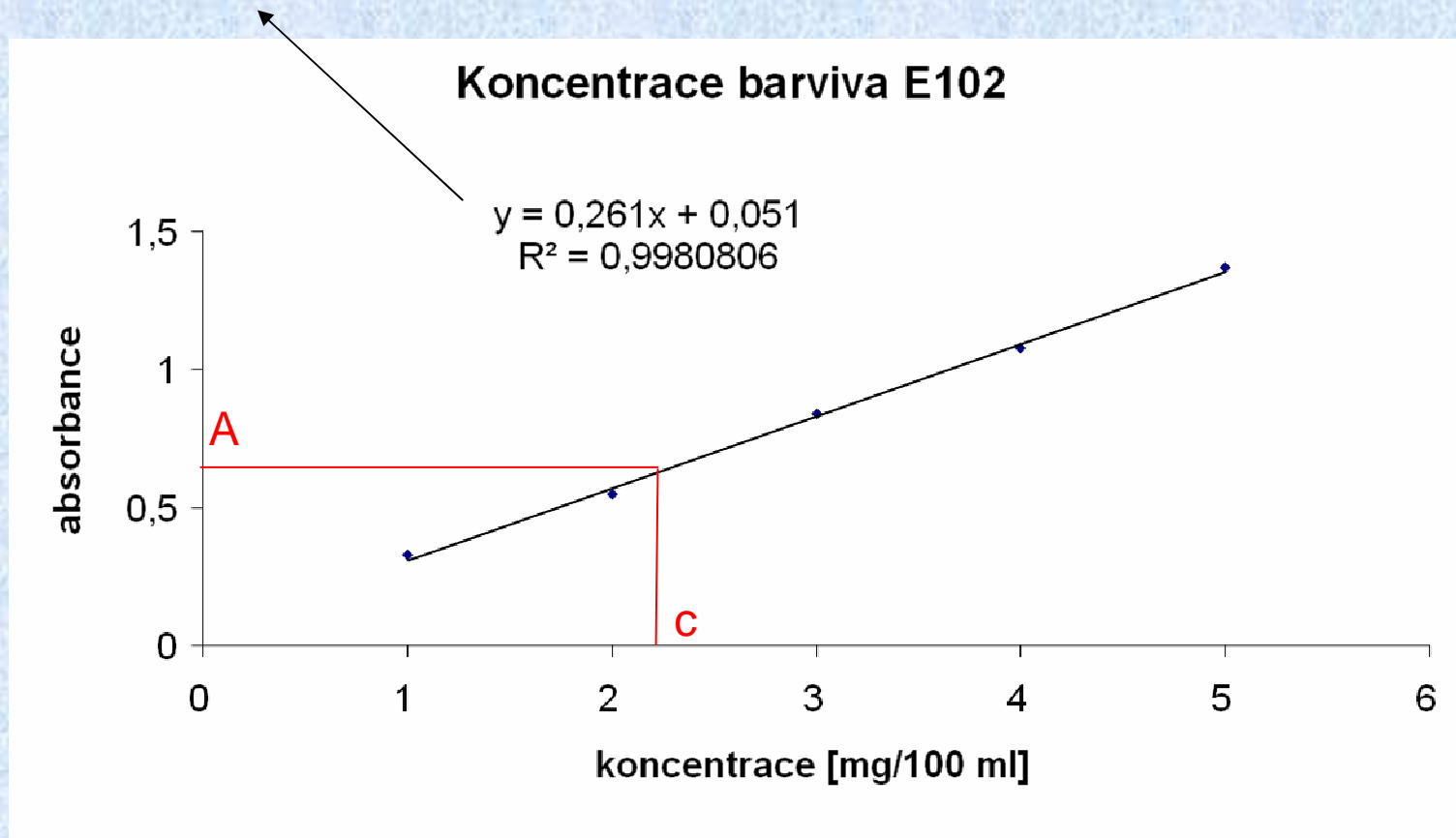
- příprava základního roztoku, jehož koncentrace je větší než mají vzorky
- ředěním základního roztoku se získají kalibrační roztoky o známé koncentraci
- zjistí se absorbance kalibračních roztoků, které obsahují stejná činidla jako vzorky
- sestrojí se graf závislosti absorbance na koncentraci

Grafický postup:



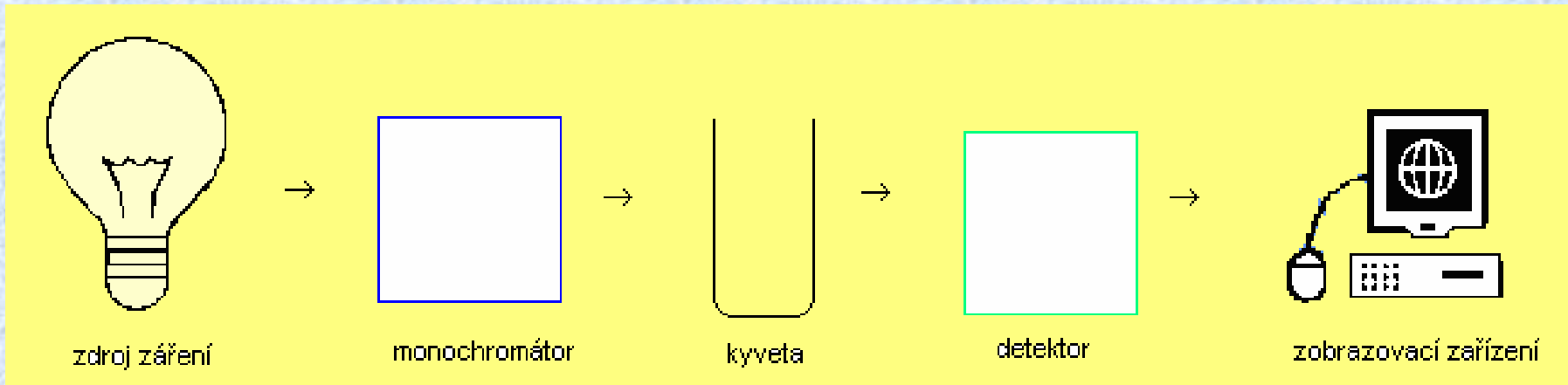
Výsledný graf:

z rovnice kalibrační přímky vypočítáme hodnotu koncentrace (x) neznámého vzorku, když za y dosadíme naměřenou absorbanci

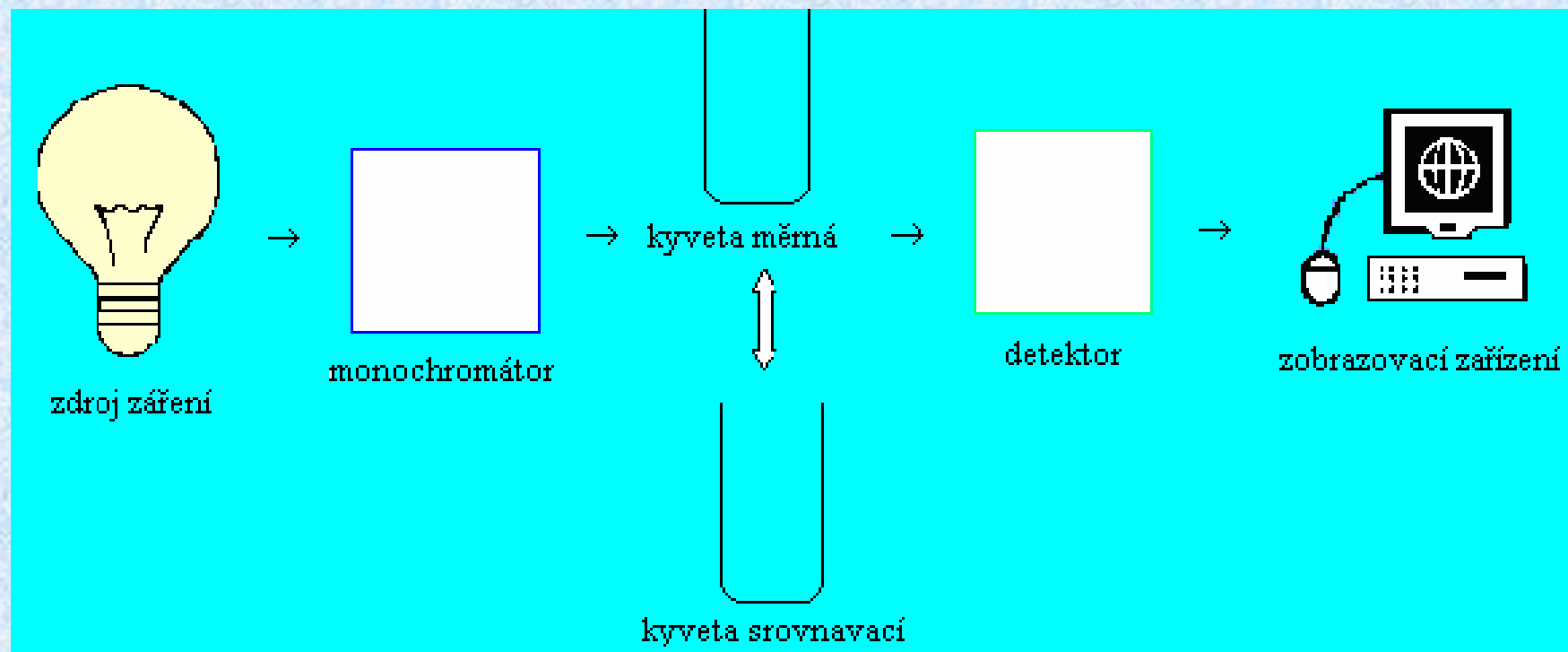


Základní prvky měřících přístrojů:

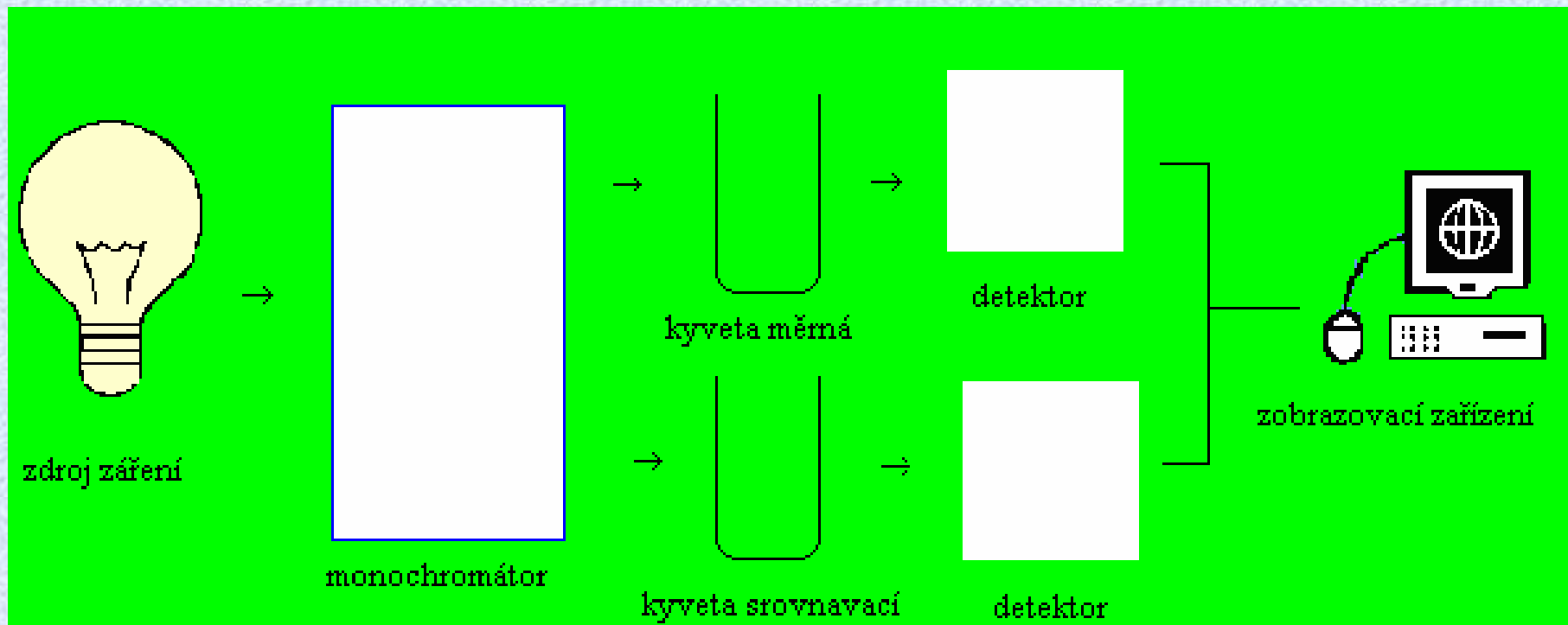
- zdroj záření – v UV oblasti deuteriová výbojka a ve VIS oblasti wolframová nebo halogenová žárovka
- monochromátor – vymezí vlnovou déku (hranol, mřížka nebo filtr)
- kyvety se vzorkem – pro UV oblast křemenné a pro VIS oblast skleněné
- čidlo záření – detektor – převádí energii záření na jinou měřitelnou formu
- zobrazovací zařízení – obrazovka počítače



ZPŮSOBY MĚŘENÍ



ZPŮSOBY MĚŘENÍ



Přístroje k měření absorbance:

- fotometry – jako monochromátor mají barevné filtry
- spektrofotometry – jako monochromátor mají hranol nebo mřížku

V chemické laboratoři se můžeme setkat se staršími typy spektrofotometrů.



Spekol 10 - jednopaprskový výchylkový spektrofotometr



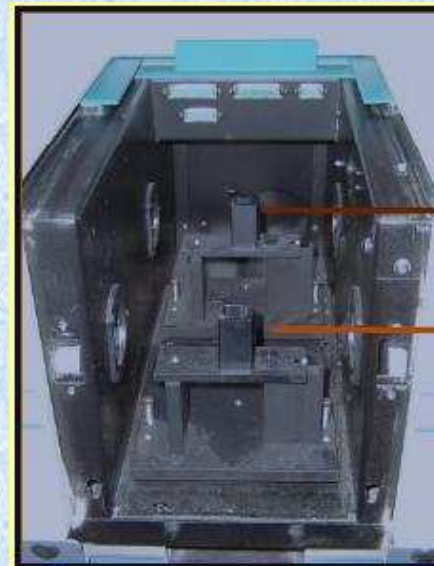
Spekol 11 - jednopaprskový digitální spektrofotometr

Spektrofotometr USB2000:



zobrazovací zařízení

tato malá krabička v sobě obsahuje
monochromátor a detektor

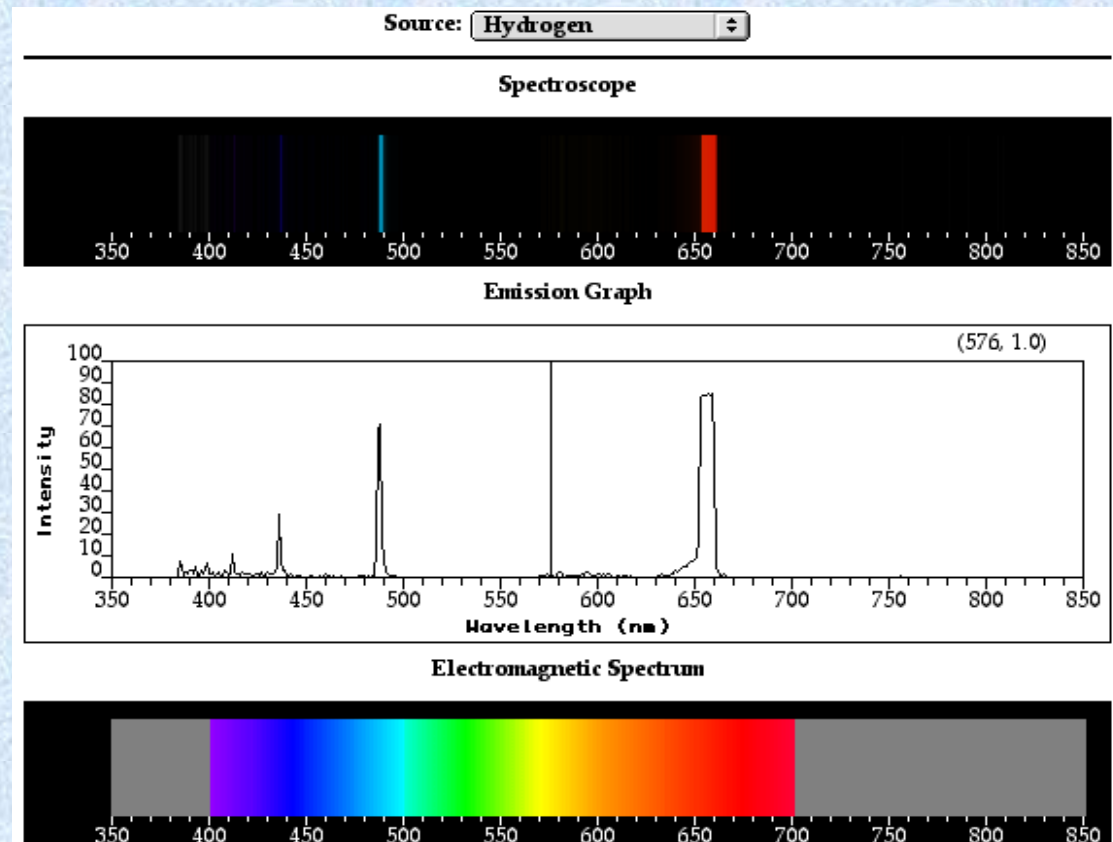
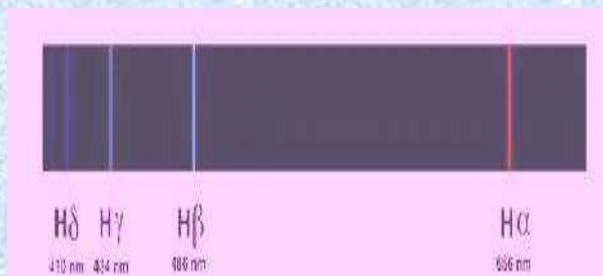
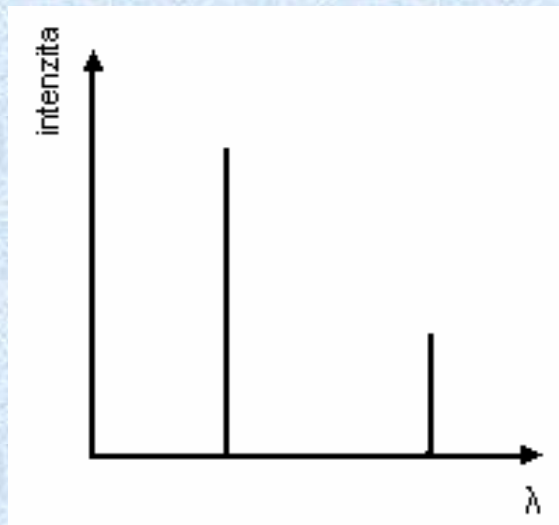


**SROVNÁVACÍ
PAPRSEK**

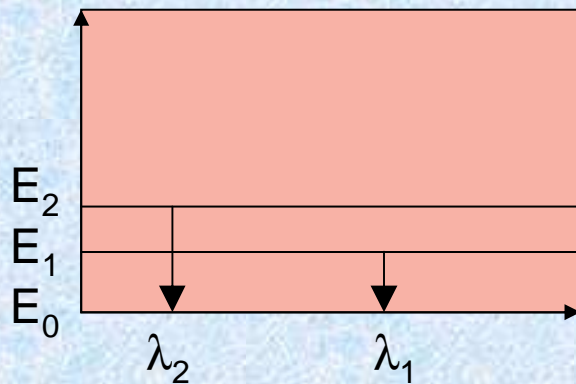
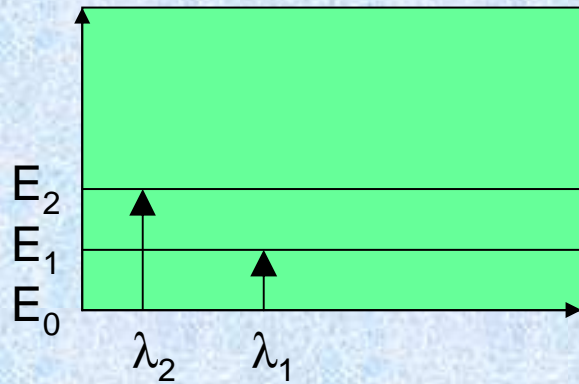
**MĚRNÝ
PAPRSEK**

ATOMOVÁ SPEKTRA

- čárová spektra – složená z ostrých od sebe oddělených čar



PROČ JSOU ČÁROVÁ?

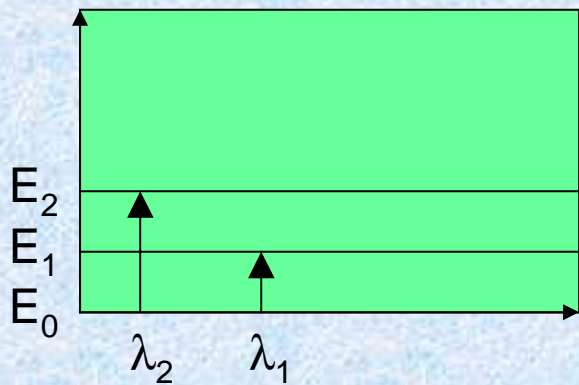


- Důvodem je, že elektrony v atomovém orbitalu mohou nabývat jen určitých výrazně rozdílných energií a přechod elektronu z jednoho orbitalu do druhého přijetím nebo odevzdáním fotonu o energii, která právě odpovídá $E_1 - E_0$
- Hladiny energie jsou dány hlavním (n) a vedlejším (l) kvantovým číslem
- V atomu se v důsledku absorpce a nebo emise může měnit jen rozložení elektronů na příslušných atomových orbitalech (nikoliv např., rotační a vibrační stavy (viz. dále))

ATOMOVÁ SPEKTRA

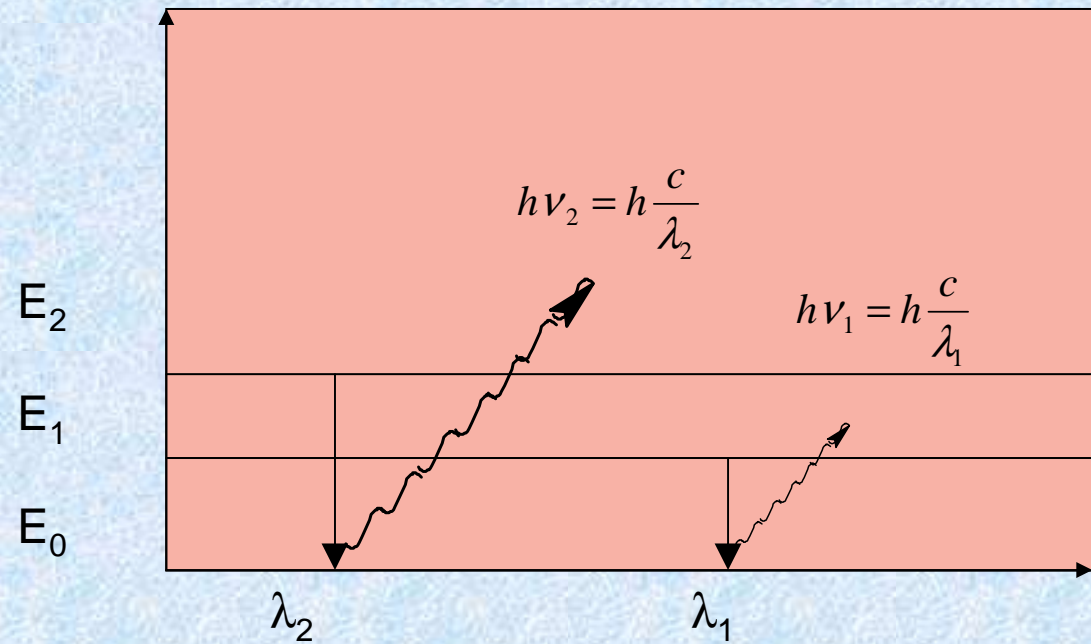
- ABSORPČNÍ
- EMISNÍ

EMISNÍ ATOMOVÁ SPEKTRA



Nejprve se elektrony excitují na vyšší energetické hladiny

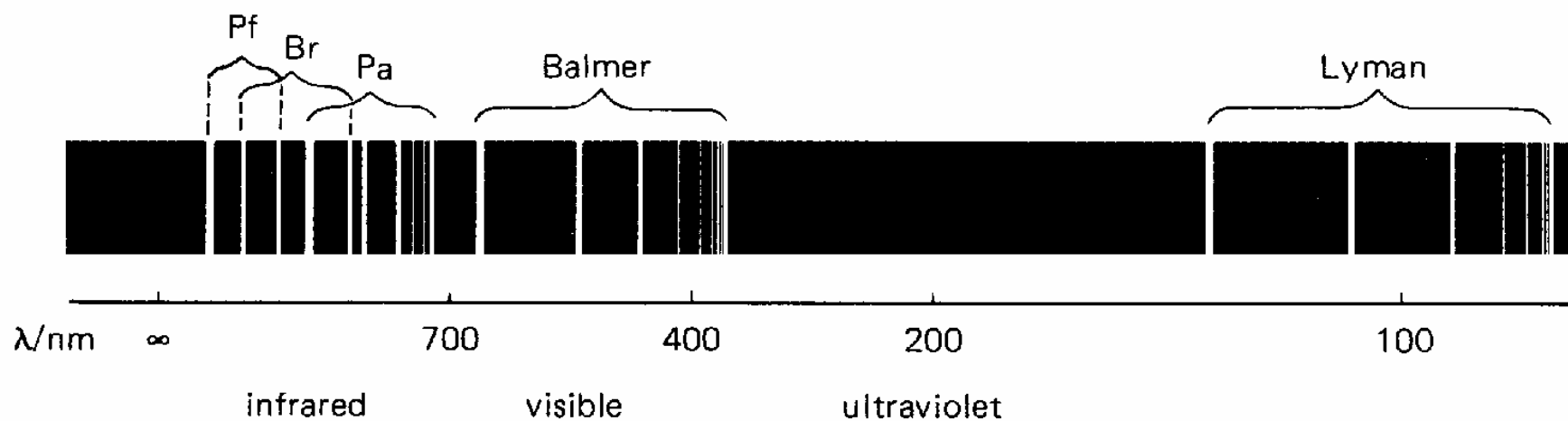
- **Zahřátím** (Teplota)
- **Působením záření o vhodné energii** ($h\nu$)



Elektrony se posléze vrací na původní energetické hladiny a dochází k emisi záření

ČÁRY SE DĚLÍ DO SÉRIÍ

al-02-ab

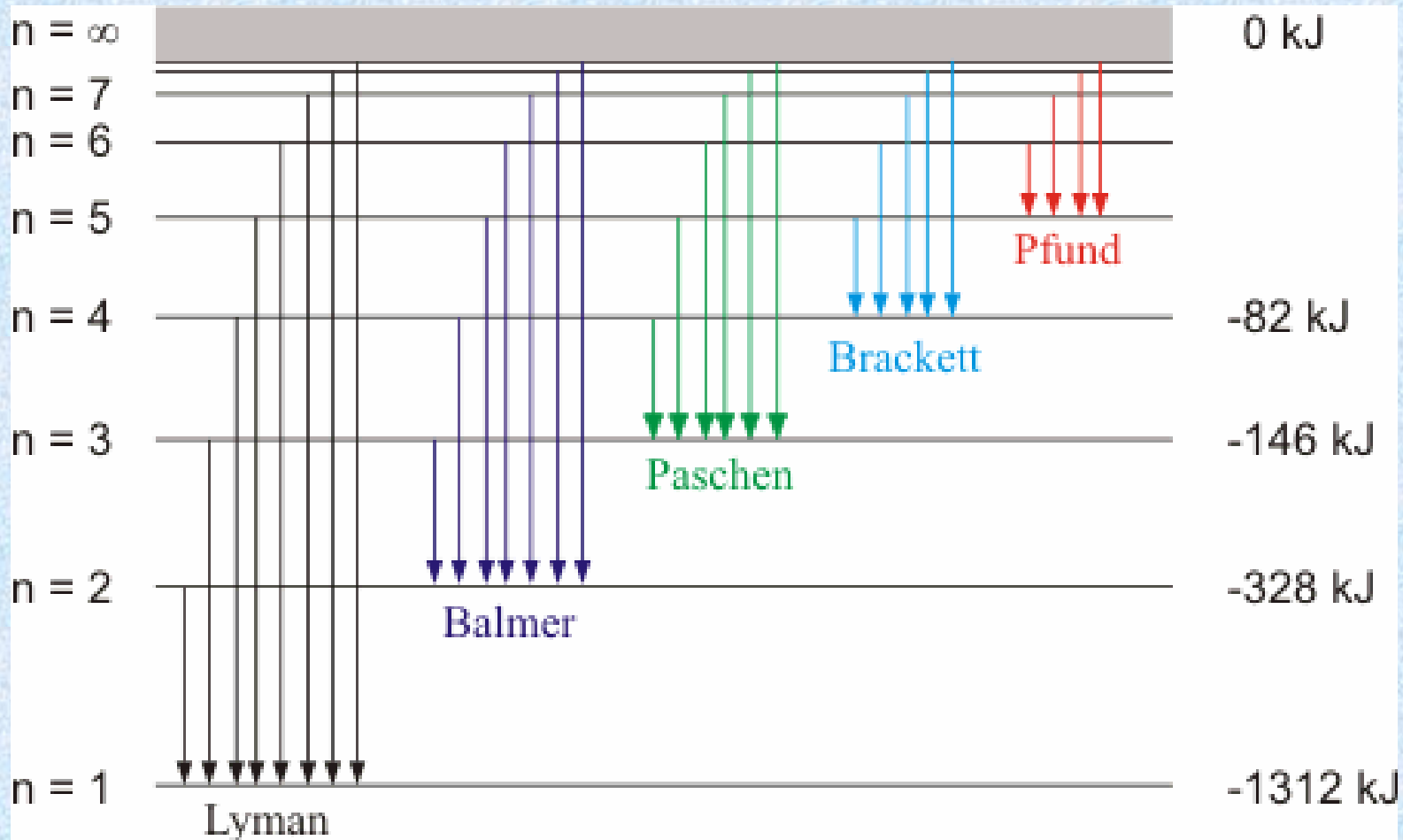


(Pf = Pfund Br = Brackett Pa = Paschen) Br overlaps Pf and Pa

Emission line spectrum of hydrogen

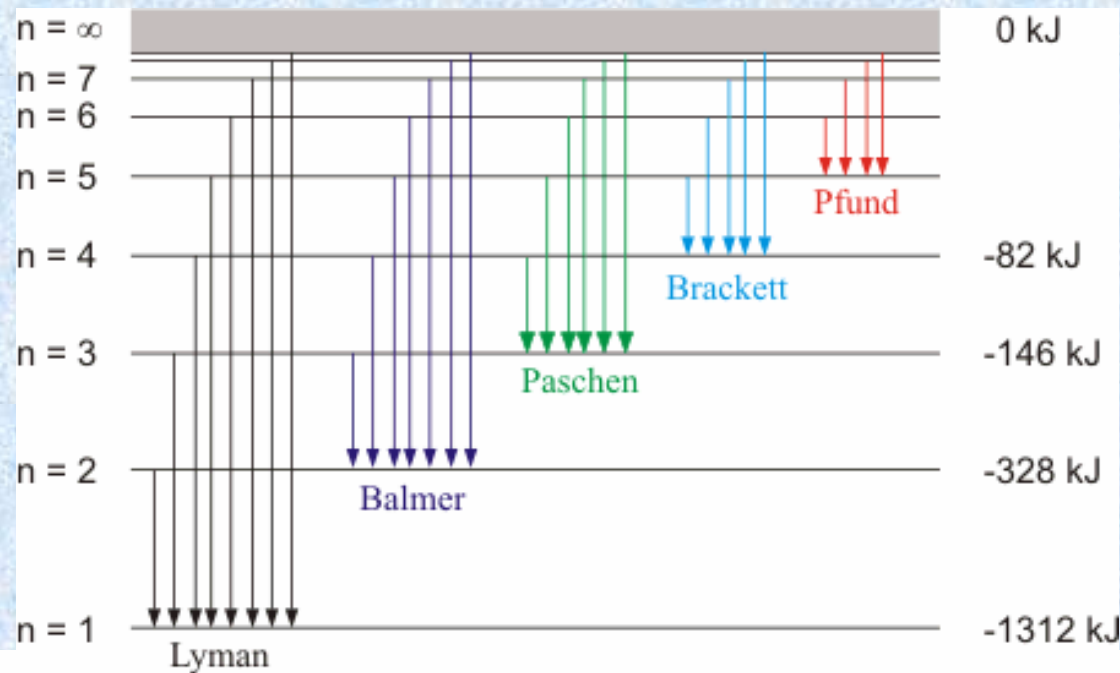
Emisní spektrum vodíku

DLE ČEHO JE DĚLÍME?

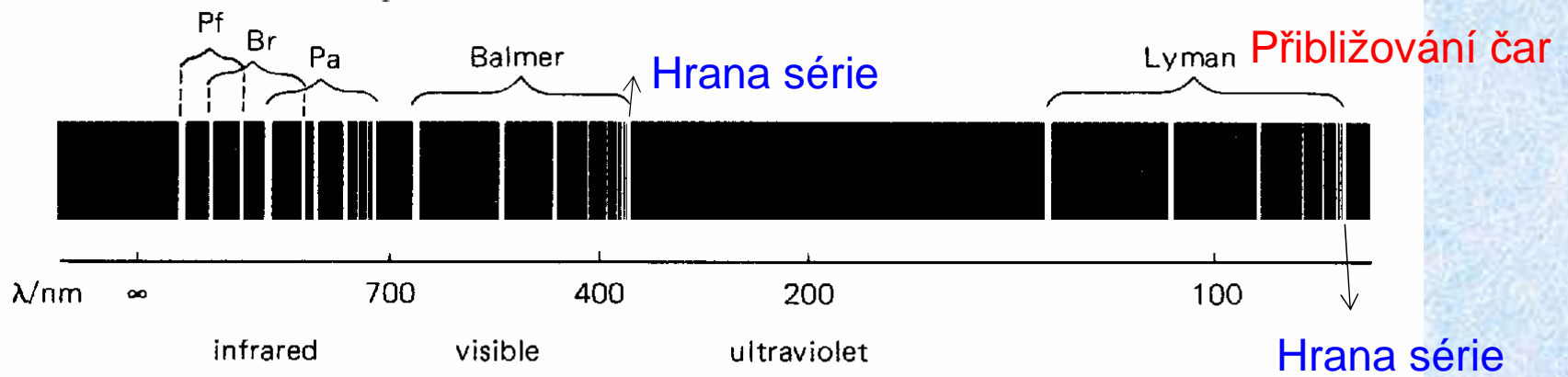


Do dané série patří čáry odpovídající přeskokům ze všech energeticky vyšších hladin na **jedinou** pro danou sérii **charakteristickou hladinu**

DĚLENÍ ČAR DO SÉRIÍ



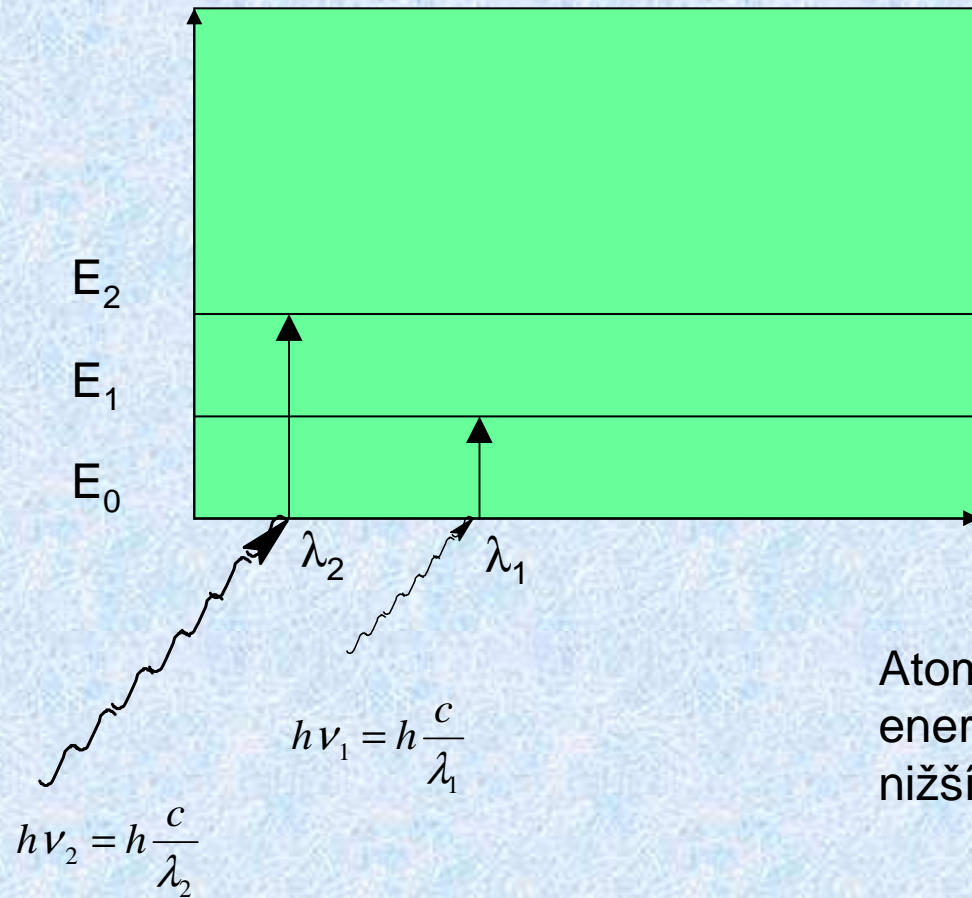
al-02-ab



(Pf = Pfund Br = Brackett Pa = Paschen) Br overlaps Pf and Pa

Emission line spectrum of hydrogen

ABSORPČNÍ ATOMOVÁ SPEKTRA



Atom v základním stavu absorbuje energii fotonu a elektrony přechází z nižších energetických hladin na vyšší

ABSORPČNÍ ATOMOVÁ SPEKTRA

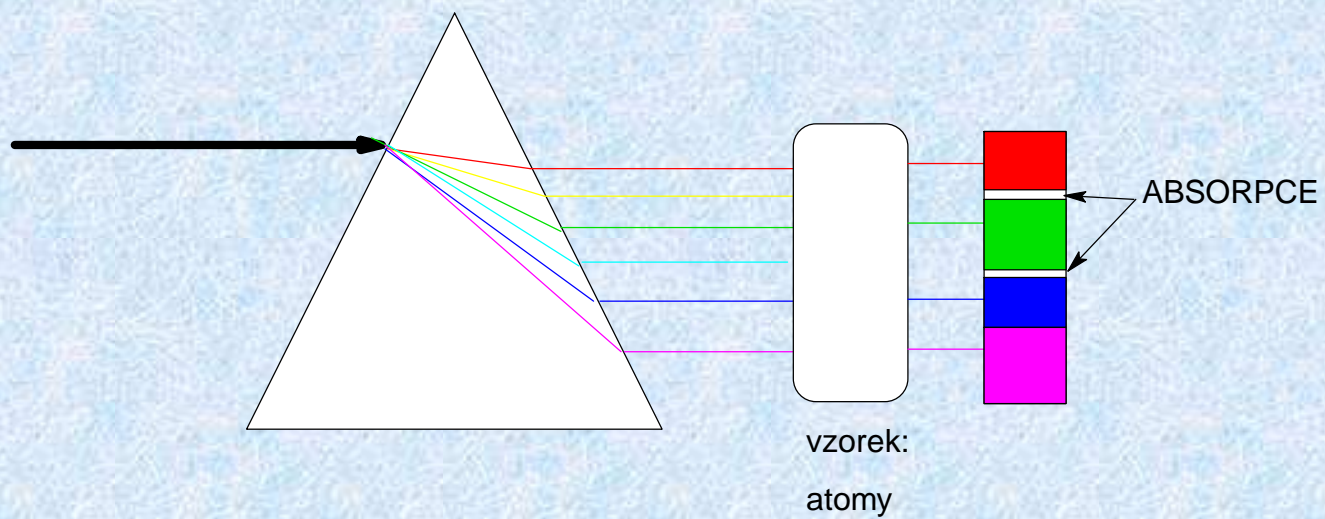
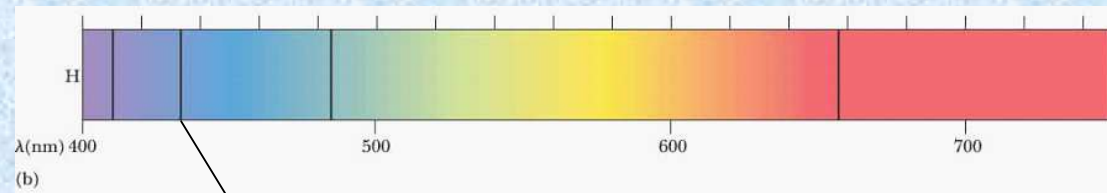
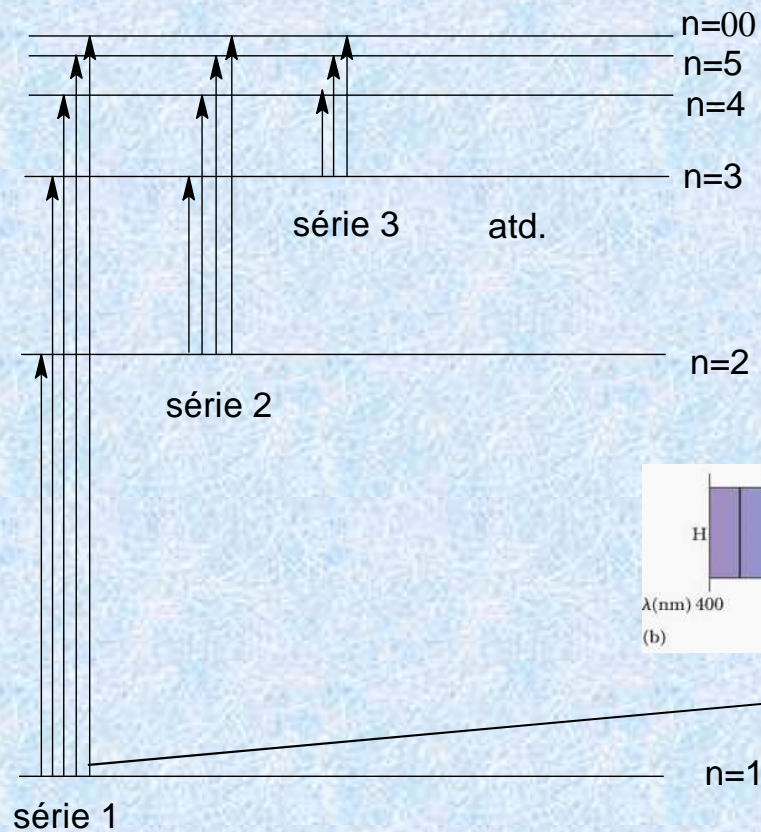


Schéma experimentu a výsledku

OPĚT SPEKTRÁLNÍ SÉRIE

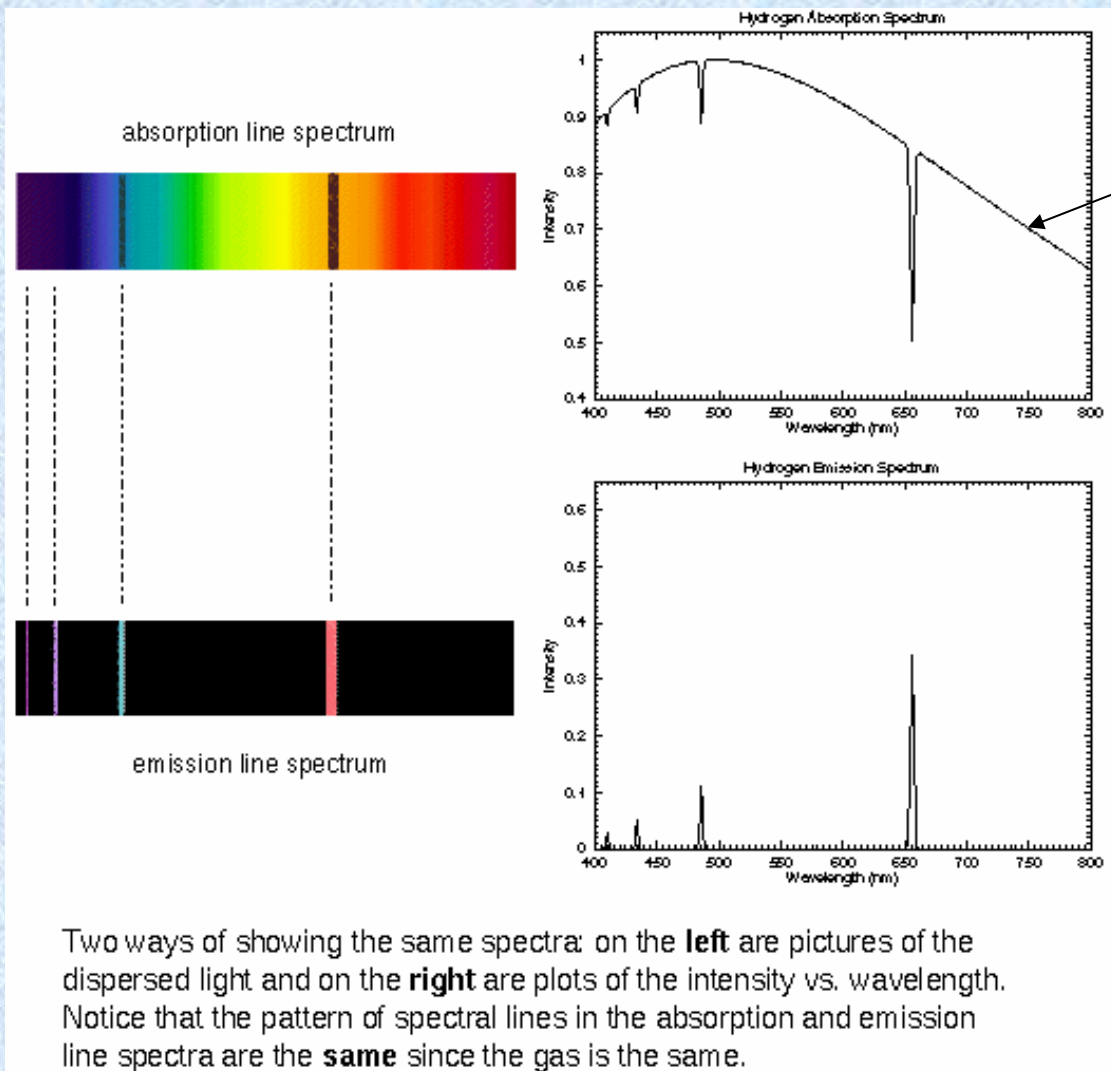
Tentokrát je rozlišujeme podle přeskoků z daného n (hl. kv. čísla) na všechny možné stavy vyšší



Hrana série

- odpovídá fotonu o energii potřebné právě na odtržení elektronu na periferii atomu

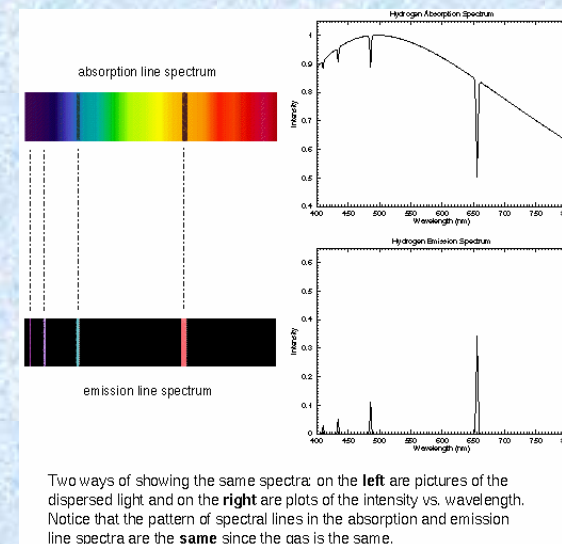
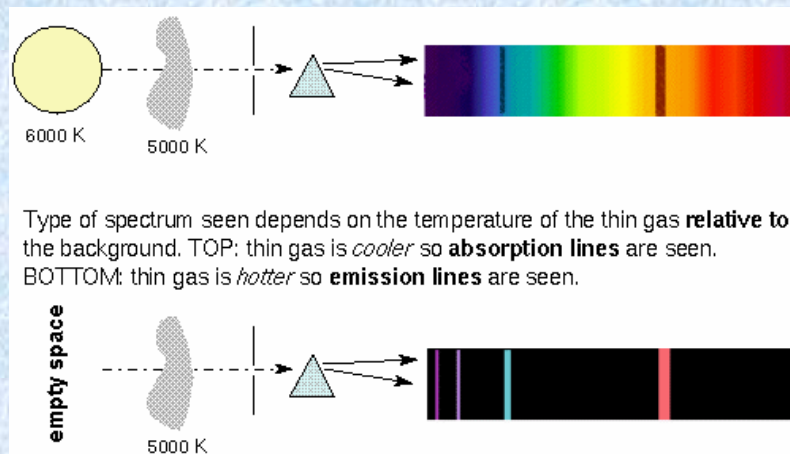
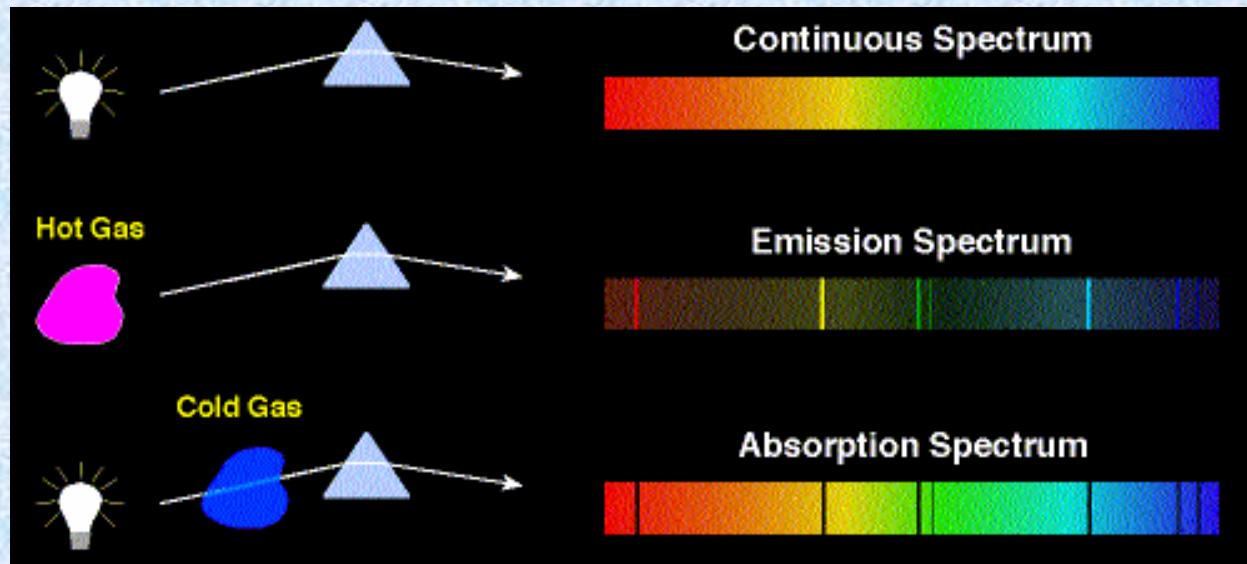
ABSORPČNÍ ATOMOVÁ SPEKTRA



Absorpční kontinuum – elektron může absorbovat i více energie než je třeba na odtržení, přebytek se projeví jako kinetická energie, ta není kvantována a nastává jako spojitá absorpce, která se projeví jako „pozadí“ linií

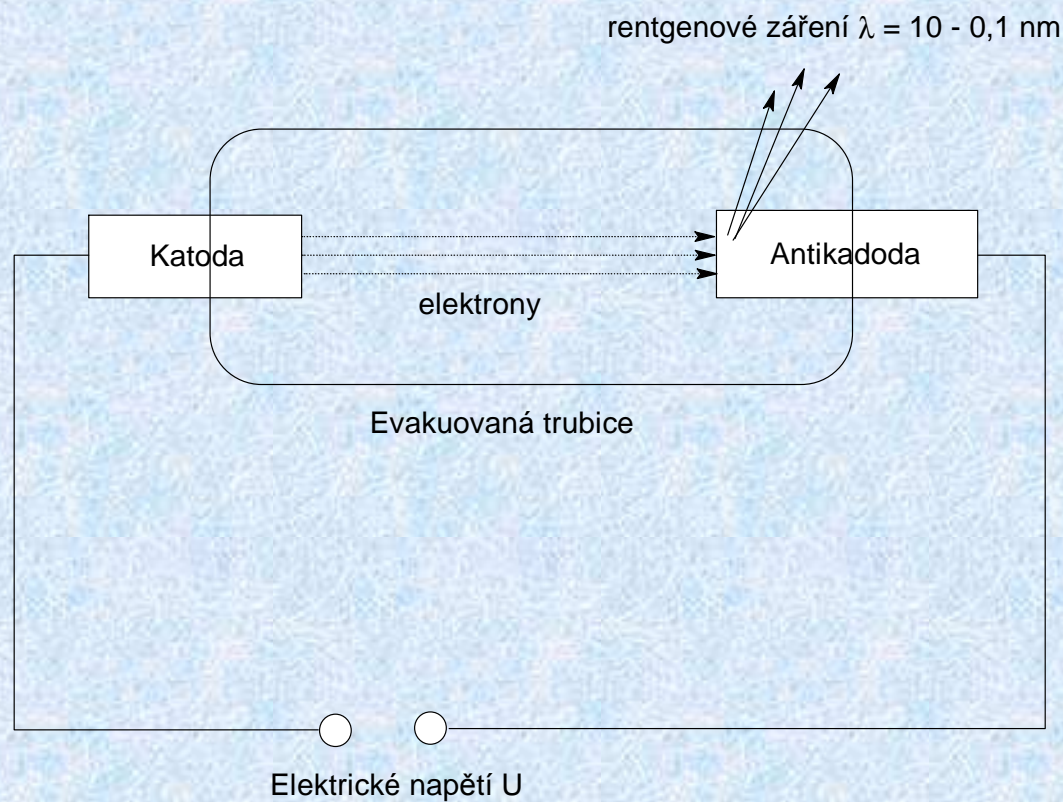
Two ways of showing the same spectra: on the **left** are pictures of the dispersed light and on the **right** are plots of the intensity vs. wavelength. Notice that the pattern of spectral lines in the absorption and emission line spectra are the **same** since the gas is the same.

ABSORPČNÍ ATOMOVÁ SPEKTRA



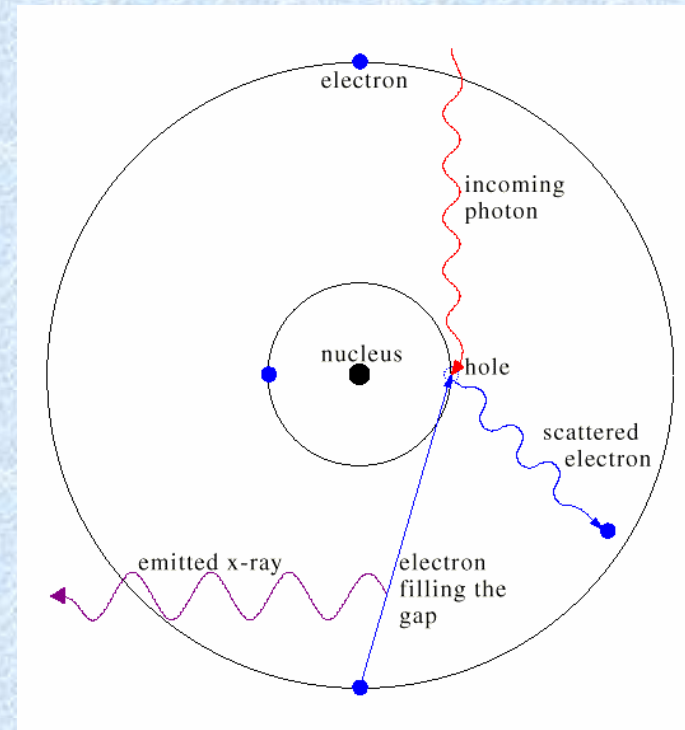
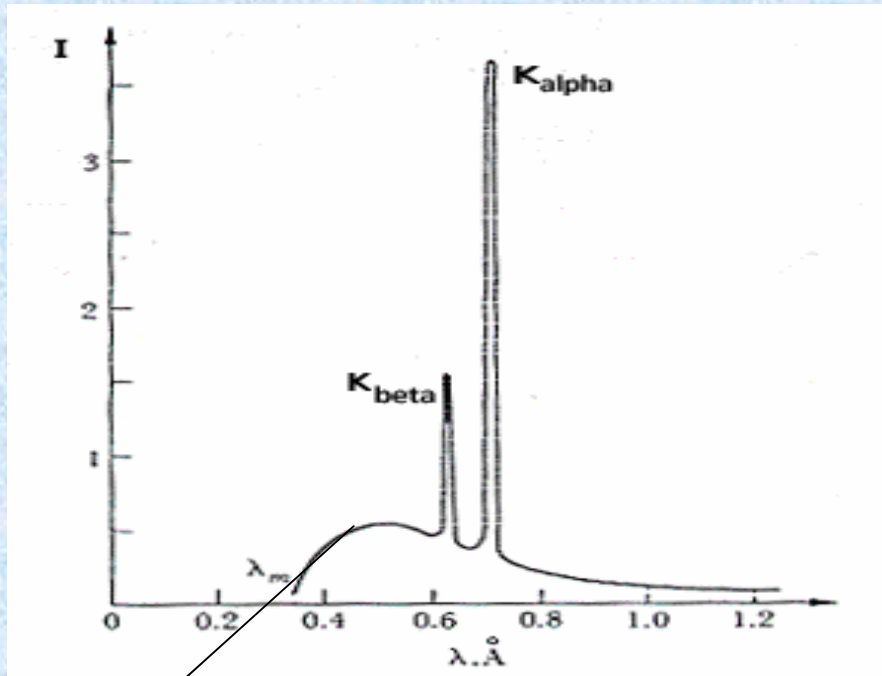
RENTGENOVÁ SPEKTRA

OPĚT ATOMOVÁ SPEKTRA – vznikají analýzou rentgenového záření rentgenové lampy, která má antikatodu zhotovenou z kovu, který zkoumáme



Antikadoda - ze zkoumaného kovu

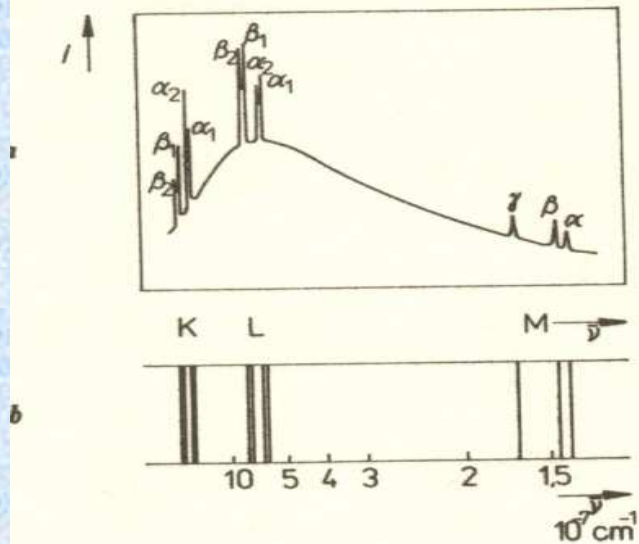
RENTGENOVÁ SPEKTRA



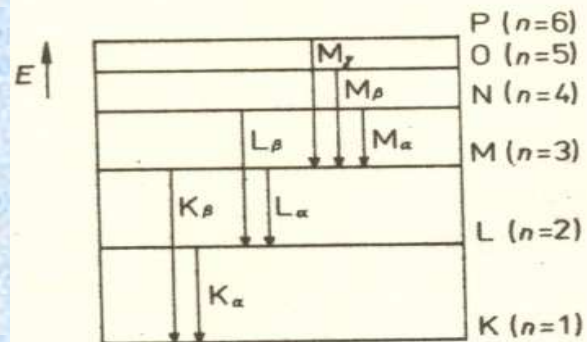
Spojité rentgenové záření – přeměna kinetické energie elektronů z katody při prudkém zabrzdění na antikatodě

Charakteristické (čárové) spektrum – elektrony z katody vyrazí z antikatody elektrony z vnitřní energetické sféry. Do uvolněného místa přeskakují elektrony z vyšších hladin a **emitují přitom rentgenové záření**

RENTGENOVÉ SPEKTRUM WOLFRAMU



4.17 Rentgenové spektrum wolframu. *a* — schematické znázornění rentgenového charakteristického spektra; *b* — emisní spektrum. K, L, M jsou série, α , β , γ jsou čáry příslušných sérií a bývají složeny z linií ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$)

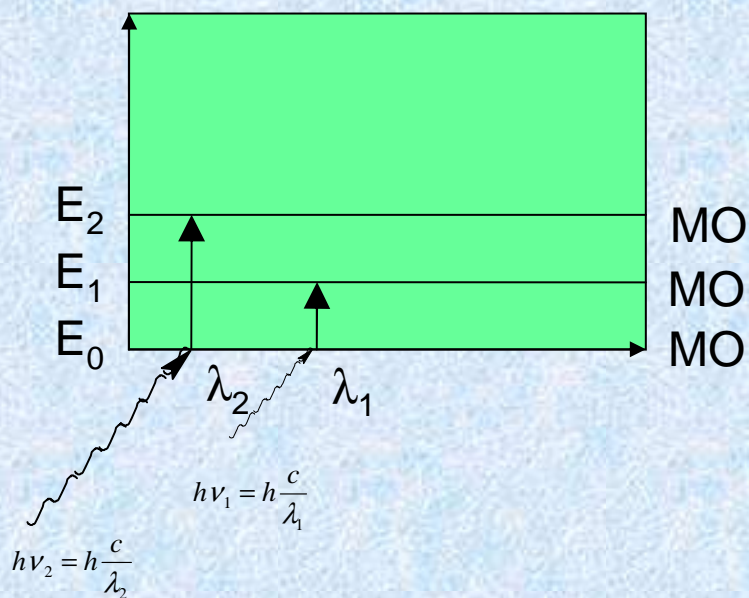


4.18 Schéma elektronových přechodů v rentgenovém spektru wolframu

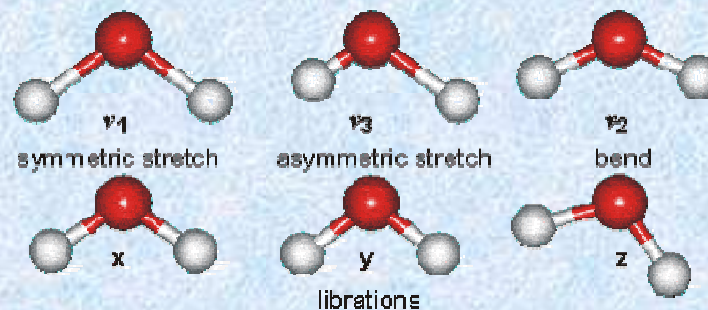
MOLEKULOVÁ SPEKTRA

Jak se mohou měnit stavy u molekul?

- 1) Mohou se měnit **elektronové stavy** – přeskoky elektronů v molekulových orbitalech
- 2) Mohou se pohybovat atomová jádra v rámci jedné molekuly – mění se **rotační a vibrační stavy**



- a) rotace (pohyb celé molekuly okolo osy)
- b) vibrace (změny délek a úhlů vazeb)



<http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html>

MOLEKULOVÁ SPEKTRA

Celková energie molekuly (nacházející se v určitém stavu)

$$E = E_e + E_v + E_R$$

E – celková energie molekuly

E_e – energie elektronů (kvantována)

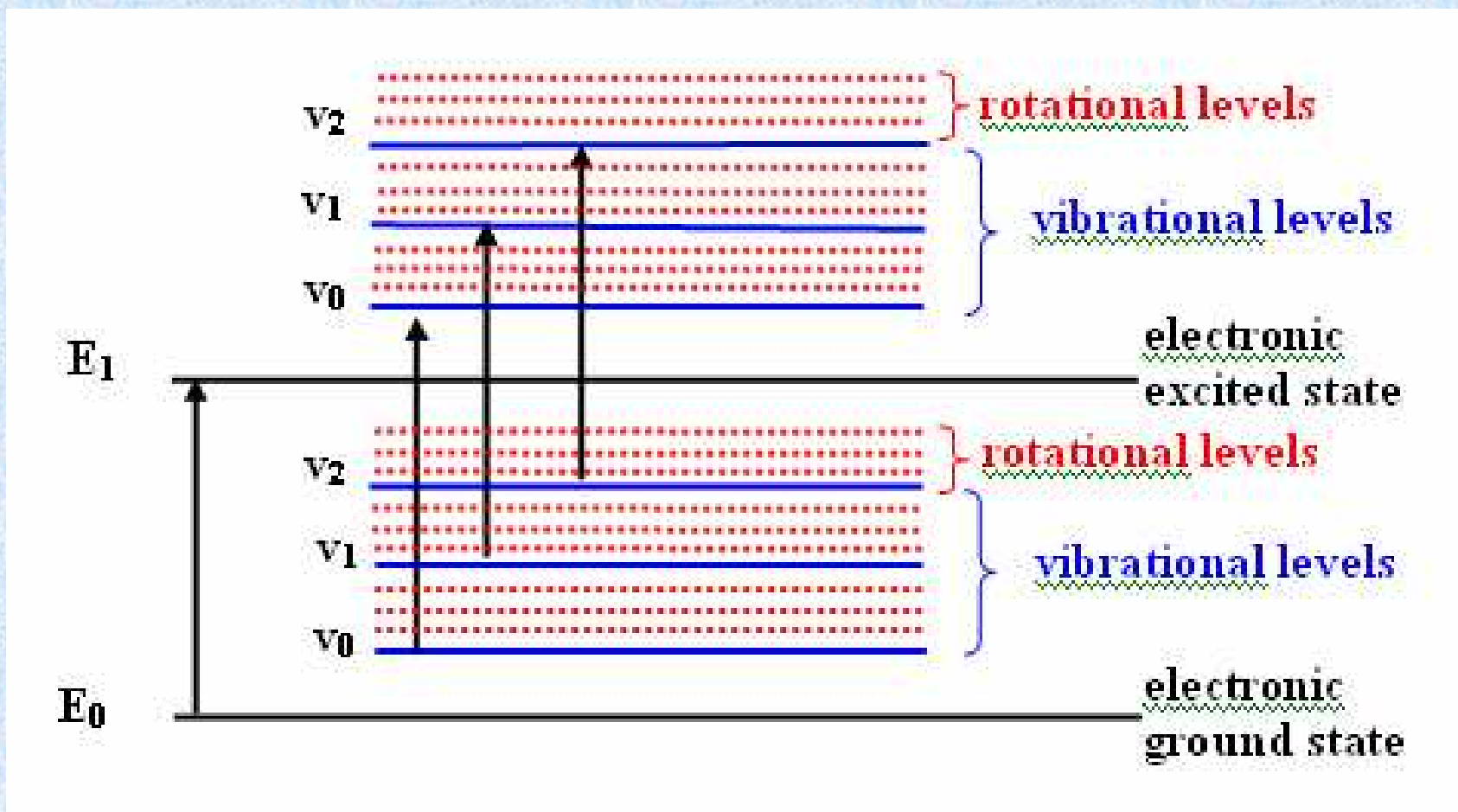
E_v – energie vibrační (kvantována)

E_R – energie rotační (kvantována)

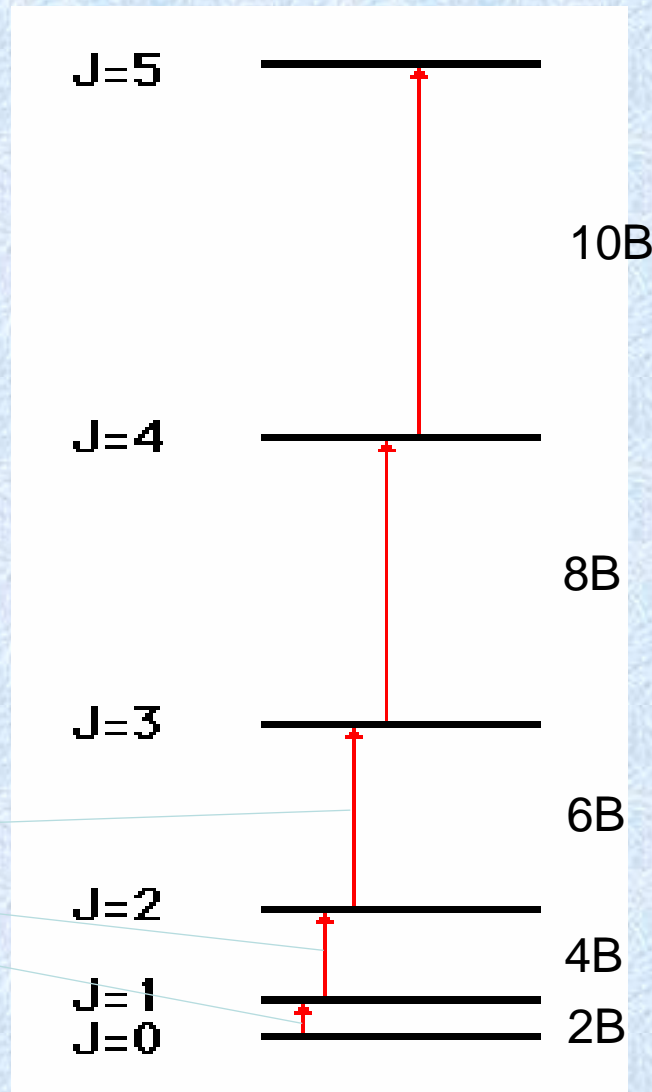
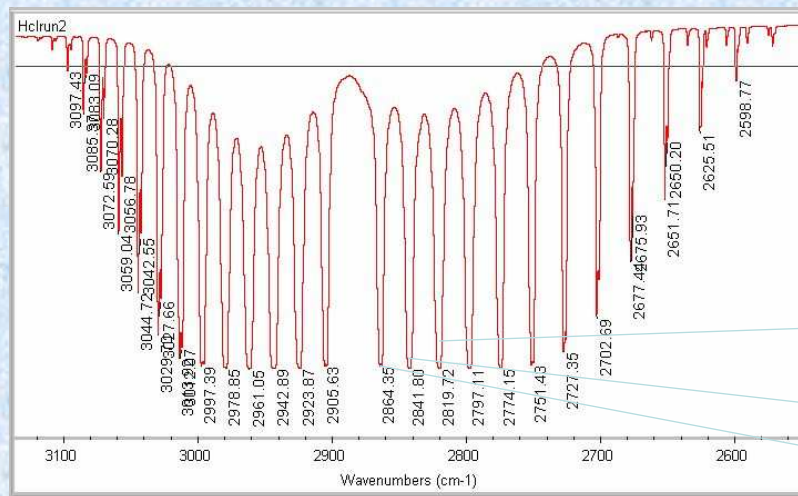
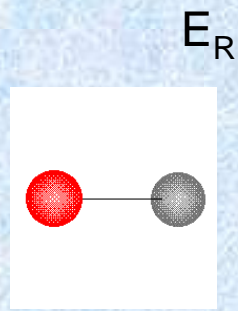
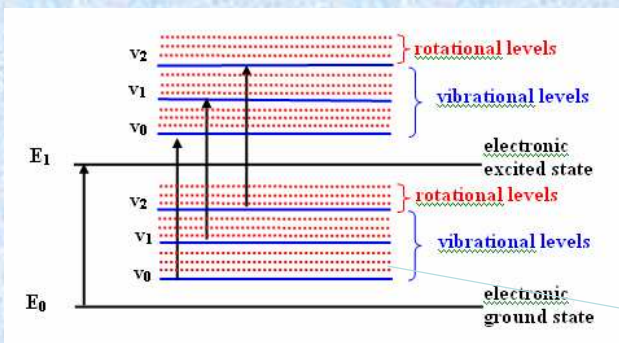
$$E_R < E_v < E_e$$

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_R$$

MOLEKULOVÁ SPEKTRA

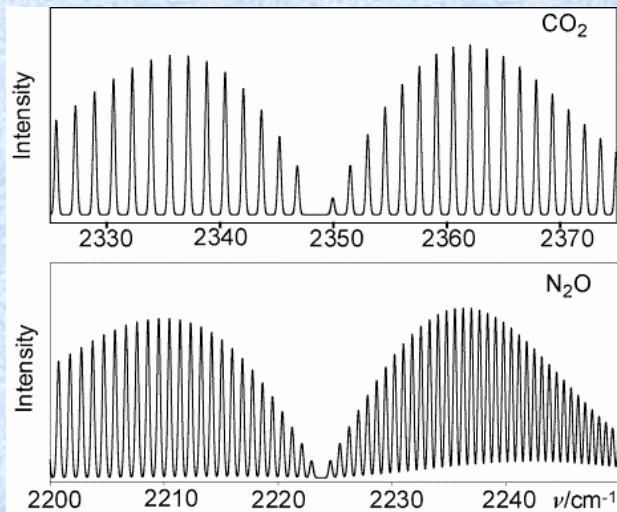


ROTAČNÍ SPEKTRA

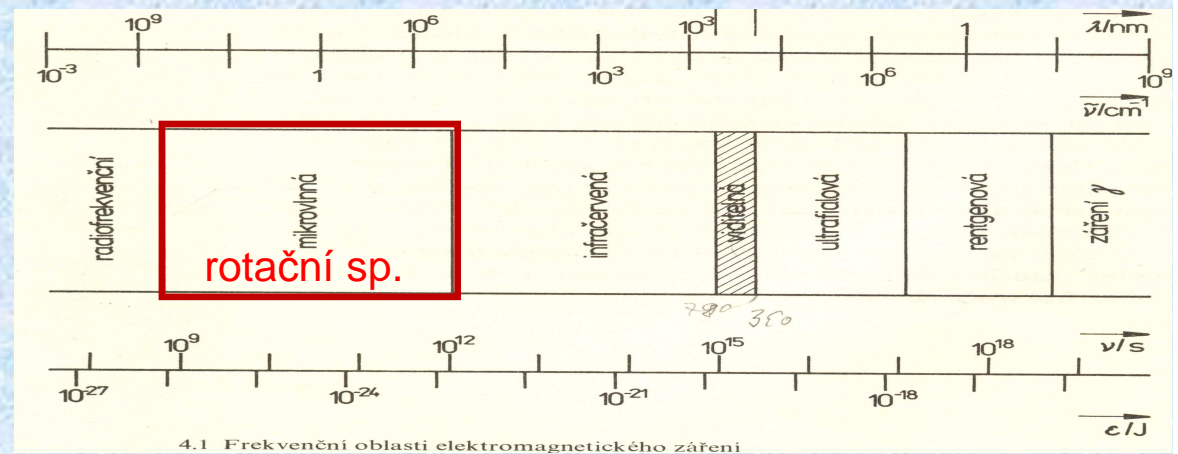


ROTAČNÍ SPEKTRA

- Obsahují čáry odpovídající pouze přechodům mezi sousedními rotačními stavy (je patrné z výběrových pravidel)
- Poskytují pouze molekuly s permanentním dipólem (HCl, HBr, HNO₃, nikoliv N₂, H₂)
- k excitaci dochází v mikrovlnné oblasti (nízké energie a vysoké vlnové délky záření)
- nejjednodušší z molekulových spekter

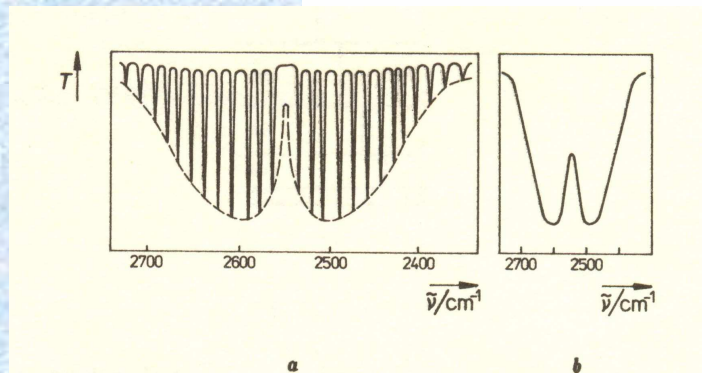
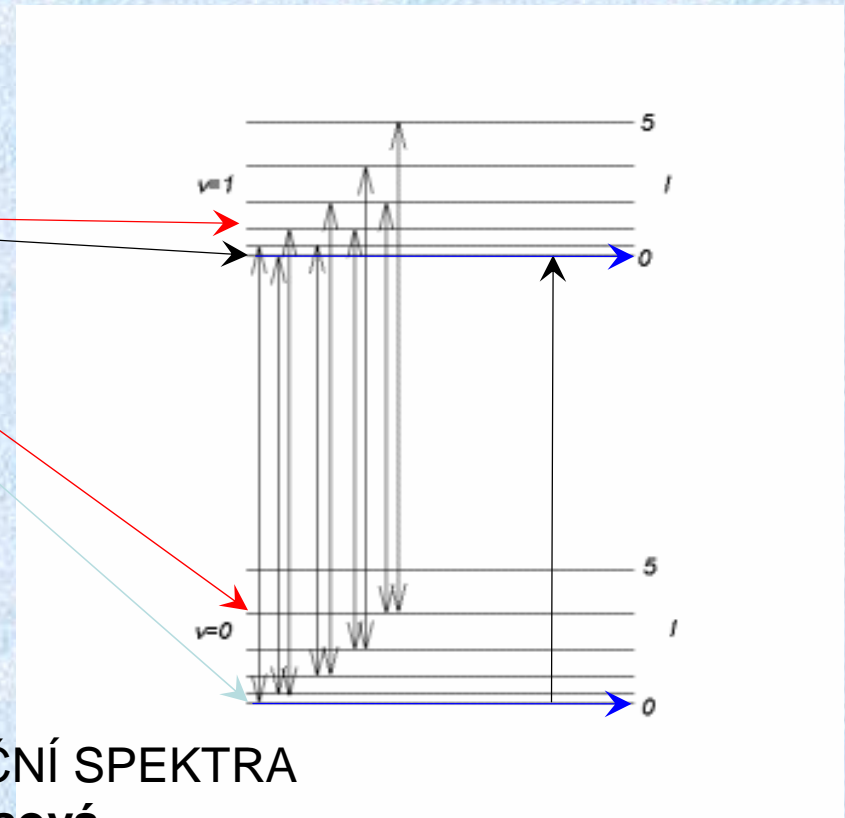
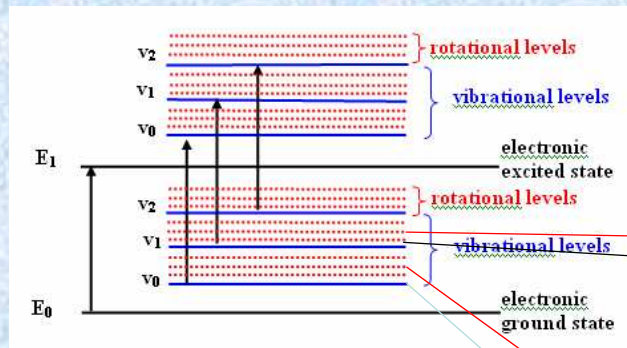


Linie jsou od sebe vzdáleny o konstantní rozdíl



VIBRAČNÍ SPEKTRA

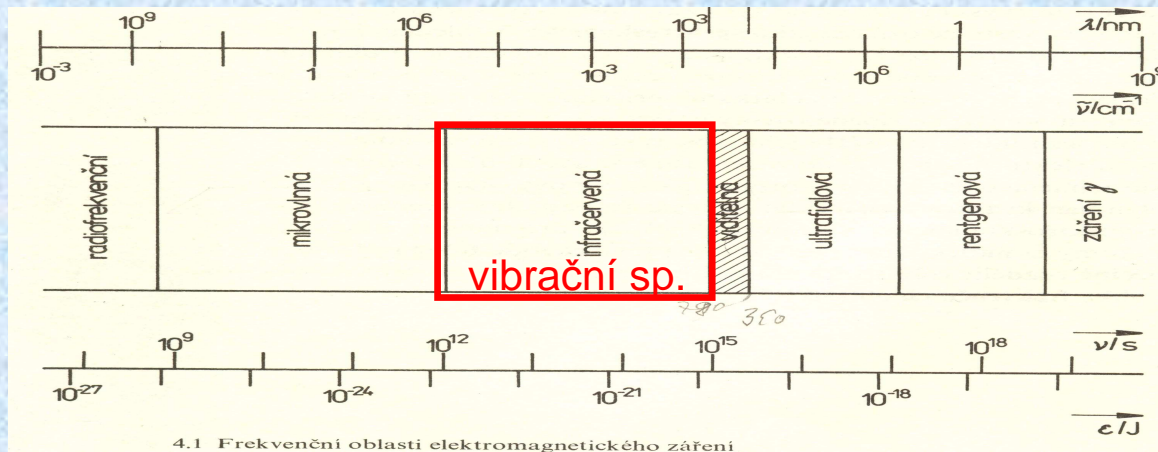
- Zdánlivě **jednodušší**, ve skutečnosti **složitější** (existuje značné množství vibrací)
- **jednodušší?** – opět možné jen přechody mezi sousedními stavy
- **složitější?** – při změnách vibračních stavů dochází také ke změnám stavů rotačních



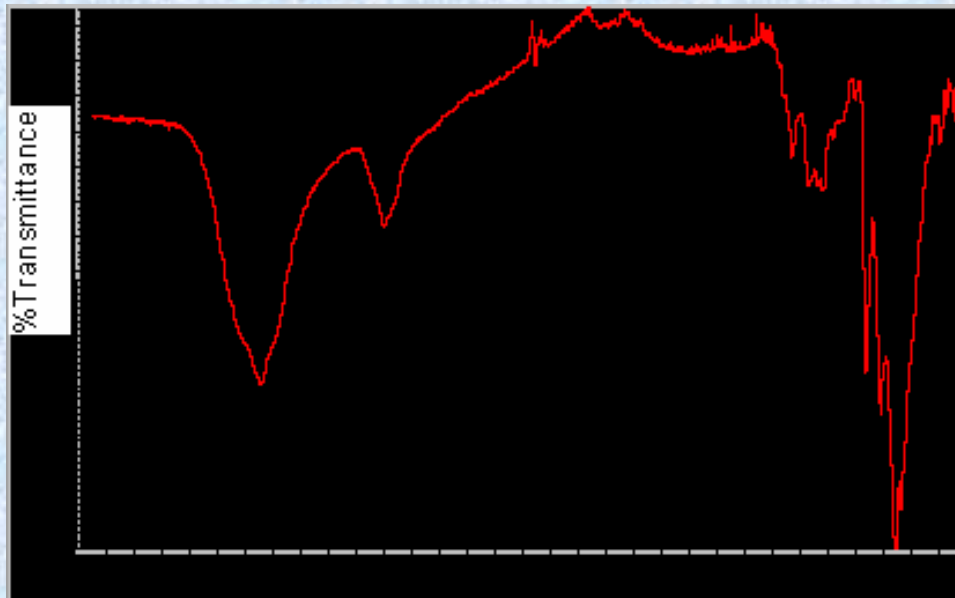
4.24 Rotačně vibrační spektrum plynného HBr. *a* — jemná rotační struktura; *b* — rotačně vibrační pás

VIBRAČNÍ SPEKTRA
jsou **pásová**

VIBRAČNÍ SPEKTRA

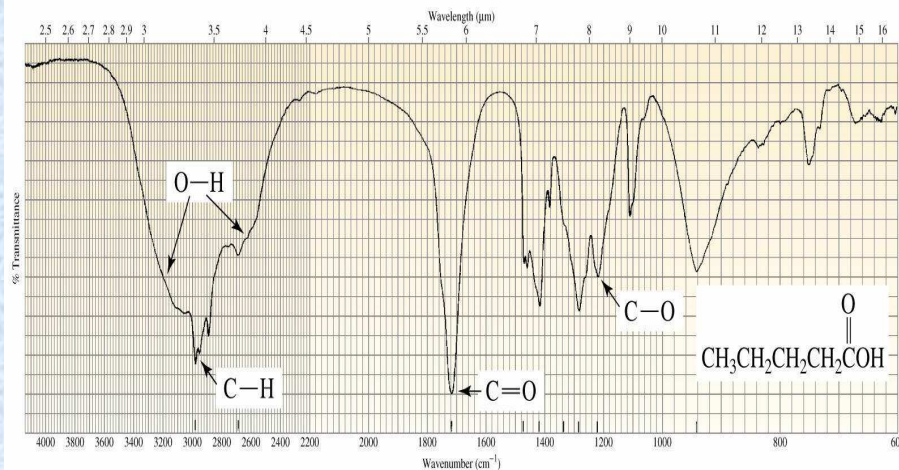


Infračervená IČ;
Infrared IR
spektra



K ČEMU NÁM TO JE?

- Identifikace energetických stavů molekuly
- Identifikace charakteristických skupin (-OH; -C=O apod. – viz. tabulka)



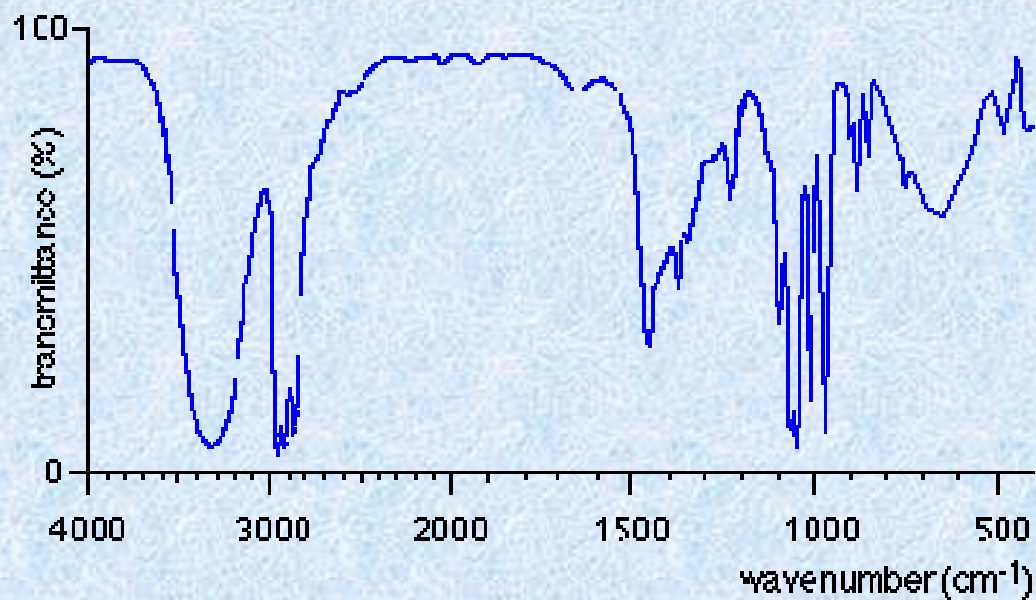
Charakteristické frekvence ν a vlnočty $\tilde{\nu}$ některých skupin v infračervené oblasti

Skupina	$\frac{\nu}{10^{13} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}}$
O—H	10,49 – 11,09	3 500 – 3 700
O—H...H (H můstek)	9,59 – 10,19	3 200 – 3 400
S—H	7,67	2 560
N—H	9,89 – 10,49	3 300 – 3 500
C—H	8,69 – 8,99	2 900 – 3 000
C—C	2,40 – 3,60	800 – 1 200
C=C	4,92 – 5,10	1 640 – 1 700
C≡C	6,60 – 6,78	2 200 – 2 260
C—O	3,58	1 190
C=O	5,16 – 5,28	1 720 – 1 760
C=N	6,74	2 250
N=N	6,85	2 283
C—F	3,00 – 4,20	1 000 – 1 400
C—Cl	1,80 – 2,40	600 – 800
C—Br	1,50 – 1,80	500 – 600

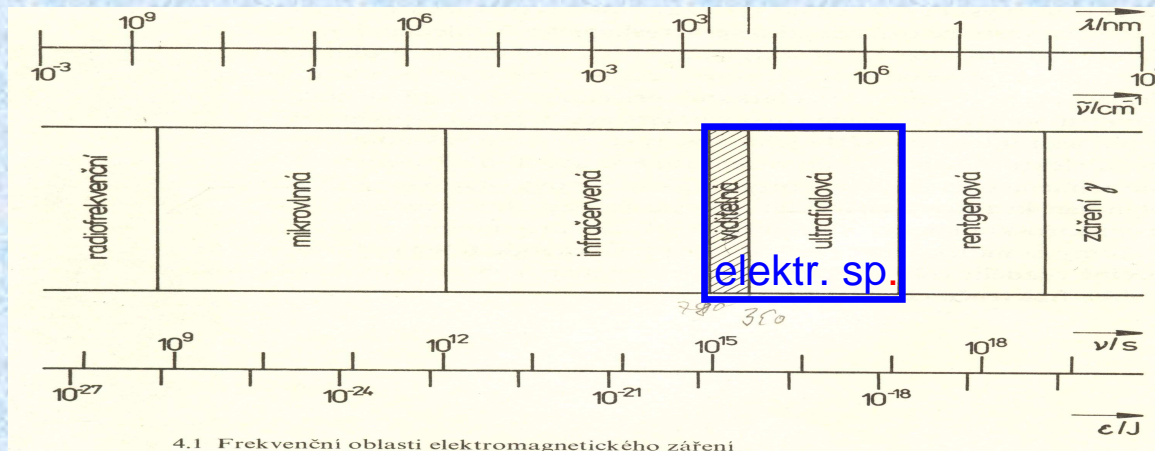
K ČEMU NÁM TO JE?

- **Identifikace látek** – určitá část spektra je pro danou látku charakteristická (fingerprint – otisk prstu)
- **kvantitativní stanovení** látek pomocí Lambert-Beerova zákona

infra-red spectrum of propan-1-ol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



ELEKTRONOVÁ SPEKTRA



UV-VIS
(Ultra-violet, visible)
spektra

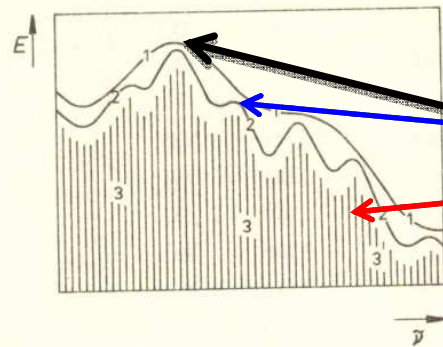
- Dochází k **přechodům mezi elektronovými stavy**, tedy k přeskokům elektronů (obvykle mezi vazebnými a nevazebnými molekulovými orbitaly(MO) a antivazebnými MO (např. $\sigma^b \rightarrow \sigma^*$; $\pi^b \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \pi^*$)

V podstatě **nejsložitější** a zároveň nejjednodušší

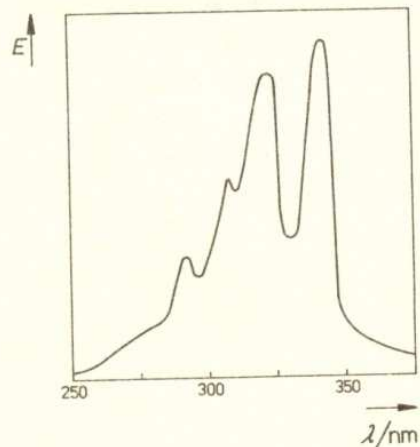
- **Nejsložitější** – zahrnují přechody mezi rotačními, vibračními a elektronovými stavy
- **Nejjednodušší** – jednoduchá spektra s pár pásy
- Souvisí s **barevností** látek

NEJSLOŽITĚJŠÍ? NEJJEDNODUŠŠÍ?

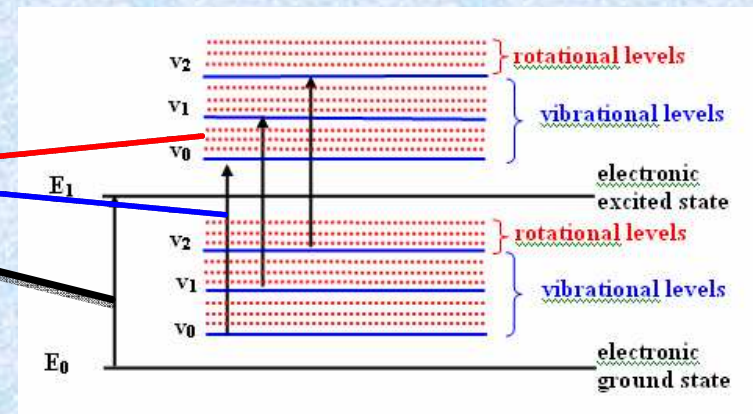
Nejsložitější – zahrnují přechody mezi rotačními, vibračními a elektronovými stavy



4.27 Schematické znázornění jemné struktury elektronového spektra.
1 — elektronový pás; 2 — vibrační pásy;
3 — rotační čáry



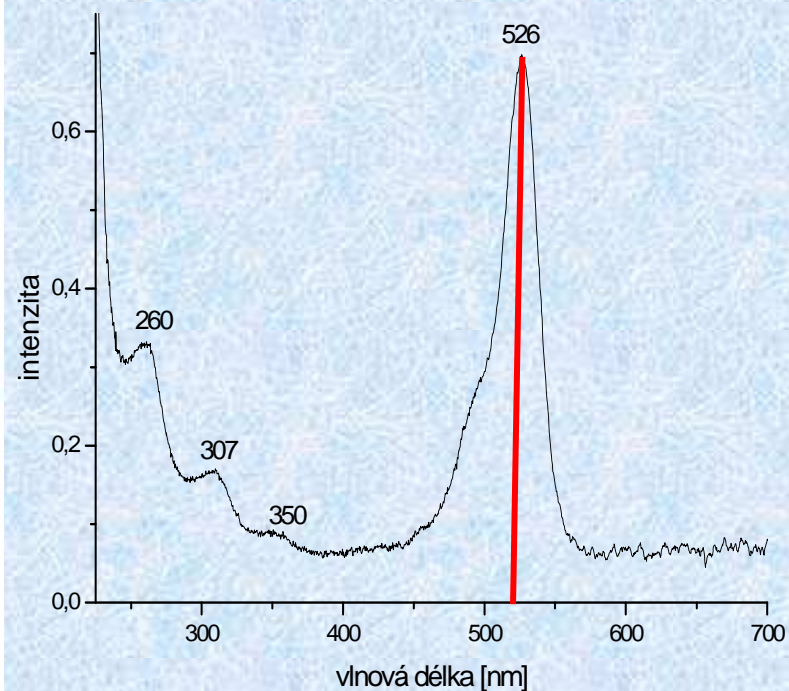
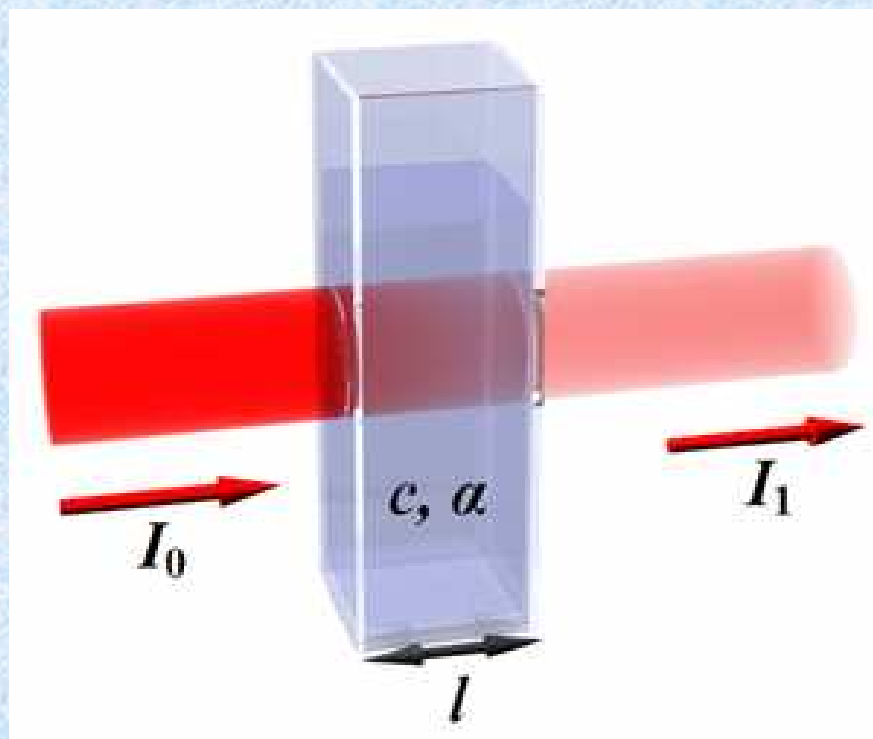
4.28 Elektronové absorpční spektrum molekuly $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CH}_3$



Spektrofotometr s nízkým rozlišením

K ČEMU NÁM JSOU?

- Identifikace energetických stavů molekuly
- barevnost
- Identifikace látek – určitá část spektra je pro danou látku do určité míry charakteristická (ale není to zcela jako u vibračních spekter)
- **kvantitativní stanovení látek pomocí Lambert-Beerova zákona**



Barevnost látek:

bezbarvé látky

- neabsorbují záření ve viditelné oblasti

barevné látky

- absorbují část viditelného záření
- barva pozorovaná okem je barvou **doplňkovou** k barvě pohlceného záření
- barva doplňková je zbytek neabsorbovaného záření

Absorbované záření a doplňková barva:

Absorbované záření
[nm]

Barva absorbovaného
záření

Barva doplňková (barva
roztoku)

400 – 435

435 – 480

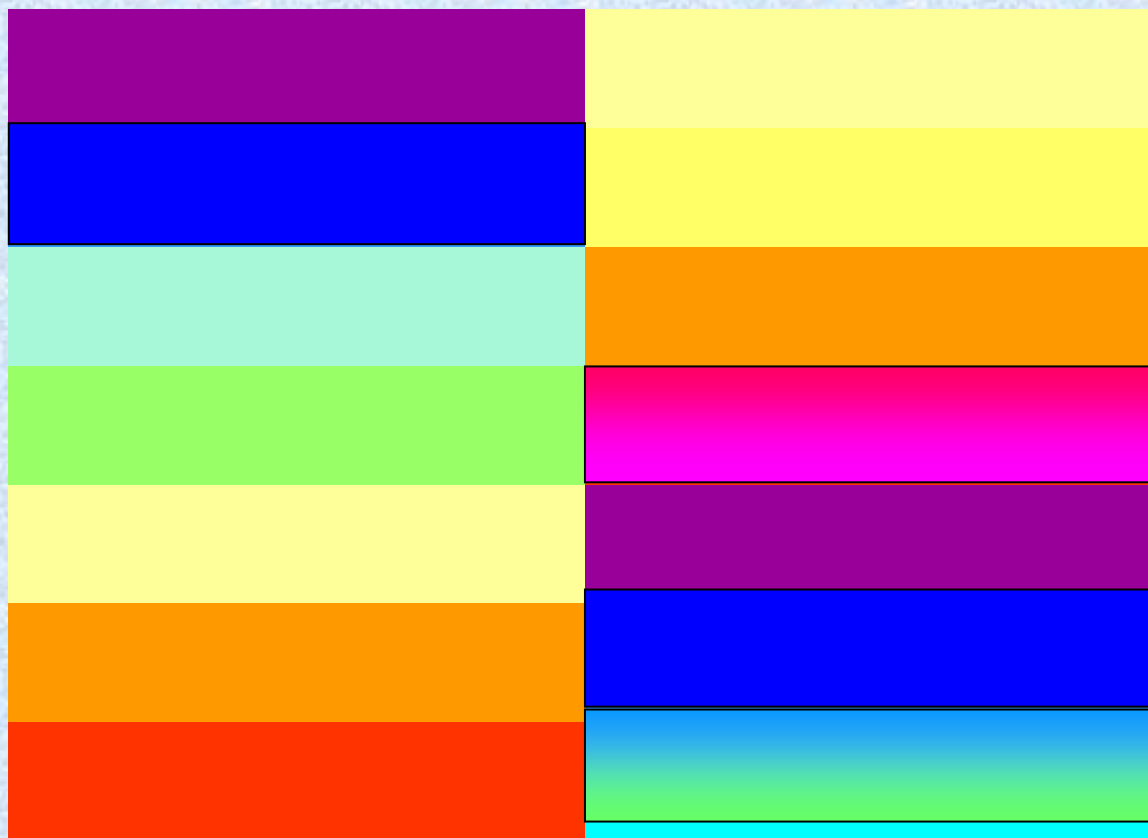
480 – 500

500 – 560

560 – 580

580 – 595

595 - 760

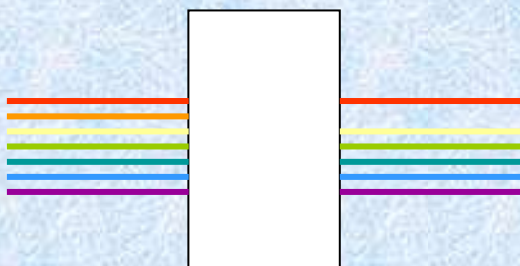




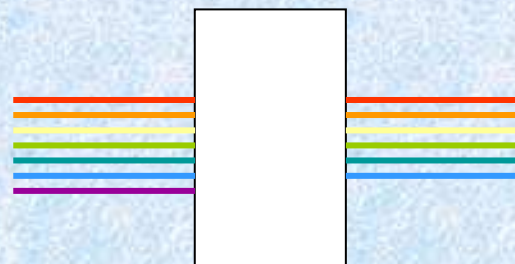
Pokus se vyřešit následující úkol:

Na následujících obrázcích jsou v kyvetě zašifrované barevné roztoky látek. Vaším úkolem je odhadnout barvu roztoku a absorpční maximum této látky.

a)



b)

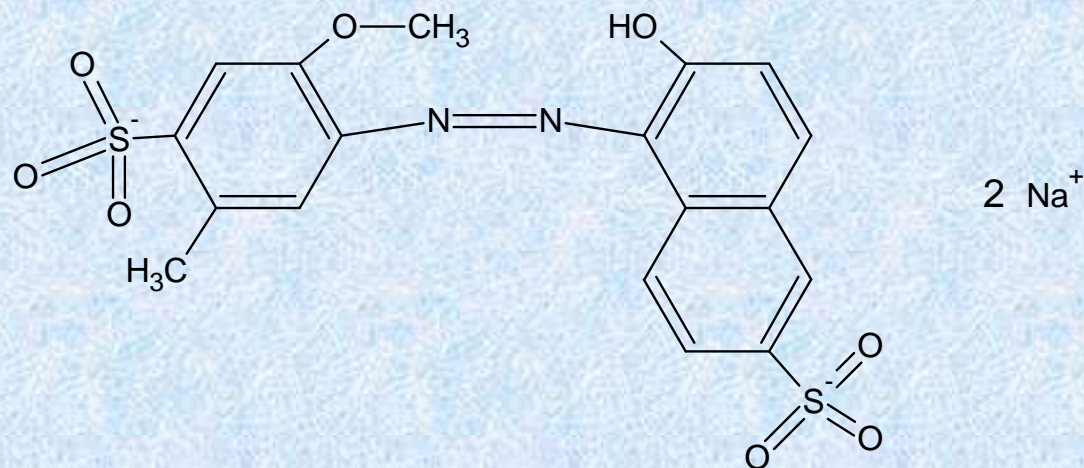


Chromofory:

- charakteristická funkční seskupení zodpovědná za barevnost sloučeniny – často se jedná o konjugovaný systém násobných vazeb



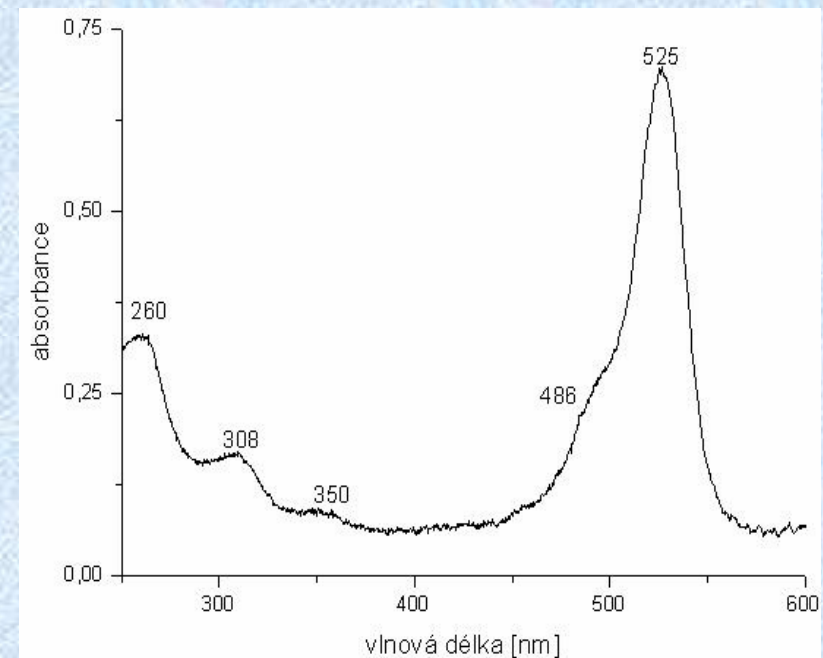
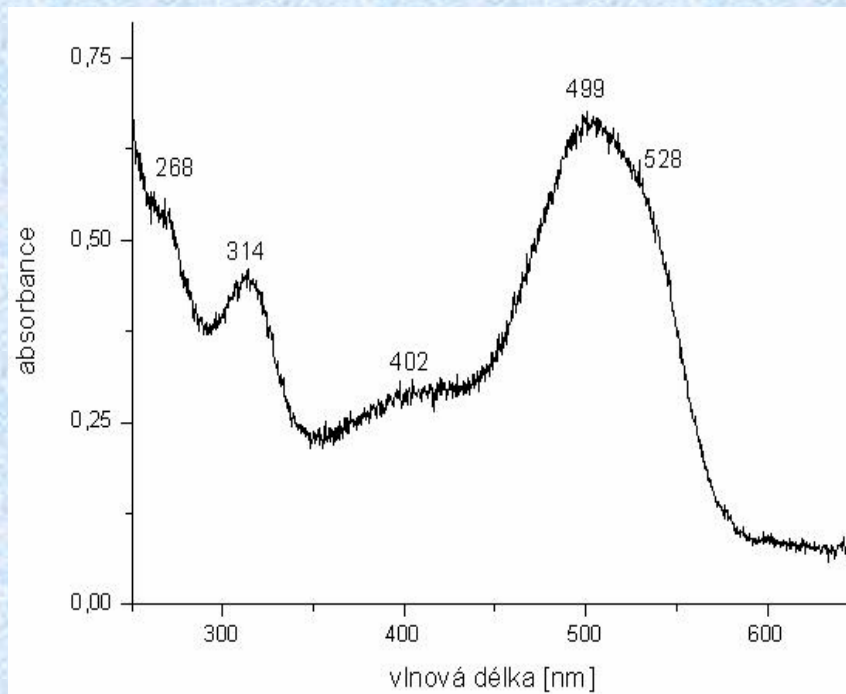
Na následujícím obrázku je vzorec červeného potravinářského barviva. Pokuste se určit, která funkční skupina bude zodpovědná za barevnost sloučeniny.



Charakteristika látek pomocí absorpčního spektra:

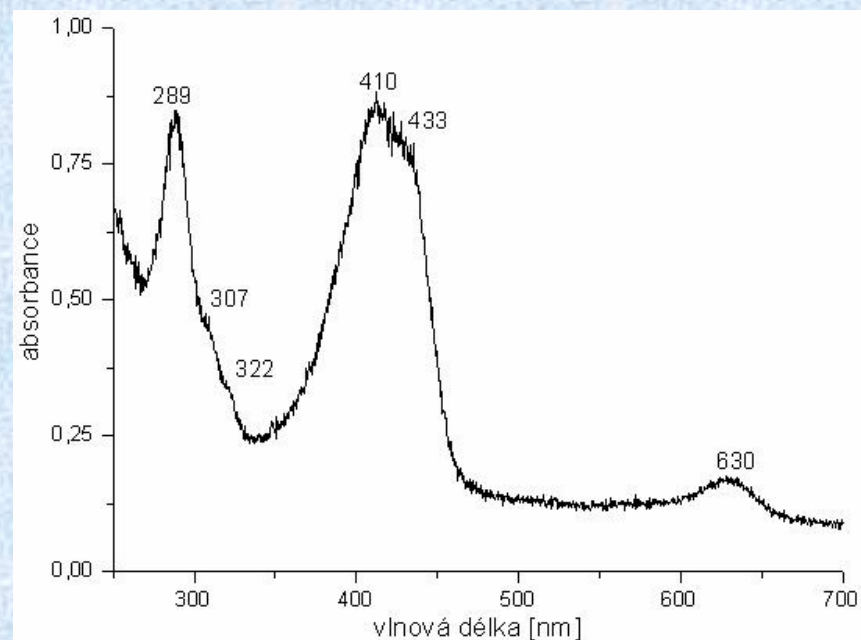
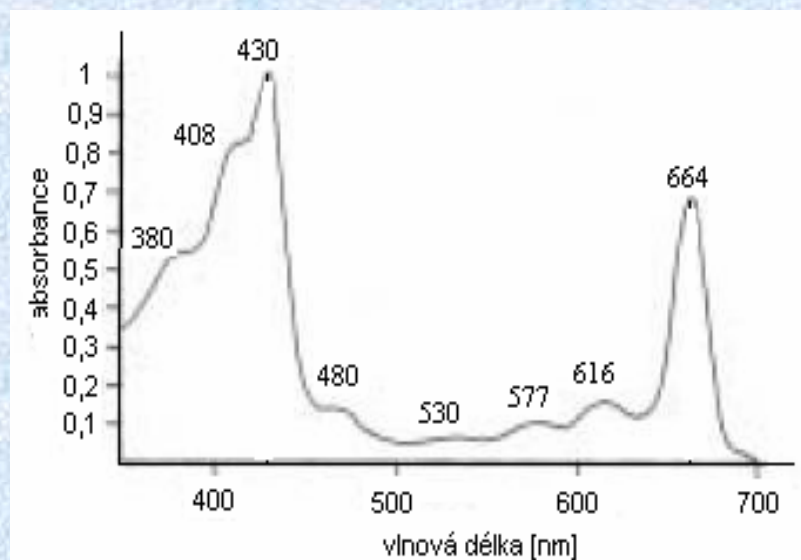


Každá látka má své charakteristické absorpční spektrum, které může mít jedno i více absorpčních maxim. Barevnost látky posujeme dle její absorpce ve viditelné oblasti. Na následujících obrázcích jsou uvedeny spektra dvou stejně barevných potravinářských barviv. Odhadněte jejich barvu a porovnejte jejich spektra.



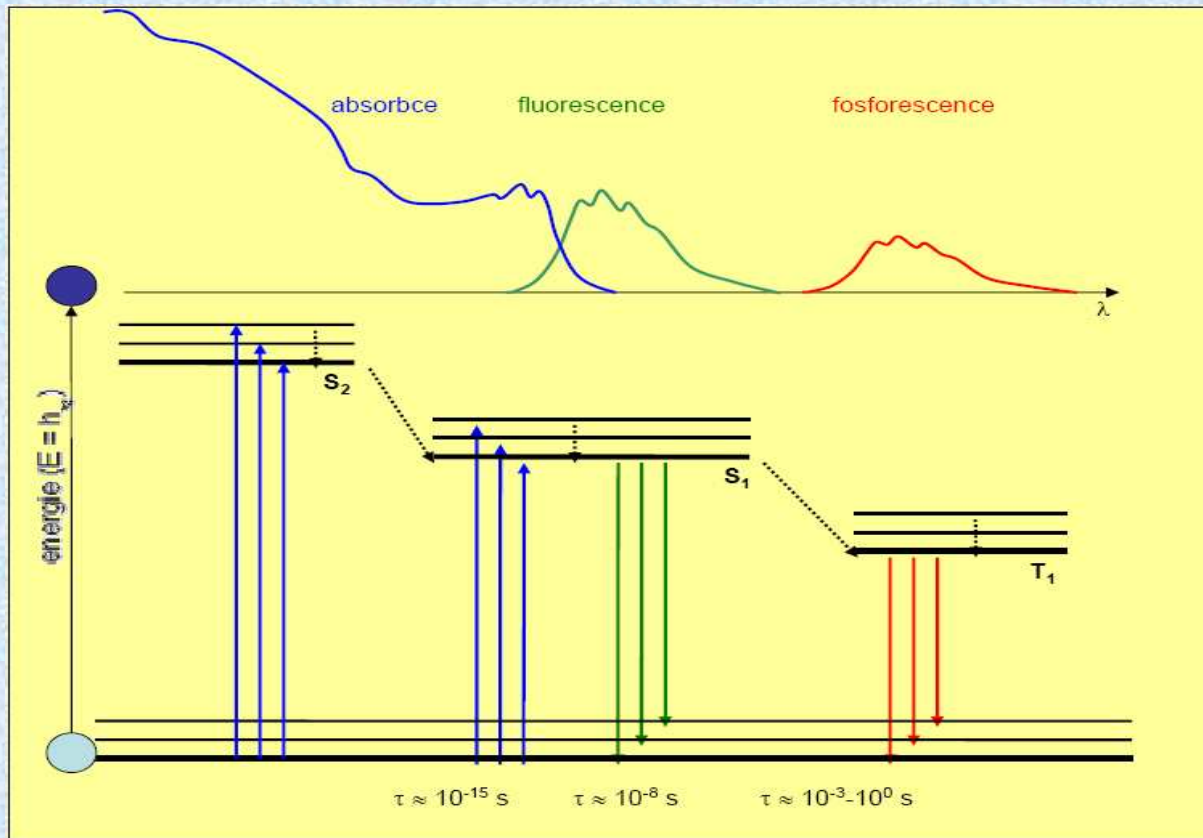


Následující obrázky zobrazují dvě spektra roztoků, jejichž výsledná barva je stejná. Zkuste tuto barvu odhalit. První spektrum charakterizuje jednu látku zodpovědnou za dané zbarvení. V druhém případě se jedná o směs dvou různých barviv. Z pomoci tohoto spektra zjistěte, jaké barvy byly smíchaný.

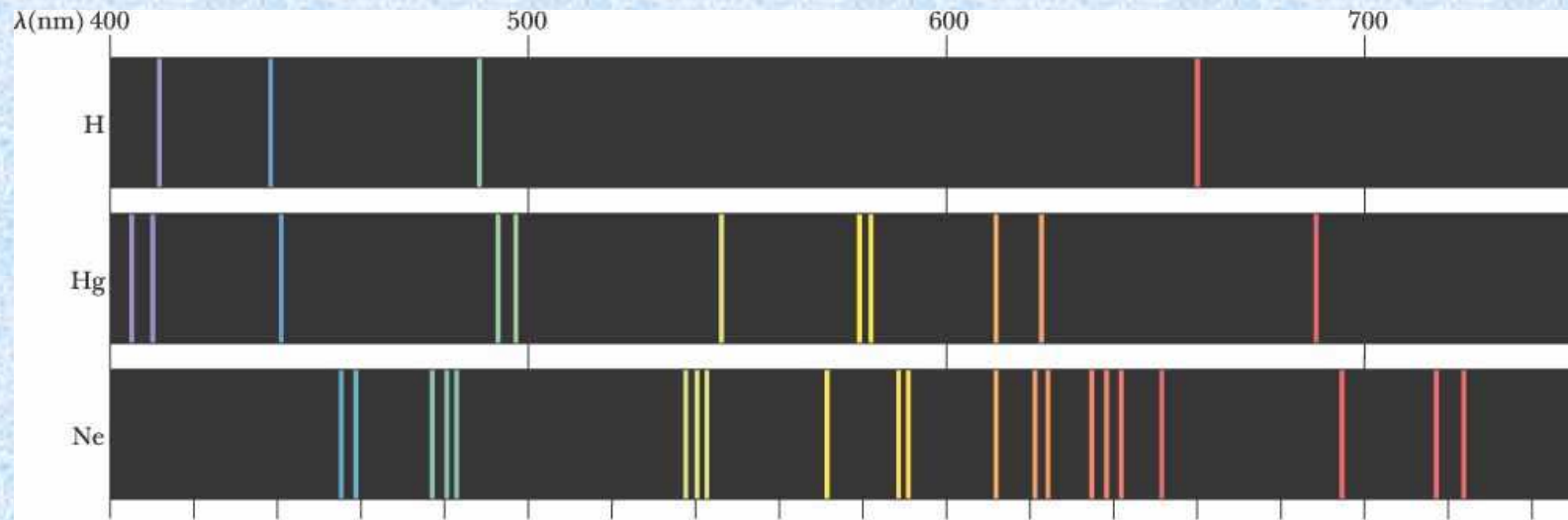


LUMINISCENČNÍ SPEKTRA

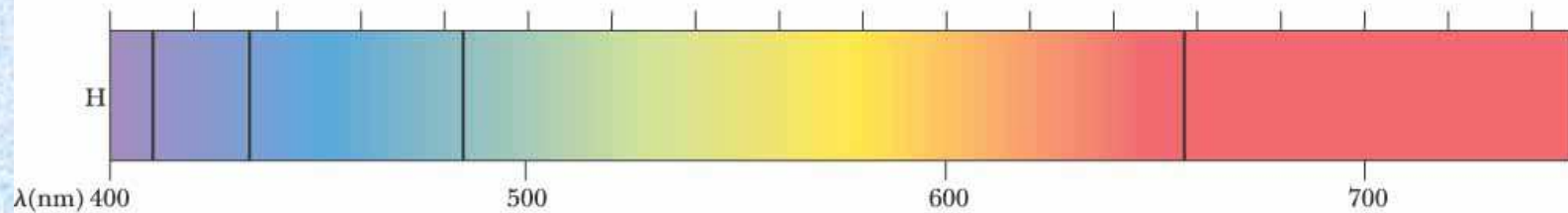
Jak se molekuly z excitovaného stavu dostanou do stavu základního?



- Deexcitace vyzařováním světla - **emise**
- U molekul navíc - nezářivé přechody – snížení energie
 - fluorescence $\Delta t = 10^{-5} - 10^{-10}$
 - fosforescence $\Delta t = 10^{-2}$ – několik dní



(a)



(b)

ABSORPČNÍ ATOMOVÁ SPEKTRA

