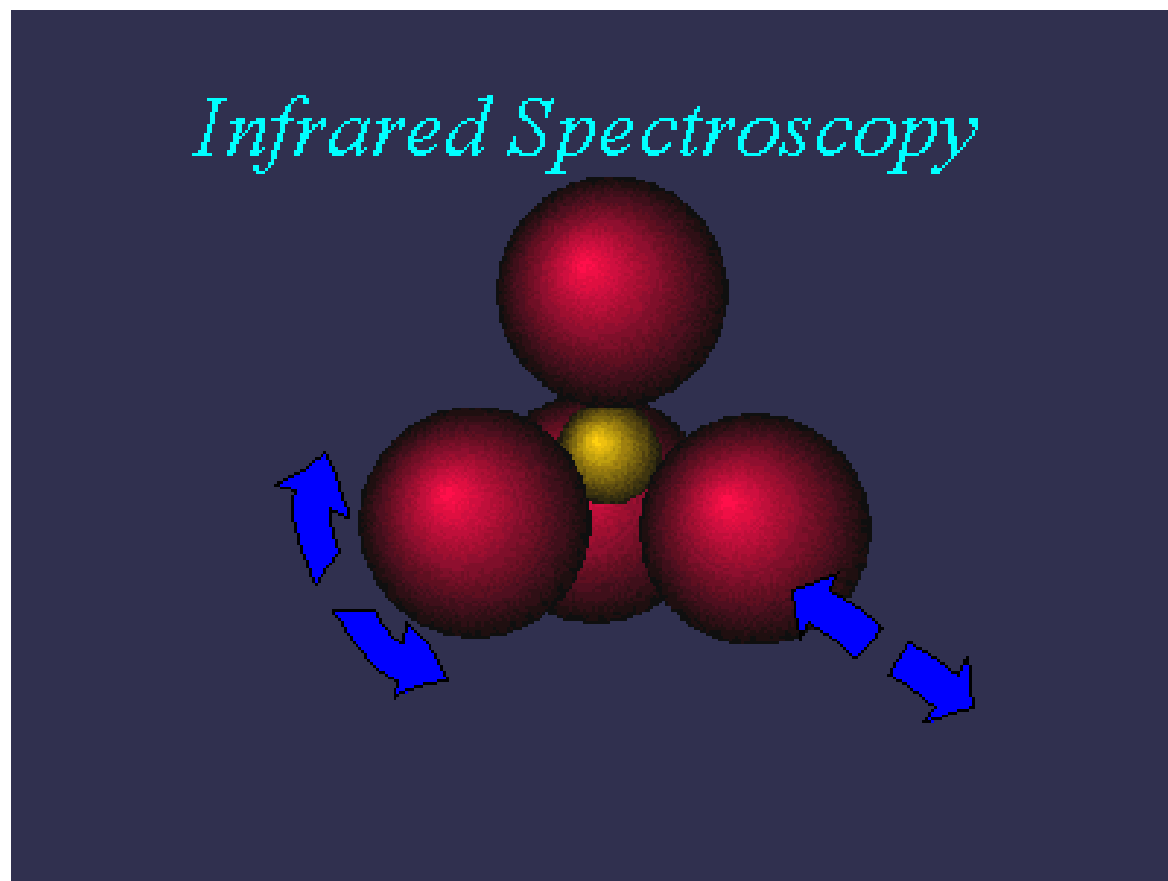


Infračervená spektroskopie



Infračervená spektroskopie

- s analyzovaným vzorkem interaguje *infračervená část elektromagnetického záření* – výsledkem měření je spektrum
- *identifikace* a *strukturní charakterizace* organických sloučenin a také stanovení anorganických látek
- IR záření - elektromagnetické záření

$$\lambda = 0,78 - 1000 \mu m$$

$$\nu = 4 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

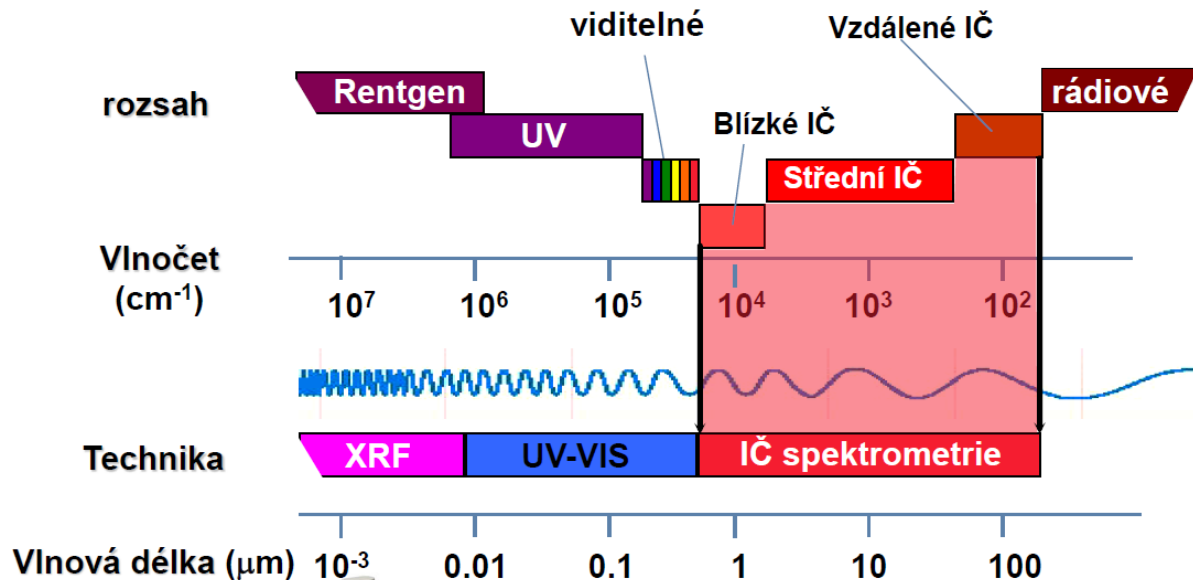
$$\sigma = 12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = 1,66 - 4,14 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

Rozdělení IR oblasti

□ Celá infračervená oblast bývá rozdělena

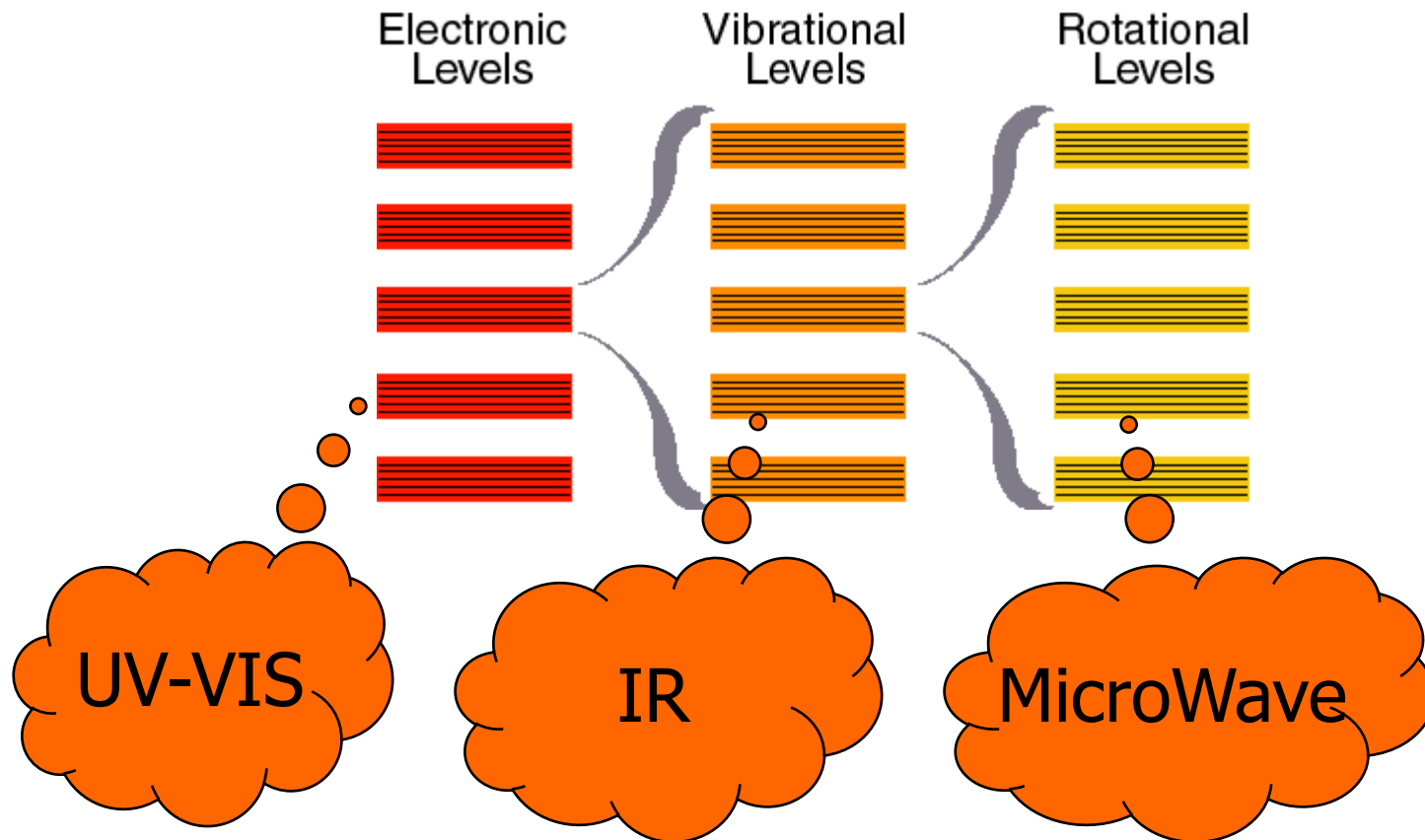
- **blízká IR oblast** ($13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) **NIR**
- **střední IR oblast** ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) **MIR** nejpoužívanější
- **vzdálená IR oblast** ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$) **FIR**



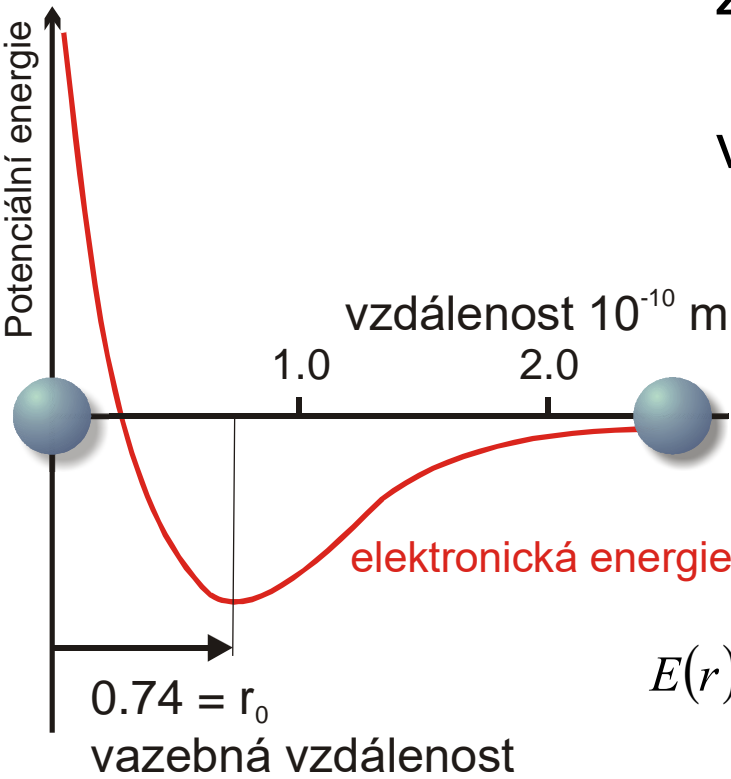
Princip IR spektroskopie

- ❑ absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem
- ❑ dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly
- ❑ hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb, molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tj. molekulovou strukturou analyzovaného vzorku

Spektroskopie



Deformace vazebné vzdálenosti



zajímá nás chování okolo minima

využijeme Taylorův rozvoj

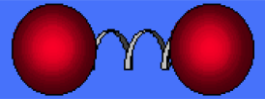
$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n.$$

$$E(r) = E(r_0) + \frac{1}{1!} \frac{\partial E(r_0)}{\partial r} (r - r_0) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E(r_0)}{\partial r^2} (r - r_0)^2 + \dots$$

$$E(r) = \frac{k}{2} (r - r_0)^2$$

Harmonický oscilátor

Teoretický základ - vibrace



Dvouatomová molekula - harmonický oscilátor

Chemické vazby – jako kmitající pružiny spojující atomy

Energie vibračního pohybu je kvantována, nabývá diskrétních hodnot

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

ν - frekvence vibrace

v - vibrační kvantové číslo (0, 1, 2, ...)

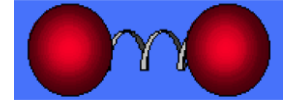
Frekvence vibrace závisí na síle poutající atomy (typu chemické vazby) a na hmotnosti vibrujících atomů

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

k - silová konstanta

M_r - redukovaná hmotnost

Teoretický základ - vibrace



Redukovaná hmotnost vibrujících atomů o hmotnosti m_1 a m_2

$$M_r = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Po dosazení dostáváme vztah pro **energii vibračního pohybu**

$$E_\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M_r}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Energie absorbovaného záření: $E_{zár} = \Delta E$ $\nu_{zár} = \nu$

Frekvence absorbovaného záření se musí rovnat frekvenci vibrace molekuly. Absorpcí energie se zvýší amplituda vibrací, frekvence vibrace zůstane nezměněna.

Teoretický základ - vibrace

Z kvantové mechaniky vyplývá pro vibrační přechody **harmonického oscilátoru výběrové pravidlo**

$$\Delta \nu = \pm 1$$

ν - **vibrační kvantové číslo** může nabývat celočíselných hodnot 0, 1, 2

Možné jsou pouze přechody **mezi sousedními vibračními hladinami**.

Základní (fundamentální) frekvence - odpovídají přechodům mezi základním a prvním excitovaným stavem, tyto přechody jsou **nejpravděpodobnější**

$$\Delta \nu = 0 \rightarrow 1$$

Teoretický základ - vibrace

Reálné molekuly - anharmonický oscilátor

Vyšší harmonické frekvence (overtony)

- odpovídají přechodům $\Delta v > 1$

(např. změny kvantového čísla $0 \rightarrow 2$ nebo $0 \rightarrow 3$)

- jsou **přibližně násobkem fundamentální frekvence** (jsou poněkud menší, protože energetické hladiny se s růstem vibračního kvantového čísla zhušťují

- **pravděpodobnost** těchto přechodů daleko **menší** a méně intenzivní

Teoretický základ - vibrace

Polyatomová molekula

Vibrace víceatomové molekuly - složitá forma kmitavého pohybu, kterou popsat jako součet jednoduchých harmonických pohybů, tzv. **normálních vibrací**.

Počet normálních vibrací je dán počtem jejich stupňů volnosti.

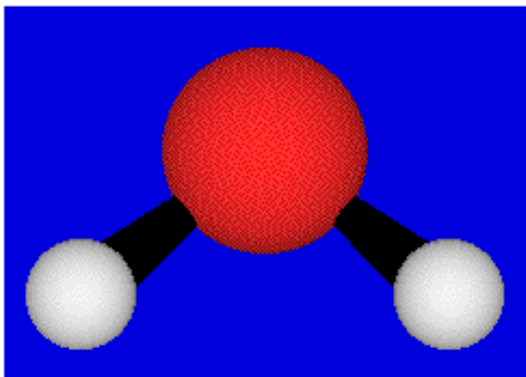
$$3N - 6$$

3N - 5 pro lineární molekuly

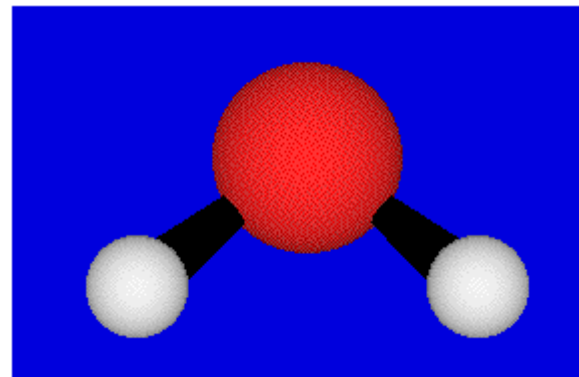
molekula s N atomy pohybujícími se v prostoru má 3N stupňů volnosti, může konat pohyb translační a rotační (každý se 3 stupni volnosti)

Typy vibrací

symetrická



deformační



asymetrická

Vibrace

valenční ν - změna délky vazby – třeba více E – vyšší frekvence

symetrická ν_s

antisymetrická ν_{as}

deformační δ - změna valenčního úhlu

mají nižší energii

ve spektru leží při nižších frekvencích než vibrace

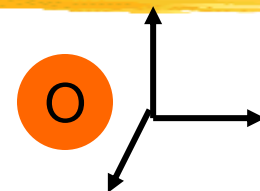
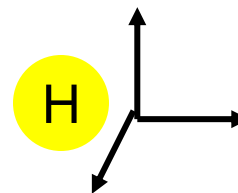
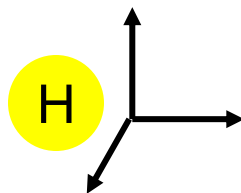
valenční

Vibrace lokalizované do určité části molekuly, která vibruje relativně nezávisle na zbytku molekuly se nazývají *charakteristické vibrace* →

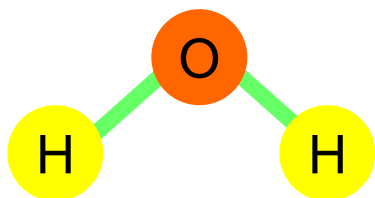
charakteristické frekvence

Vibrace polyatomických molekul

N atomů \rightarrow $3 \cdot N$ stupňů volnosti



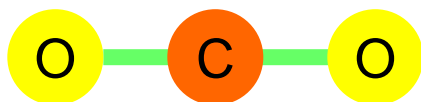
nelineární molekuly



3 translace + 3 rotace + # vibrací = $3 \cdot N$

$$\# \text{ vibrací} = 3 \cdot N - 6$$

lineární systémy



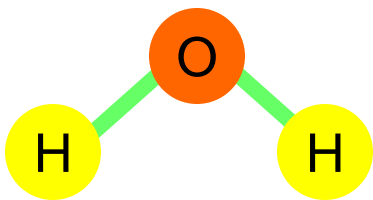
3 translace + 2 rotace + # vibrací = $3 \cdot N$

$$\# \text{ vibrací} = 3 \cdot N - 5$$

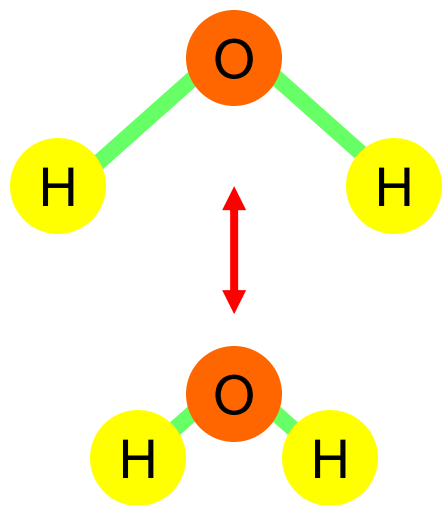
Aktivita vibrace

- **Aktivní** jsou pouze ty **vibrace** v IR spektru, při kterých se **mění dipólový moment μ** (vektor, jehož velikost závisí na distribuci kladných a záporných nábojů v molekule)
- **Neaktivní vibrace** v IR spektru - **nedochází-li ke změně dipólového momentu** (např. u homonukleárních biatomických molekul jako O₂, N₂, Cl₂, které dipólový moment nemají, ani se v důsledku symetrie molekuly nemění při vibraci), molekula neabsorbuje infračervené záření

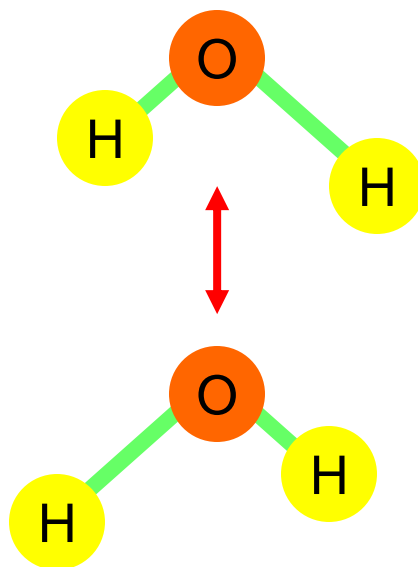
lineární molekula CO₂ symetrická vibrace neaktivní v IR spektru
 antisymetrická vibrace aktivní v IR spektru



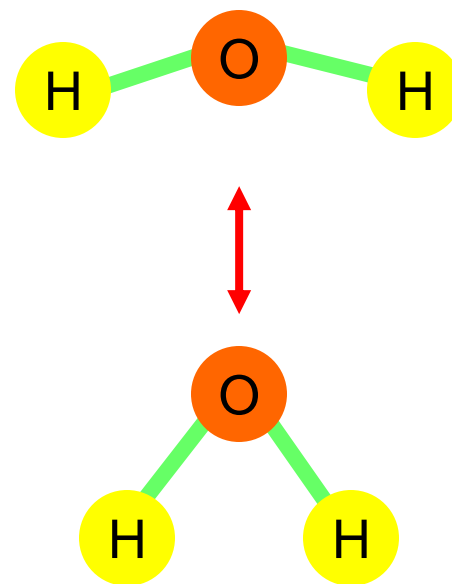
vibrací = $3 \cdot 3 - 6 = 3$ vibrací



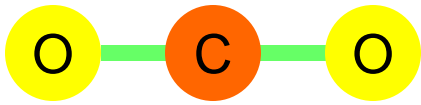
Symmetric
Stretch



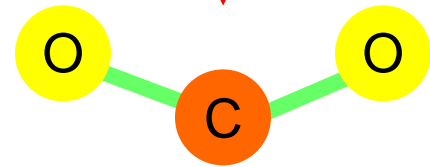
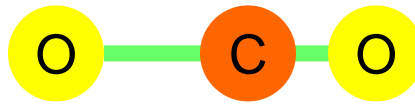
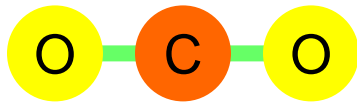
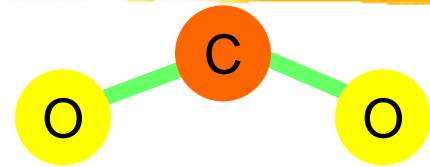
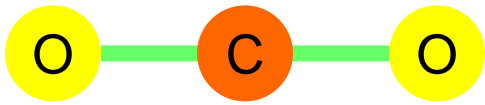
Antisymmetric
Stretch



Bend



vibrací = $3 \cdot 3 - 5 = 4$ vibrací

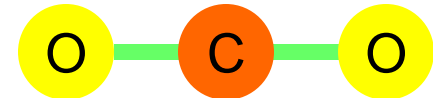


Symmetric
Stretch

Antisymmetric
Stretch

Bend

degenerované vibrace
(stejná frekvence)



Bend

Kde je čtvrtá vibrace??

Příklad

Kolik normálních vibračních módů má každá z uvedených molekul?

- | | |
|---|----------------|
| (A) N_2H_4 | 12 vibrací |
| (B) Acetylen ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) | 7 vibrací |
| (C) Benzen (C_6H_6) | 30 vibrací |
| (D) Sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) | 129 vibrací |
| (E) protein čítající 4000 atomů | 11,994 vibrací |

Teoretický základ - rotace

Volná rotace molekul - pouze u látek v plynném stavu

Pro **rotační energii** rigidní biatomické molekuly, která může rotovat jako celek, ale jejíž atomy nemohou konat vibrační pohyb (tzv. **tuhý rotor**) platí:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

I - **moment setrvačnosti** molekuly

J - **rotační kvantové číslo** může nabývat hodnot 0, 1, 2

zavedeme **rotační konstantu**:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

Po úpravě dostaneme vztah:

$$E_r = B h c J(J+1)$$

Teoretický základ - rotace

Rotační energie může nabývat pouze diskretních hodnot, je kvantována. Dovolené jsou pouze přechody mezi energetickými hladinami, při kterých $\Delta J = \pm 1$.

Absorbovaná energie, potřebná ke změně rotačního stavu, je dána vztahem $\Delta E_r = E_{r,J+1} - E_{r,J} = 2Bhc(J+1)$

Narozdíl od vibrace ΔE_r závisí na rotačním kvantovém čísle. Populace vyšších rotačních stavů je za laboratorní teploty daleko větší než u vibračních stavů, jedná se o velmi malé rozdíly energie. Absorpce infračerveného záření se projeví ve vzdálené infračervené oblasti.

Aktivní jsou pouze **rotace**, při kterých dochází ke změně dipólového momentu

Vibračně-rotační přechody

Výsledná vibračně-rotační energie molekuly je dána vztahem:

$$\Delta E_{\nu+r} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + BhcJ(J+1)$$

Pro molekulu v **plynném stavu** - při absorpci $\Delta \nu = \pm 1, \Delta J = \pm 1$

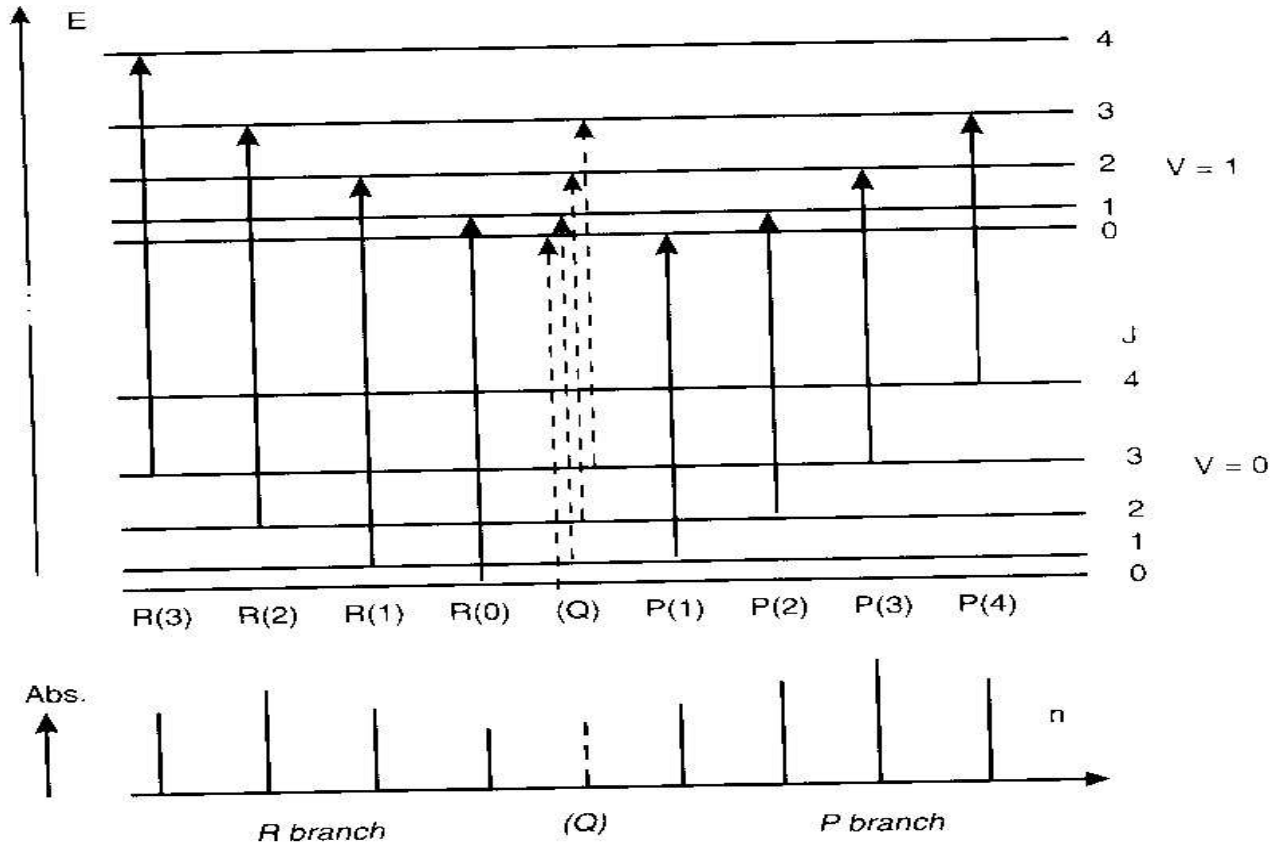
Dva typy možných vibračně-rotačních přechodů $\Delta \nu = +1, \Delta J = \pm 1$

(u vibračních změn není přechod $\Delta \nu = -1$ spojen s absorpcí energie)

Potom absorbovaná energie $\Delta E = h\nu \pm Bhc(J+1)$

Ve spektru se místo jednoho pásu s maximem při frekvenci ν , který odpovídá přechodu $\Delta \nu = \pm 1$, objeví na obou stranách od této frekvence série absorpčních linií, odpovídajících uvedeným vibračně-rotačním přechodům.

Vibračně-rotační přechody

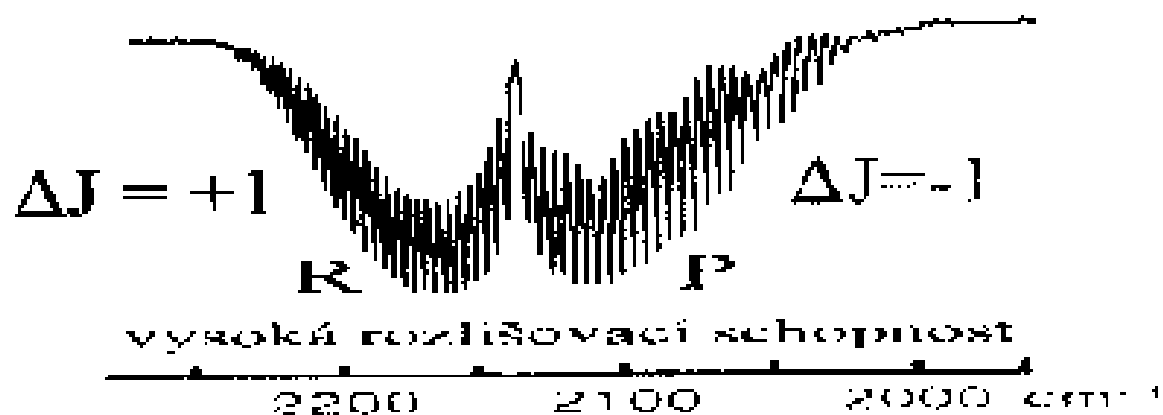
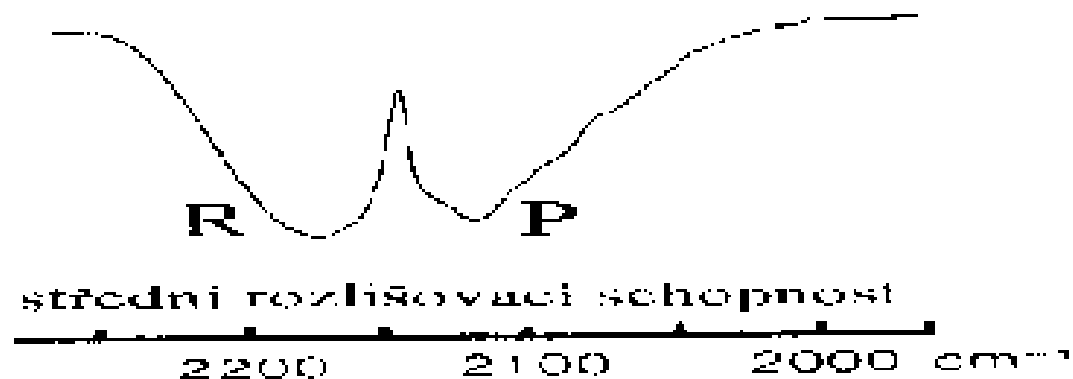


Větev na straně menších vlnočtů - pás P ($\Delta J = +1$),

na straně větších vlnočtů - pás R ($\Delta J = -1$)

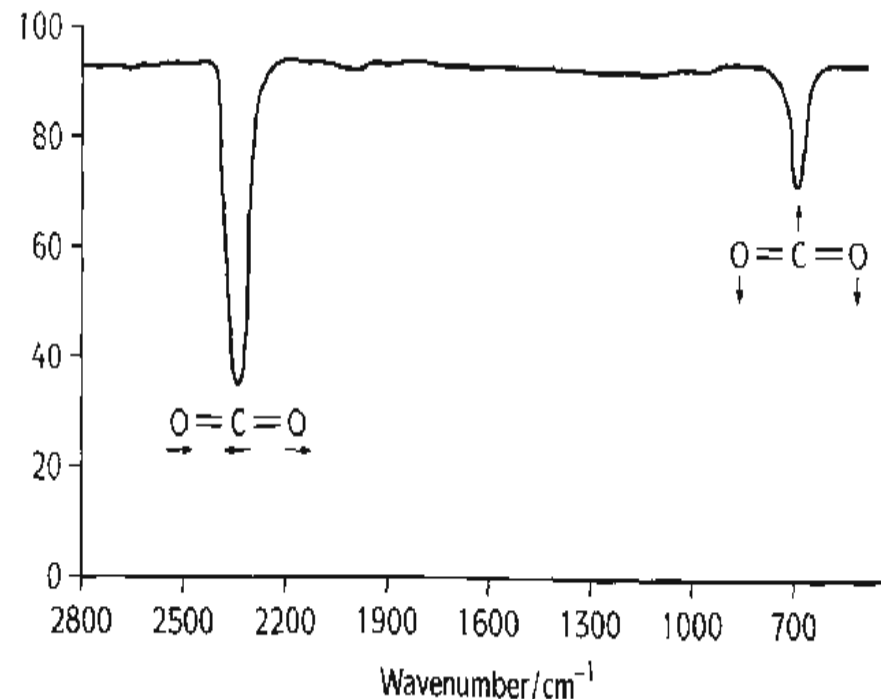
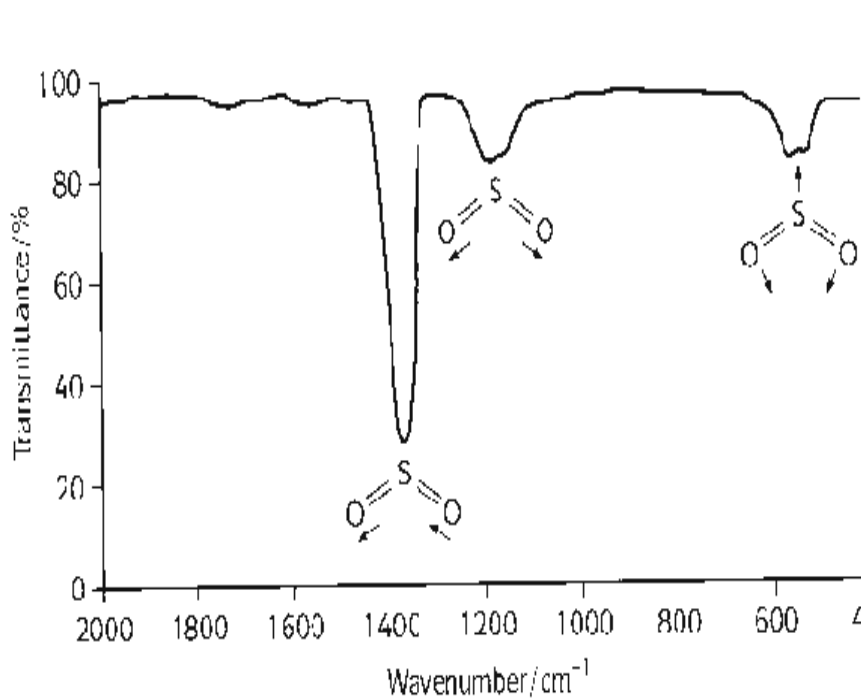
Vzdálenost mezi nimi je $2B$.

Vibračně-rotační přechody



Infračervené spektrum

- grafické zobrazení funkční závislosti energie (transmittance (%T), absorbance (A)) na vlnové délce dopadajícího záření



Absorpční pásy

□ vrcholy v intervalu

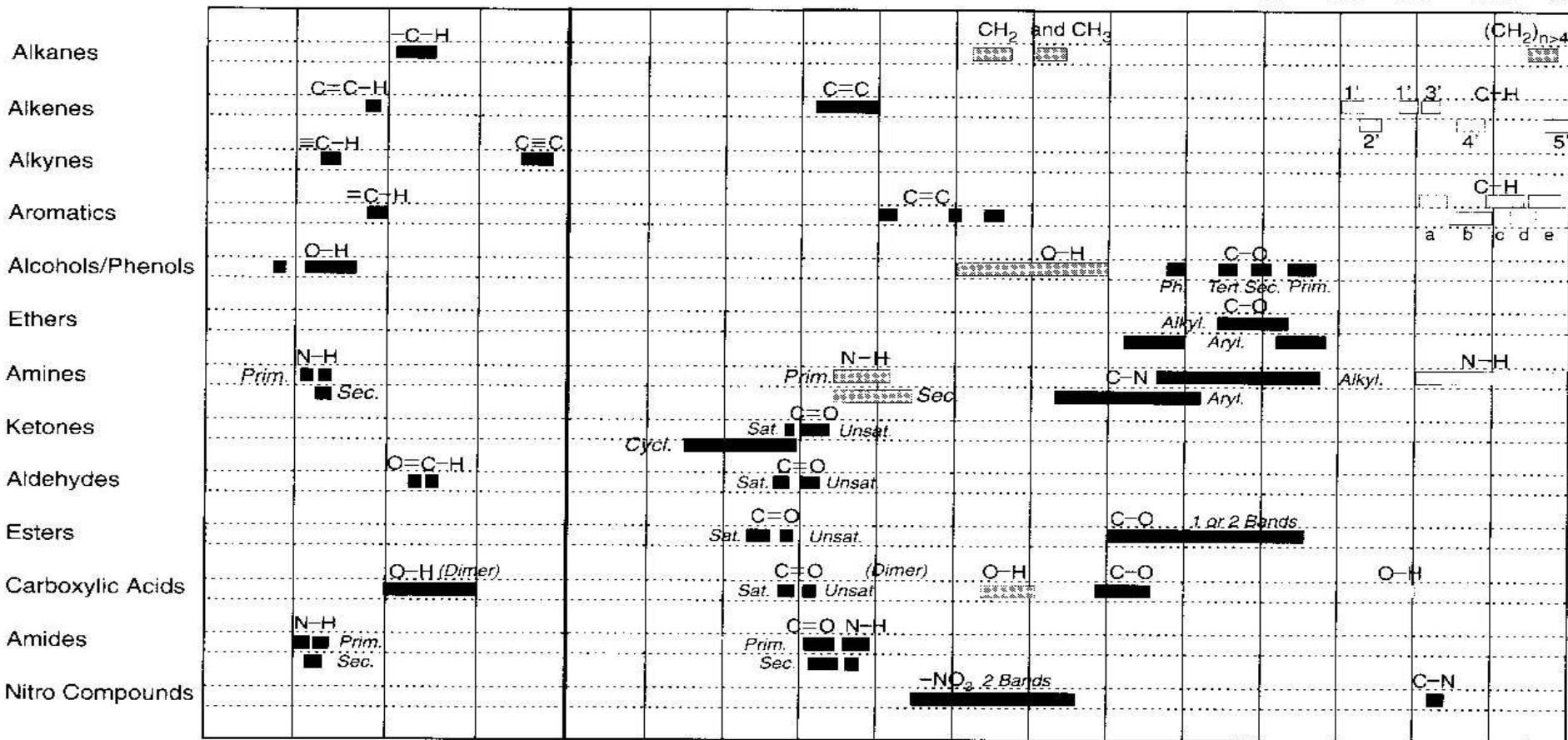
- **4000 – 1500** cm^{-1} identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 aj.)
- **1500 – 400** cm^{-1} oblastí "otisku palce" (fingerprint region)

□ Pomocí "Search programů" a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku.

□ V současné době existuje software, který umožňuje simulovat infračervené spektrum organických molekul

Charakteristické absorpce

(cm⁻¹) 4000 3500 3000 2500 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700



■ Stretching Vibrations (ν)
 ■ Bending Vibrations (δ)
 □ Out-of-plane Bending Vibrations (γ)

Abbreviations

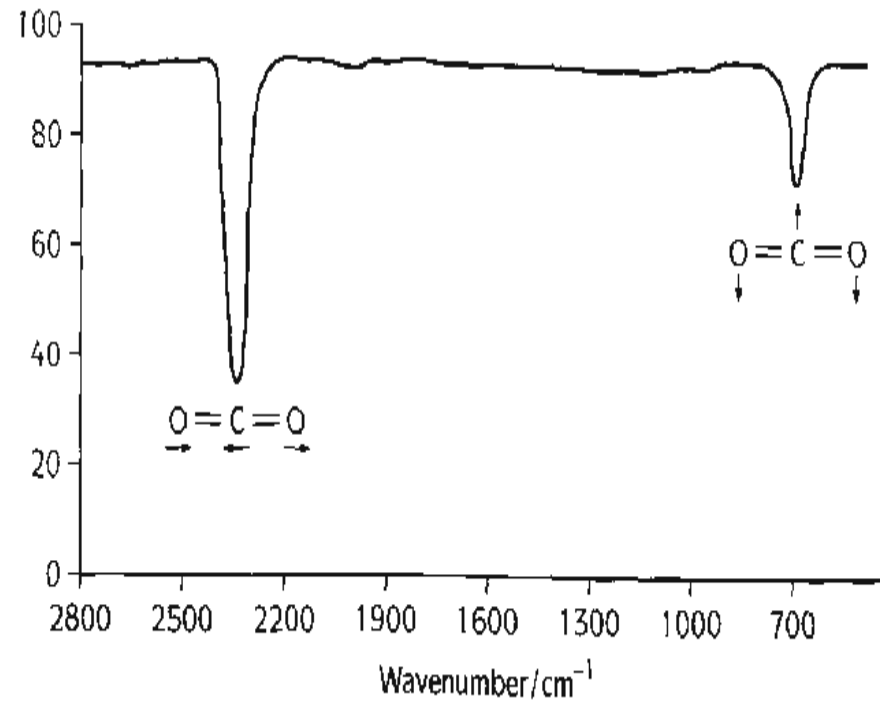
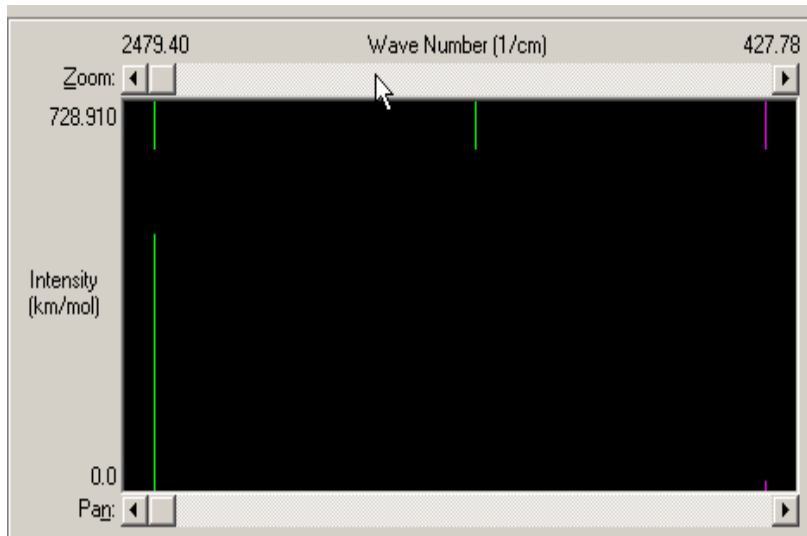
Sat., Saturated
 Unsat., Unsaturated
 Prim., Primary
 Sec., Secondary
 Tert., Tertiary
 a 1H Isolated
 b 2H Adjacent
 c 3H Adjacent
 d 4H Adjacent
 e 5H Adjacent
 1' -CH=CH₂
 2' -CH=CH- (trans)
 3' -C=CH₂
 4' -C=CH-
 5' -CH=CH- (cis)

Vlnočty některých vibrací

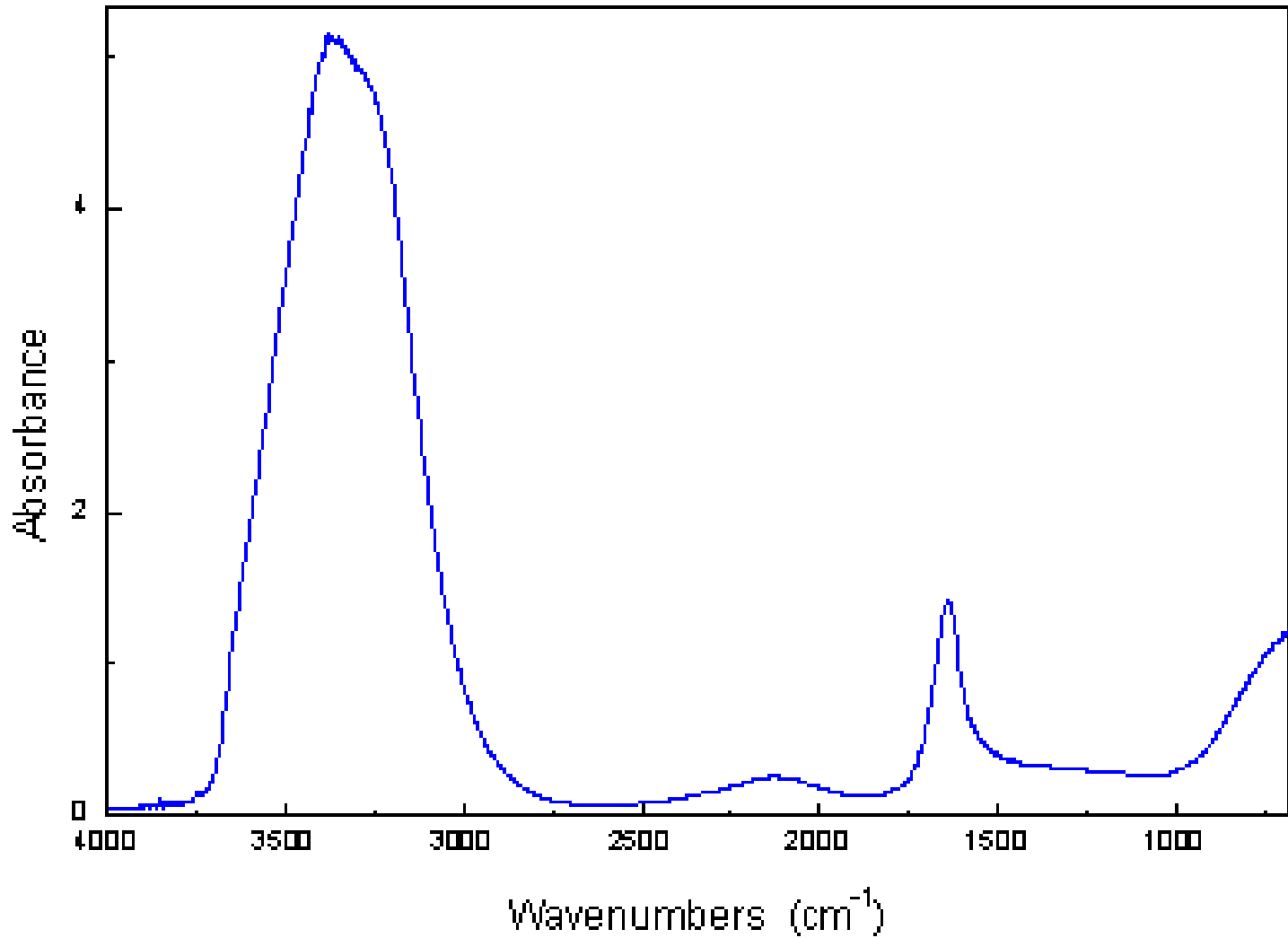
Charakteristické vibrace	4000-1600 cm ⁻¹
X-H(O-H, N-H, N-H ₂)	3600 cm ⁻¹
C-H	≈3000 cm ⁻¹
-CH ₃ , -CH ₂ -, -C-H	<3000 cm ⁻¹ jednoduché vazby >3000 cm ⁻¹ násobné vazby, aromáty
C≡C, C≡N, C=C=C	2000-2500 cm ⁻¹
C=O	1700 cm ⁻¹ (vysoce char., velmi int.)
C=C	1650 cm ⁻¹
C=N	1650 cm ⁻¹ daleko intenzivnější než C=C
aromáty	1500 cm ⁻¹
Skeletální vibrace	1500-600 cm ⁻¹ (otisk palce)
C-C, C-N, C-O	<1300 cm ⁻¹
C-H (aromáty,olefiny) deform.vibr.	900-600 cm ⁻¹
C-hal., C-S, S-S, Si-S, Si-Si	<700 cm ⁻¹
vibr. víceat. aniontů (sulfáty, fosfáty, silikáty)	<2000-400 cm ⁻¹ (široké, nevýrazné pásy)

Výpočet IR spektra

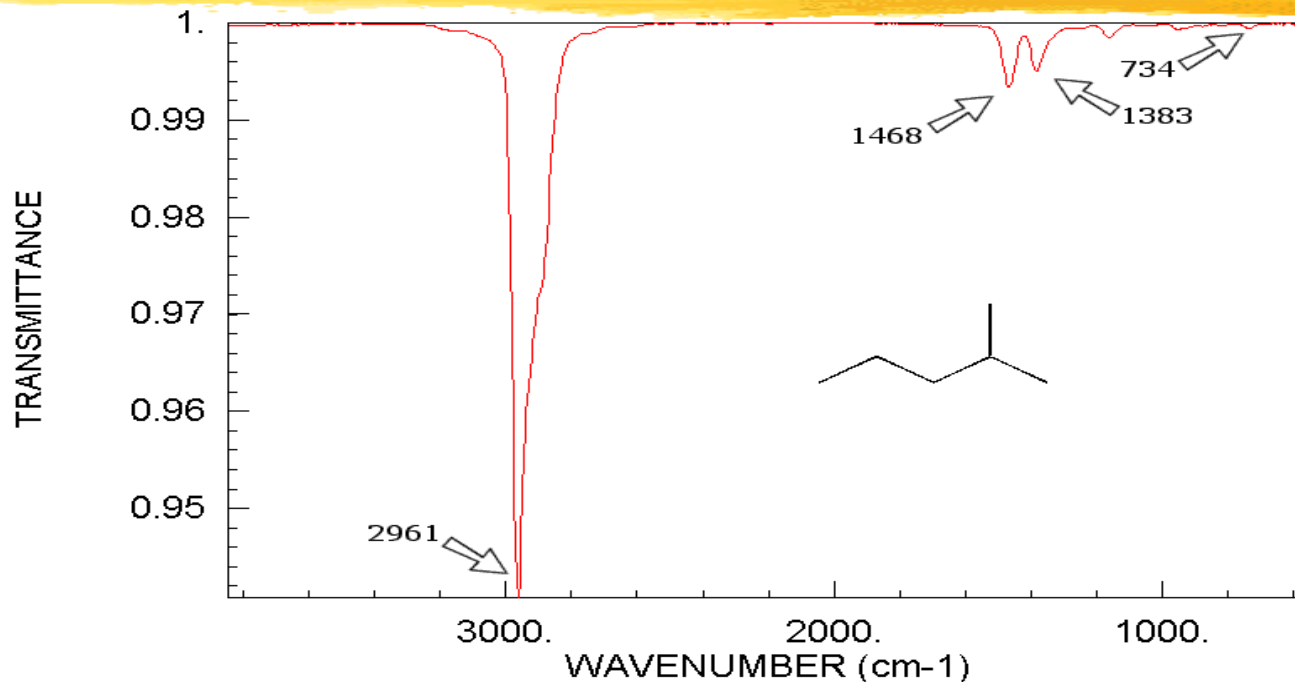
- CO₂



Voda

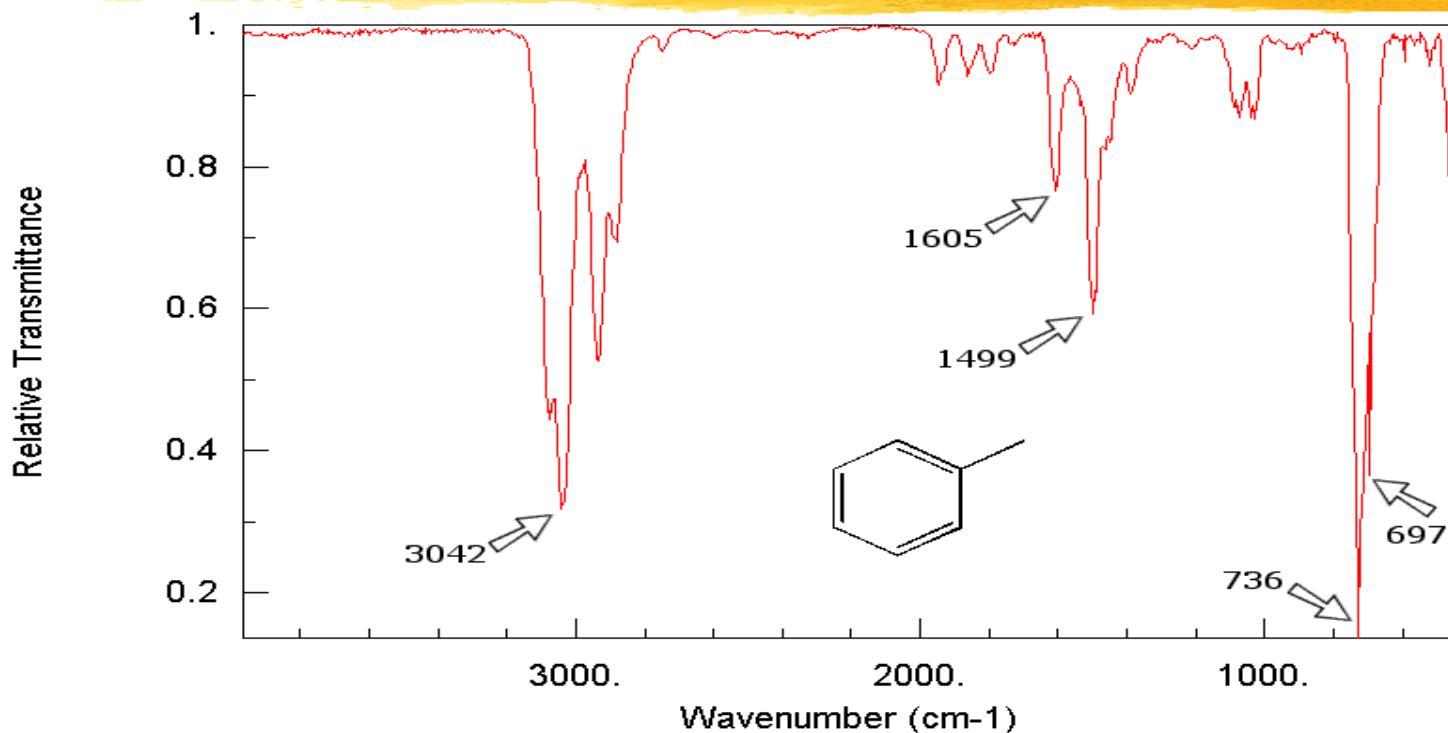


2-methylpentan



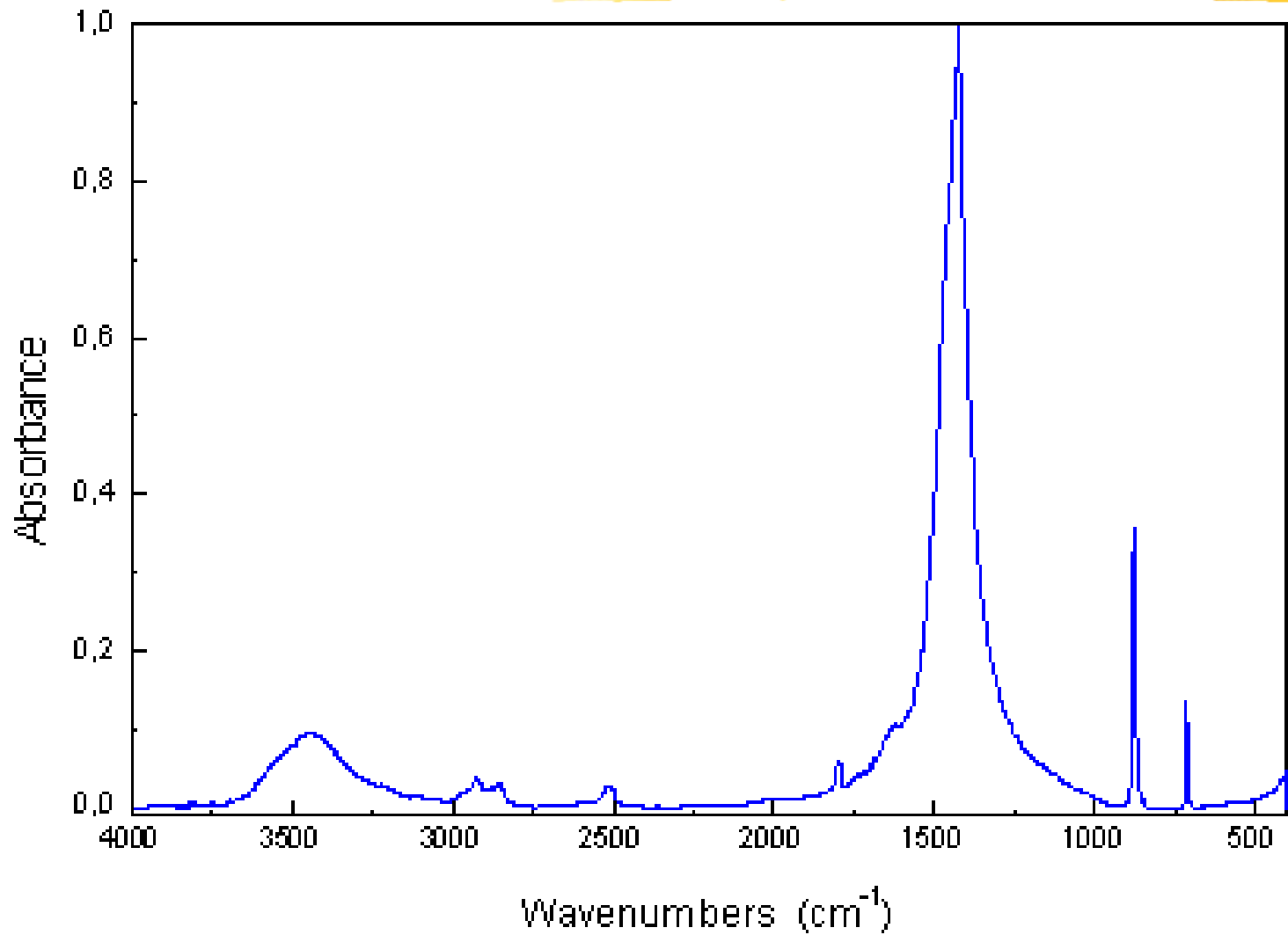
C-H	Stretch occurs around 3000 cm ⁻¹ . sp ³ C-H absorption 3000-2840 cm ⁻¹
CH₂	Methylene groups have a characteristic bending absorption of approximately 1465 cm ⁻¹ .
CH₃	Methyl groups have a characteristic bending absorption of approximately 1375 cm ⁻¹ .
CH₂	The bending (rocking) motion with four or more CH ₂ groups in an open chain occurs at about 720 cm ⁻¹ (called a long-chain band).
C-C	Stretch not interpretatively useful; many weak peaks.

Toluen

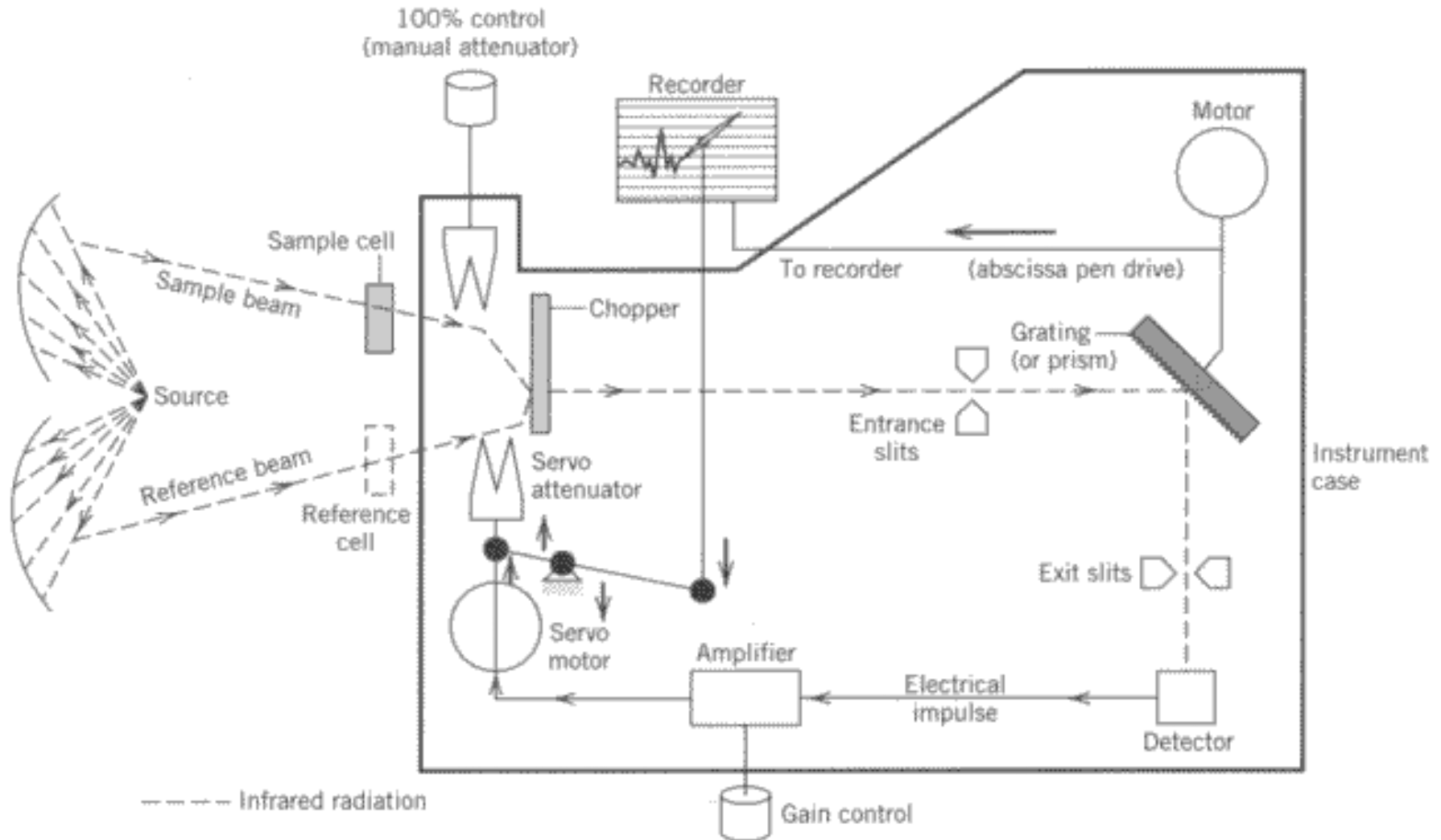


C-H	Stretch for sp ² C-H occurs at values greater than 3000 cm ⁻¹ .
C-H	Out-of-plane (oop) bending occurs at 900-690 cm ⁻¹ . These bands can be used with great utility to assign the ring substitution pattern.
C=C	Ring stretch absorptions often occur in pairs at 1600 cm ⁻¹ and 1475 cm ⁻¹ .
	Overtone/combination bands appear between 2000 and 1667 cm ⁻¹ . These weak absorptions can be used to assign the ring substitution pattern.

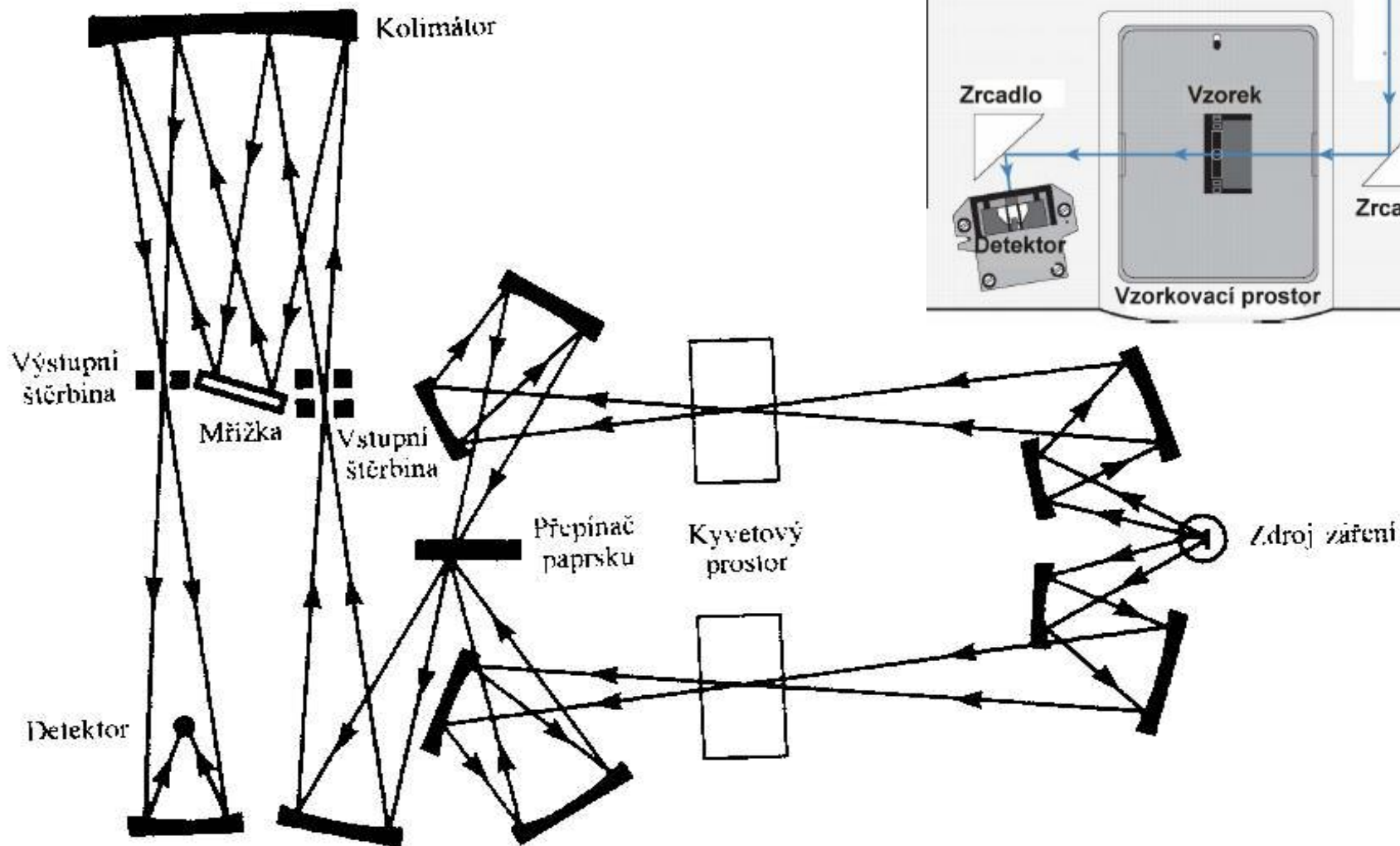
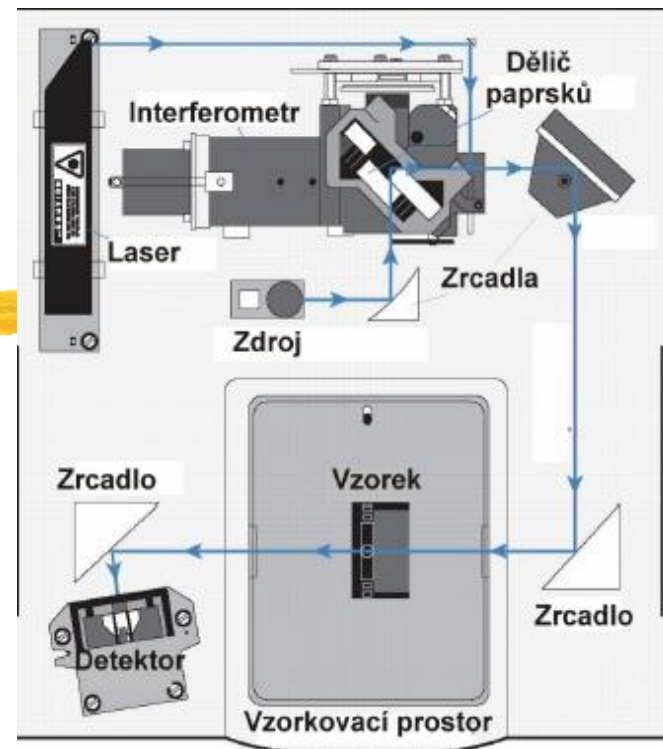
Kalcit



IR spektrofotometr



IR spektrofotometr



IR spektrofotometr

- ❑ **Zdroj** - **rozžhavené tyčinky** (nichromový zdroj, Nernstova tyčinka, globar)
- ❑ **Monochromátor** - **odrazové mřížky** se používají k rozkladu IR záření, liší se počtem vrypů na 1 mm
- ❑ **Detektor** - založen na tepelných nebo elektrických účincích IR záření

Detektor

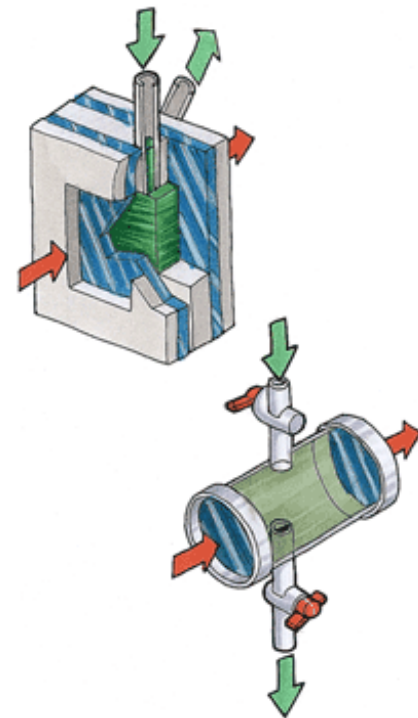
- ❑ **termočlánky** (Sb+Bi, Ag+Pb) signál \approx intenzita, velmi pomalá odezva
- ❑ **pyroelektrické detektory** (TGS - triglycinsulfát, DTGS - deuterovaný triglycinsulfát),
teplotní závislost, velmi rychlá odezva
- ❑ **polovodičové detektory** (PbS, MCT - Mercury-Cadmium-Tellurid)
závislost odezvy na vlnové délce
citlivost vysoká, odezva rychlá
- ❑ **optoakustická (fotoakustická) detekce** hlavně ve spojení s
laserovými zdroji

Infračervená spektroskopie

- ❑ k identifikaci chemické struktury látek již od 30. let 20. století.
- ❑ Analýza pevných vzorků
 - práškové materiály ve formě směsi s halogenidy alkalických kovů lisované do tenkých **tablet**
 - metoda **kapilární vrstvy**
 - **suspenze prášku** v lehkém alifatickém oleji mezi okénky z monokrystalů halogenidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin
- ❑ Kapalné i plynné vzorky
 - možno měřit v zásadě bez omezení

Kapalné vzorky

- ❑ Nejjednodušší - měření vzorku v kyvetě o určité tloušťce mající okénka **KBr** nebo **NaCl**
- ❑ kapalný vzorek **nerozpustný** v tradičně používaných rozpouštědlech (CHCl_3 , CCl_4 , CS_2), může být ve velmi malém množství měřen transmittančně ve formě **kapilární vrstvy** mezi dvěma **KBr** (**NaCl**) okénky

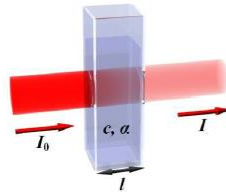


ukázky kyvet
pro IR

Pevné vzorky

- vzorky rozpustné v CHCl_3 , CCl_4 - měřeny v běžných kyvetách určených pro kapalně vzorky

- tenký film



- tenká tableta



- nujolová technika

- reflektanční (reflexní) techniky

- difúzní reflektance (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT))

Tenký film

- ❑ rozpuštěním vzorku v určitém rozpouštědle, které necháme odpařit
- ❑ i pro měření látek rozpustných ve vodě.
- ❑ Jako okénko např. ZnSe, Si nebo AgCl.
- ❑ Pro kvantitativní analýzu může být při této technice použit i vnitřní standard (např. KSCN). Ten však musí být homogeně rozptýlen ve vzorku, nesmí reagovat s analyzovaným vzorkem

Tenká tableta

- ❑ Pevné vzorky bývají mlety v malém vibračním mlýnku s KBr. Tento výsledný homogenní prášek je potom slisován do tenké tablety, která je dále analyzována.



manuální lis



automatický lis



Nujolová technika

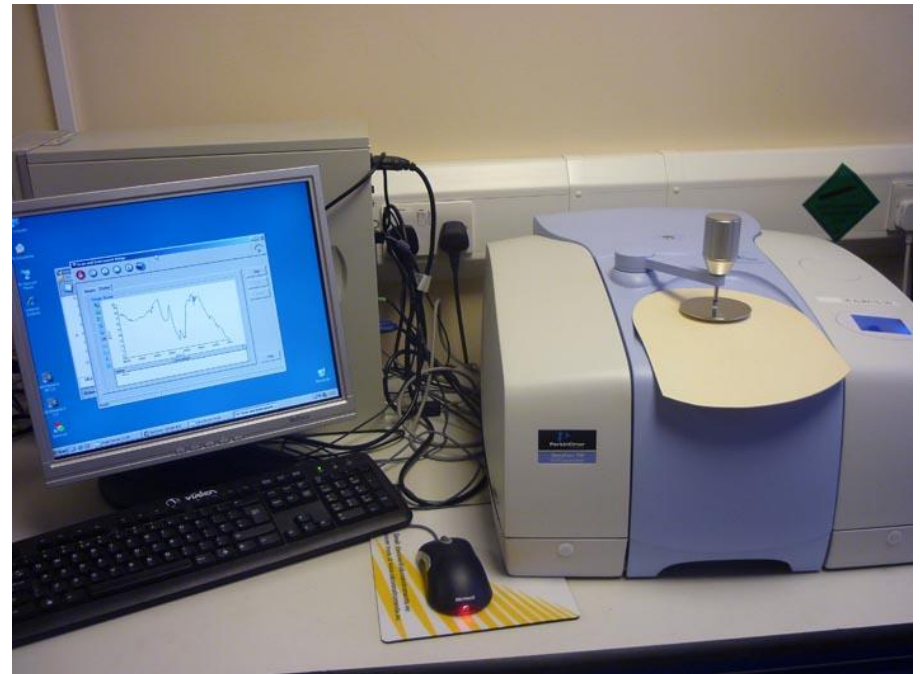
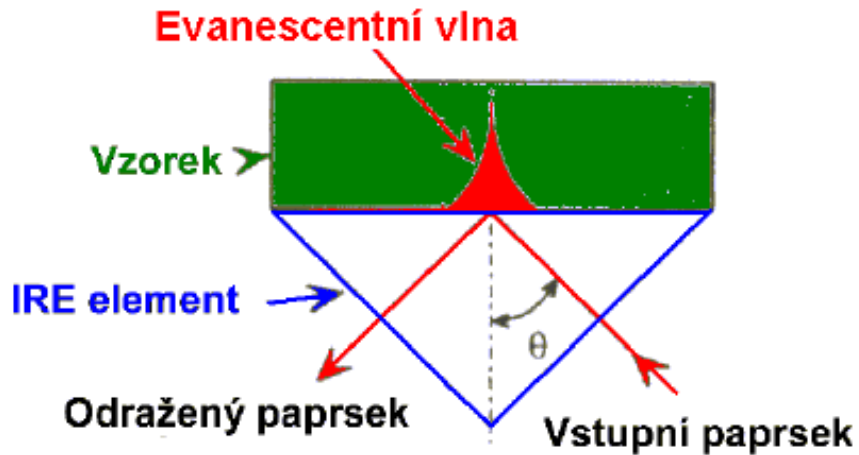
- práškový vzorek homogenizován s malým množstvím parafinového oleje a výsledná suspenze měřena mezi dvěma KBr nebo NaCl okénky ve formě tenké vrstvy
- parafinový olej silně absorbuje v oblasti valenčních a deformačních vibrací C-H vazeb (měření doplňováno měřením ve spec. oleji)
- **nevýhodou** - obtížné dosažení stejnoměrné tloušťky vrstvy a technika tudíž není vhodná pro kvantitativní analýzu

Reflektanční (odrazové) techniky

- Průhledné tenké filmy, povrchové laky, folie na lesklém kovovém podkladu a rovné tenké výbrusy a leštěné vzorky lze měřit zrcadlovou odrazností, známou pod názvem **zrcadlová (spekulární) reflektance**

ATR

**ATR attenuated total reflection -
zeslabený úplný (vnitřní) odraz**



ATR

- založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu o vysokém indexu lomu (např. krystaly ze ZnSe, diamant, AgCl, Si, Ge, safír)
- Záření přivedeno do krystalu soustavou zrcadel (úhel dopadu na fázové rozhraní musí vyhovovat podmínce totálního odrazu)
- Měřený vzorek v dokonalém kontaktu s ATR krystalem
- Záření částečně proniká do analyzovaného materiálu (evanescentní vlna) – velmi tenká povrchová vrstva μm – mm
- Měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, které bude v totálně odraženém záření zeslabeno

Difúzní reflektance (DRIFT)

- ❑ pro vzorky s nerovným a nepravidelným povrchem nebo práškové látky
- ❑ Oproti spekulární reflektanci je měřena **difúzně rozptýlená složka záření**. Jestliže je analyzovaná látka nerozpustná v běžně používaných rozpouštědlech a není z ní možno připravit tenkou folii nebo práškový vzorek, je k dispozici zajímavá DRIFT technika, která spočívá v adjustaci vzorku na papírový kotouček obsahující na povrchu práškový karbid křemíku. Vzorek je jednoduše “nabroušen” na brusnou vrstvu a výsledná vrstva je měřena pomocí DRIFT techniky. Infračervené spektrum SiC je možno digitálně odečíst.
- ❑ část záření je absorbována, část odražena, část **rozptýlena** – tato je **detekována**
- ❑ Odražená a reflektanční složka záření závisí na velikosti částic a distribuci částic, proto je důležité mlít vzorek na velikost částic mezi 10 a 20 mm

Nevýhody disperzních IR spektrometrů

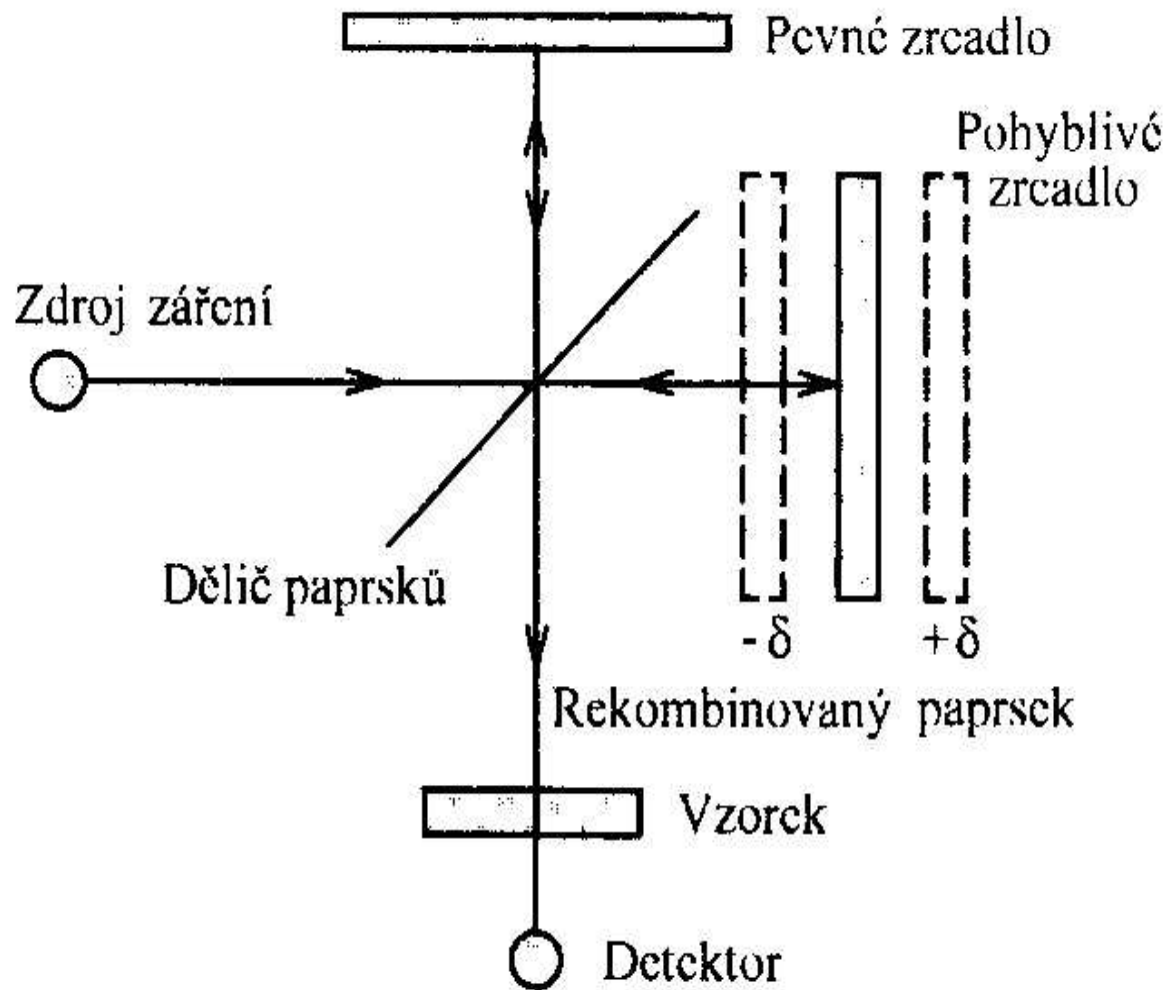


- ❑ pomalost získávání spektra
- ❑ malá citlivost
- ❑ nízký poměr signál/šum
- ❑ nemožnost získat dostatečně velké rozlišení
- ❑ obtížnost měření propustností pod 1%

FTIR spektrometry

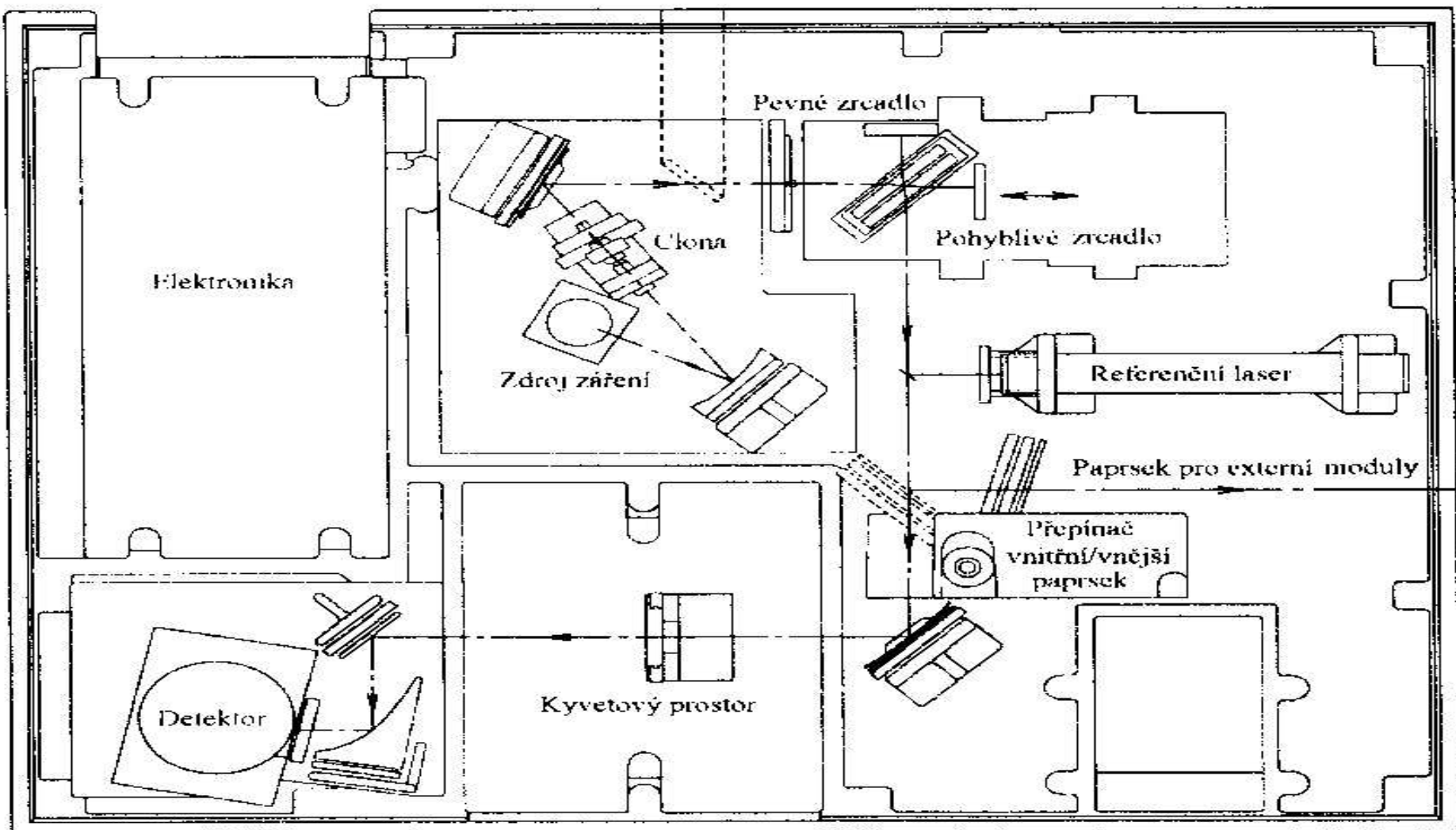
- ❑ S rozvojem výpočetní techniky v 80. letech 20. století dochází k praktickému rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry)
- ❑ pracují na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem
- ❑ vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace, abychom získali klasický spektrální záznam

Michelsonův interferometr



Záření ze zdroje na polopropustný dělič paprsků (polovina k pohyblivému a polovina k pevnému zrcadlu), zrcadla, podle polohy pohybl. zrcadla se paprsky buď sčítají nebo odečítají; dochází k interferenci.

FTIR spektrometr

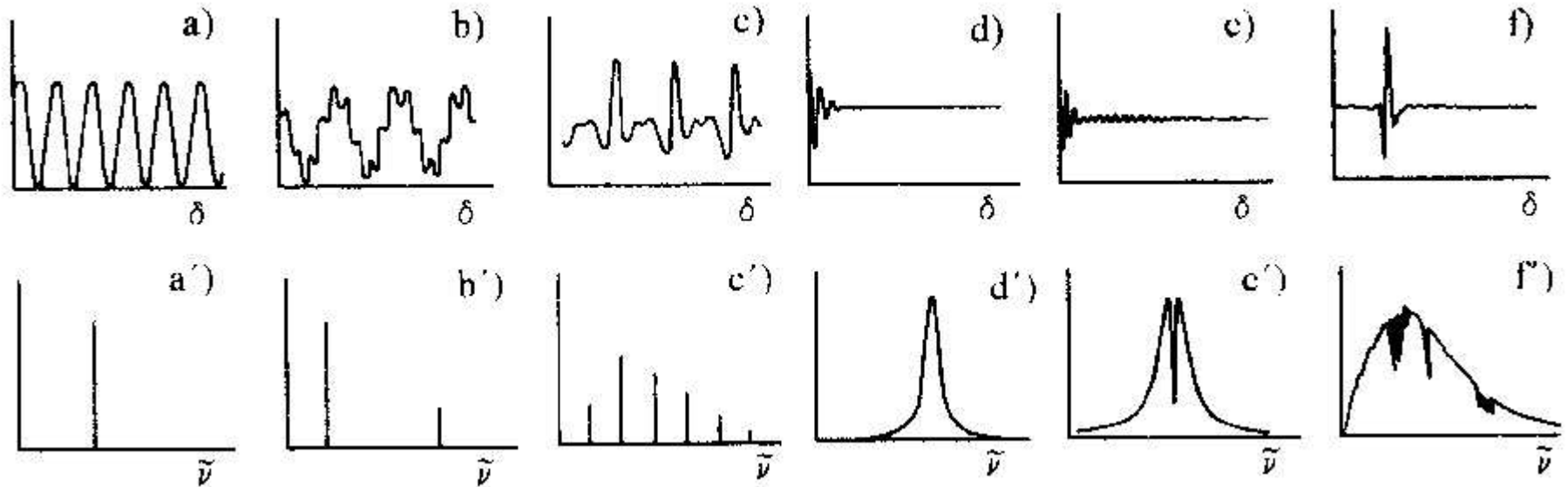


FTIR spektrometr

- **Zdroj**
 - vysokotlaká rtuťová výbojka** (vzdálené IR oblasti)
 - SiC (globalar)** (blízká a střední IR oblast)
 - wolframová a halogenová výbojka** (blízká IR a UV obl.)
- **Detektor** - potřeba detektor s velmi rychlou odezvou
 - triglycinsulfátový pyroelektrický detektor**

Základní požadavek správné činnosti FTIR spektrometru je kvalitní pohon pohyblivého zrcadla.

Interferogramy a spektra



Příklady interferogramů (a-f) a spekter (a' -f')

a) monochromatické záření, b) a c) polychromatické čárové záření;

kontinuální polychromatické záření: d) spektrální pás, e) dublet,

f) multiplexní záznam

Pozn. interferogram závislost intenzity na optickém dráhovém posunu δ

Výhody FTIR spektrometrů

- ❑ velká rozlišovací schopnost a velká světelnost
- ❑ Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření
- ❑ umožňuje i měření silně absorbujících vzorků nebo měření s
nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém
světle - **reflektanční infračervená spektroskopie**

Praktické aplikace IR spektroskopie

Stanovení řady anorganických a organických látek a při kontrole čistoty látek

- ❑ **Anorganika** - stanovení karcinogenního α -SiO₂ v prachu
- ❑ **Medicína** - složení ledvinových kamenů, stanovení sacharidů, diag. zhoubných nádorů, identifikace bakterií
- ❑ **Farmacie** - hodnocení léčiv
- ❑ **Potravinářství** - stanovení cukrů, rozlišení izomerů
- ❑ **Kriminalistika** - analýza drog a zneužívaných léčiv, identifikace pachatelů (vlákna z oděvů, úlomky laku z auta, atd.)
- ❑ **Další** - stanovení konc. ropných látek, kontrola stárnutí olejů, kontrola aditiv (např. antioxidantů), sledování dějů, studium kinetiky, určování termodynam. veličin atd.

Ramanova spektroskopie

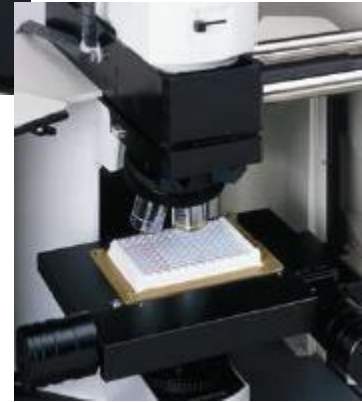
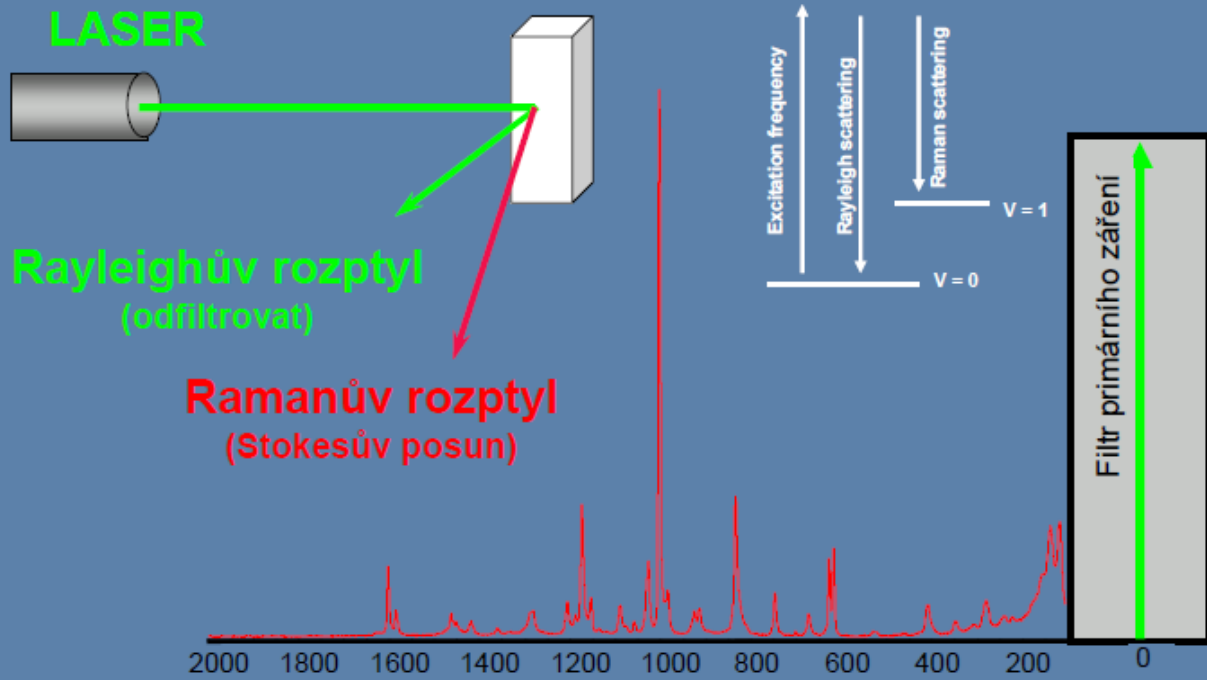
**Sir CHANDRASEKHARA
VENKATA RAMAN**

*7.11.1888, +21.11.1970

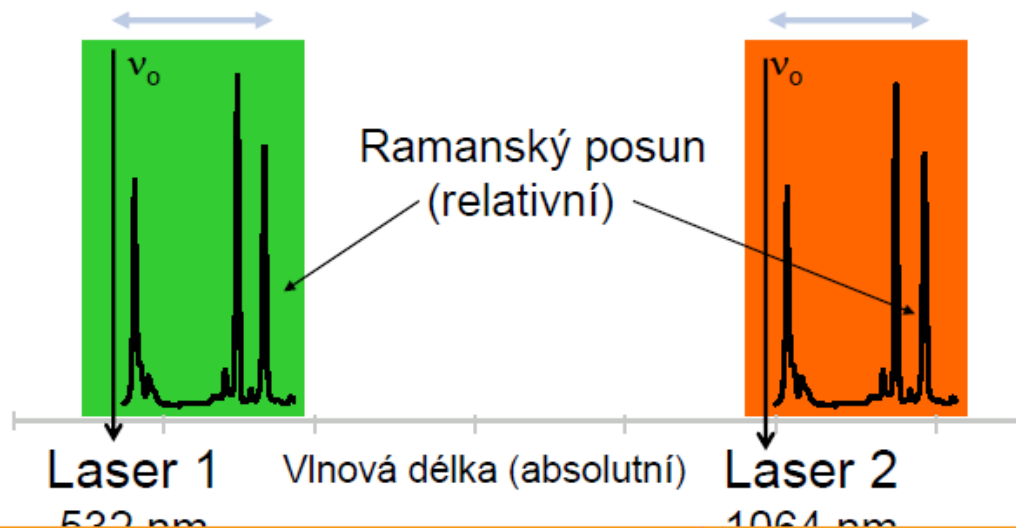


C. V. Raman and K. S. Krishnan, Nature, 121 (3048), 501, March 31, 1928

Prvé pozorování neelastického rozptylu bylo popsáno v Kalkatě Ramanem a jeho spolupracovníkem Krishnanem a téměř ve stejnou dobu Landsbergem a Mandelstamem v Moskvě v r. 1928. Dva roky poté Raman obržel za svoji práci Nobelovu cenu a obor spektrometrie byl pojmenován po něm.



Ramanovo spektrum je nezávislé na budícím laseru
 Výběr budícího laseru je dán vlastnostmi měřeného vzorku



- Velmi rychlá analýza
- Bez přípravy vzorku
- Snadná identifikace sloučenin
- Vzorkování přes sklo a plasty
- Doplnková k FT-IR
- Vynikající mikroskopické vlastnosti
- Snadný přístup do 100 cm^{-1}
- Vodné roztoky

Ramanova spektrometrie

- ❑ spektroskopická metoda měří spektrum elektromagnetického záření rozptýleného díky **Ramanově jevu**
- ❑ **Ramanův jev** (neelastický rozptyl) způsobuje, že rozptýlené záření má nepatrně odlišnou vlnovou délku od vstupujícího záření díky účasti vibračních přechodů v energetických stavech molekuly
- ❑ informace o **struktuře a prostorovém uspořádání molekuly** (doplňkové informace k IR spektroskopii)
- ❑ **zdroj světla** - obvykle výkonný pulsní laser
- ❑ **Intenzita** rozptýleného světla **velmi malá** - k detekci citlivé metody např. photocounting
- ❑ Problém odfiltrování vstupního paprsku - **vysoce selektivní monochromátor**

Ramanova spektrometrie

- Podstatou **Ramanova jevu** je zářivý přechod mezi dvěma stacionárními stavy molekuly, jejichž energie jsou E_1 a E_2 , vyvolaný interakcí se zářením o frekvenci $\nu_0 > |E_2 - E_1| / h$, kde h je Planckova konstanta. Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou (přičemž molekula přechází na virtuální energetickou hladinu) a emisi sekundárního fotonu, za splnění **podmínky zachování energie** $h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1)$, kde ν_R je frekvence rozptýleného záření.

Vznik Ramanova spektra

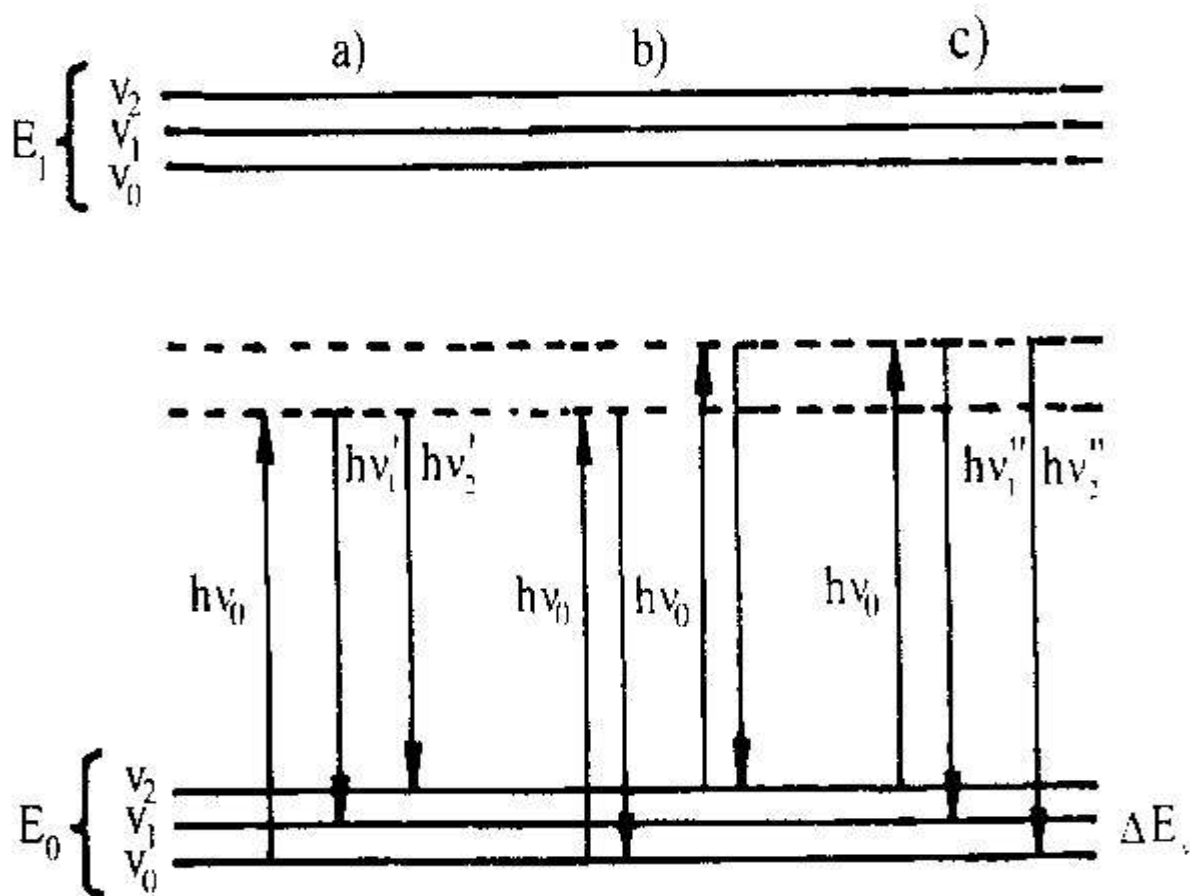
Při pozorování rozptýleného záření ze vzorku se kolem linie **Rayleighova rozptylu** (elastický rozptyl) objevují dvě symetricky rozložené **Ramanovy linie**

→ anti-Stokesovy čáry - v oblasti vyšších frekvencí

→ Stokesovy čáry - u nižších frekvencí Ramanova spektra.

Existuje významná disproporce mezi intenzitami jednotlivých druhů rozptýleného záření. Intenzita **Rayleighova záření** je zhruba 10^5 - 10^{12} -krát vyšší než intenzita **Ramanových linií**, což klade na detekci Ramanových spekter zvláštní nároky.

Vznik Ramanova spektra



a) Stokesovy čáry

$$\nu' < \nu_0$$

b) Rayelův rozptyl

$$\nu' = \nu_0$$

c) anti-Stokesovy
čáry

$$\nu' > \nu_0$$

Výhody Ramanovy spektroskopie

- ❑ Intenzita Ramanova rozptylu pro vodu je velmi nízká a optické materiály používané v Ramanově spektroskopii nejsou citlivé na vlhkost
- ❑ snadné měření roztoků, tenkých povrchových filmů, pevných vzorků a krystalů a to i ve velmi malém množství měřené látky (Ramanova mikroskopie).
- ❑ při analýze pevných látek - možnost měření materiálů bez jakékoli úpravy.

Princip Ramanovy spektroskopie

- The sample is excited with laser light



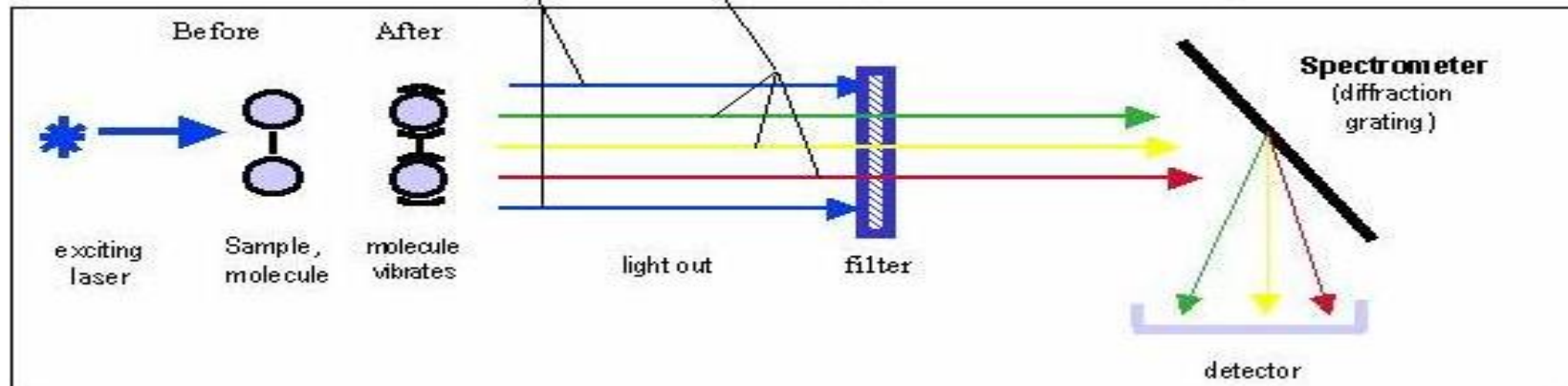
- elastically scattered light (Rayleigh)

- inelastically scattered light (Raman)

- Filter eliminates intense Rayleigh scattering
(typically 10^8 times stronger than the Raman scattering)



- Grating disperses the light onto a detector to generate a spectrum

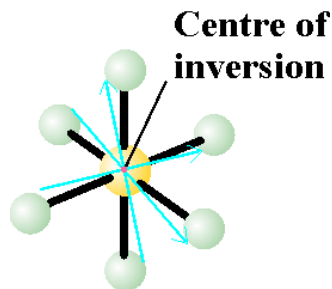


Ne všechny vibrace poskytují Infračervené nebo Ramanovo spektrum

IR Aktivita: Vibrace je “IR Aktivní” (poskytuje IR spektrum), jestliže se mění dipolový moment (μ) molekuly během vibrace

Raman Aktivita: Vibrace je “Raman Aktivní” (poskytuje Ramanovo spektrum) v případě, že se mění polarizabilita (α) molekuly během vibrace

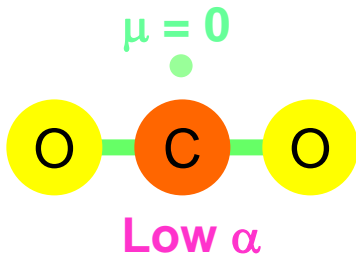
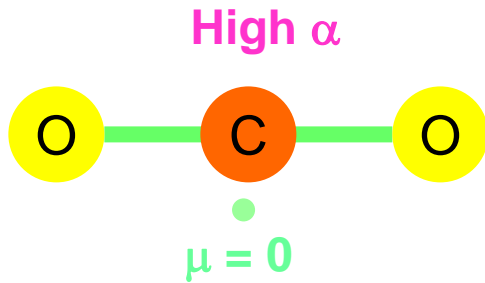
Alternující zákaz: Jestliže molekula má “střed symetrie”, potom vibrace bude aktivní buď v IR nebo v Ramanově spektru.



např. CO_2 , HCCH , C_6H_6 mají střed symetrie.

např. H_2O , cyclopropan, nemají.

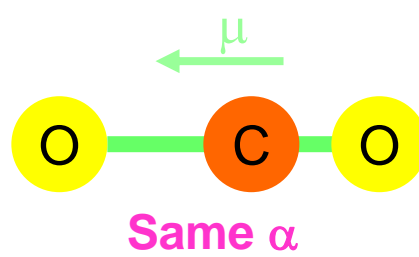
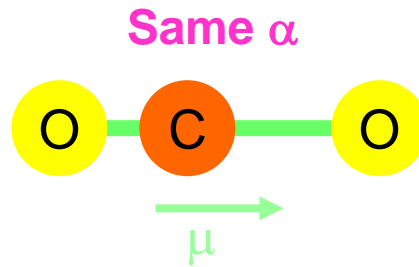
IR / Raman Activity of CO₂ Vibrations



Symmetric
Stretch

IR Inactive

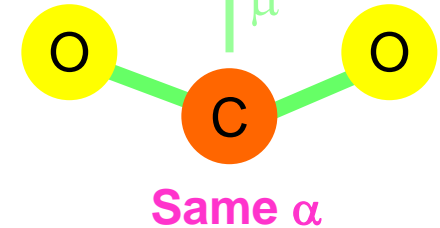
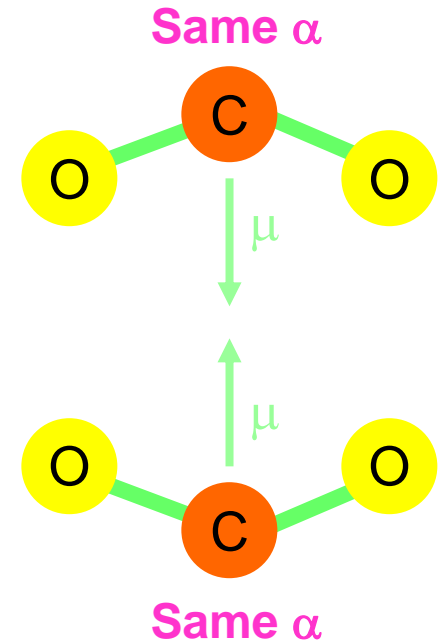
Raman Active



Antisymmetric
Stretch

IR Active

Raman Inactive



Same α

Bend

IR Active

Raman Inactive

Srovnání IR a Ramanových Spekter

Pro řadu aplikací, jsou IR nebo Ramanova spektra stejně vhodná. Avšak, existují aplikace, kdy jedna je lepší než ta druhá.

Výhody IR Spekter

1. Větší citlivost
2. Polárnější vazby (např. C-O, C=O, O-H)
3. Doplnková metoda k Ramanově spektroskopii

Výhody Ramanových Spekter

1. Vodné roztoky
2. Nízká frekvence vibrací ($<600 \text{ cm}^{-1}$)
3. Nepochární vazby (např. C=C, C \equiv C, N=N)
4. Doplnková metoda k IR

Srovnání IR a Ramanových Spekter

Infračervená spektrometrie

- ✓ absorpce infračerveného záření
- ✓ citlivá na vibrace dipólu O-H, N-H, C=O
- ✓ obvykle nutná příprava vzorku, požadována krátká optická dráha
- ✓ bezvodé roztoky

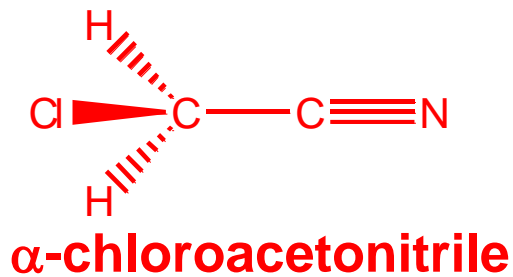
Ramanova spektrometrie

- ✓ emise rozptýleného laserového záření
- ✓ citlivá na polarizovatelné vibrace C=C, aromáty
- ✓ téměř žádná příprava vzorku, měření přes transparentní obaly a sklo
- ✓ vodné roztoky

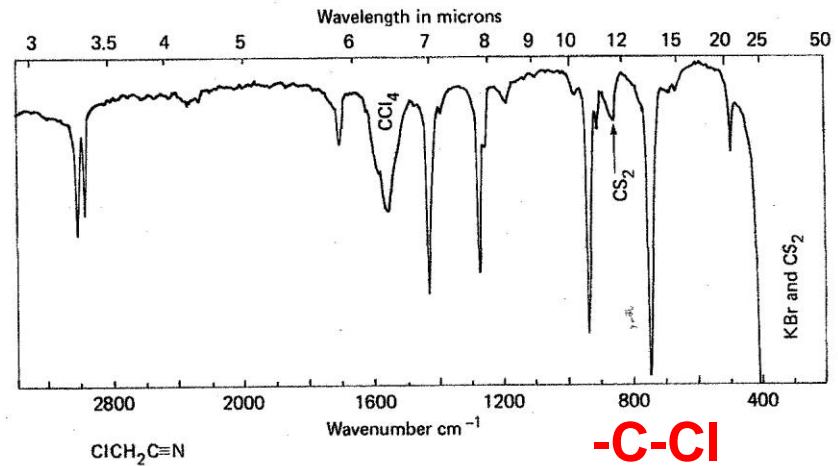
Charakteristické frekvence

Vibrace	Oblast [cm ⁻¹]	Raman Intensita	IR Intensita
O-H	3000-3650	weak	strong
N-H	3300-3500	medium	medium
≡C-H	3300	weak	strong
=C-H	3000-3100	strong	medium
-C-H	2800-3000	strong	strong
C≡C	2220-2260	strong	weak to 0
C≡N	2100-2250	varies	varies
C=O	1680-1820	varies	strong
C=C	1500-1900	strong	weak to 0
C=N	1610-1680	strong	medium

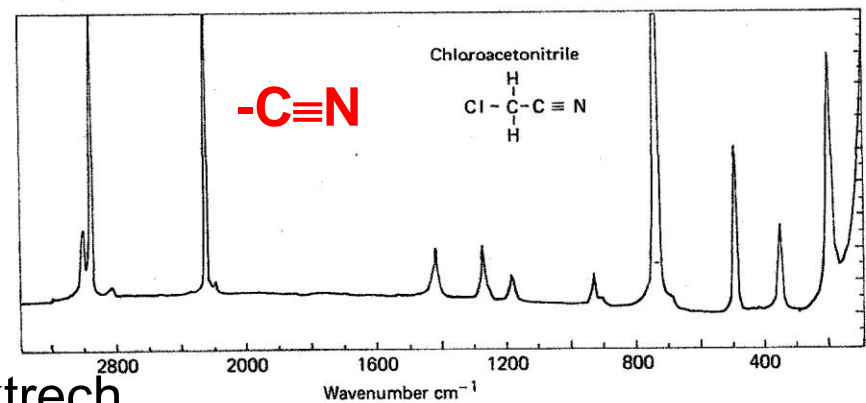
IR a Ramanovo spektrum



Infrared



Raman



- (1) C-Cl vibrace je silná v obou spektrech.
- (2) C \equiv N vibrace chybí v IR spektru

Speciální techniky



- Ramanův mikroskop
- Rezonanční Raman
- Povrchem zesílený Raman (SERS)
- Rezonanční SERS

Ramanův mikroskop



Rezonanční Raman



- In resonance Raman spectroscopy, the energy of the incoming laser is adjusted such that it or the scattered light coincide with an electronic transition of the molecule or crystal.
- Zdroj záření – laditelný laser
- Zesílení 10^2 - 10^4

SERS



- **Surface Enhanced Raman Spectroscopy**, or **Surface Enhanced Raman Scattering**, often abbreviated **SERS**, is a surface sensitive technique that results in the enhancement of Raman scattering by molecules adsorbed on rough metal surfaces (e.g. colloidal silver). The enhancement factor can be as much as 10^{14} - 10^{15} , which allows the technique to be sensitive enough to detect single molecules.

Ukázky spekter



<http://www.vscht.cz/anl/matejka/#techniky>