

Metódy diagnostiky materiálov

Marcel MiGLiERiNi

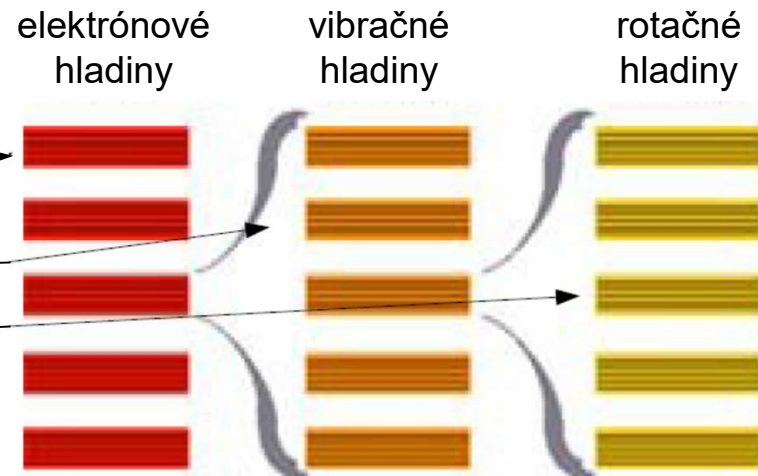
6. Molekulové spektroskopie










- spektroskopia UV/VIS
- infračervená spektroskopia – IČ
- Ramanova spektroskopia

Oblasti žiarenia

- molekulové spektroskopie

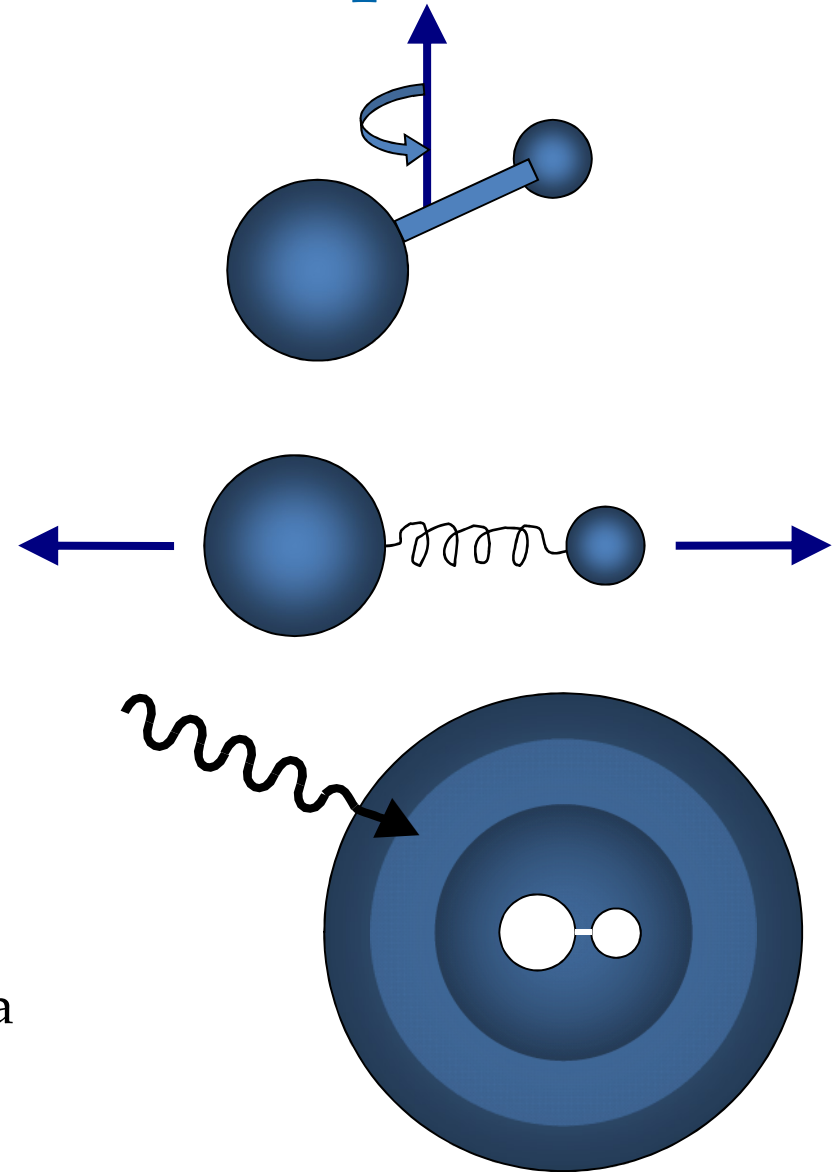
- UV/VIS
- IČ
- Raman



	kozmicke	gama	röntgenové	ultrafialové	viditeľné	infračervené	mikrovlnné	rádiové
	← ionizujúce žiarenie →							
								
λ	0.1 pm	0.1 pm	1 nm	100 nm	400 - 700 nm	1 mm	1 cm	1 m 1 km
E	10 MeV	10 MeV	1 keV	10 eV	1 eV	1 meV	100 μ eV	1 μ eV 1 peV
								

Molekulová absorpčná spektroskopia

- rotačné spektrá → mikrovlnná oblasť, ďaleká IČ
- vibračné spektrá → IČ
- elektrónové spektrá → UV/VIS
 - vždy sú sprevádzané vibračnými a rotačnými prechodmi

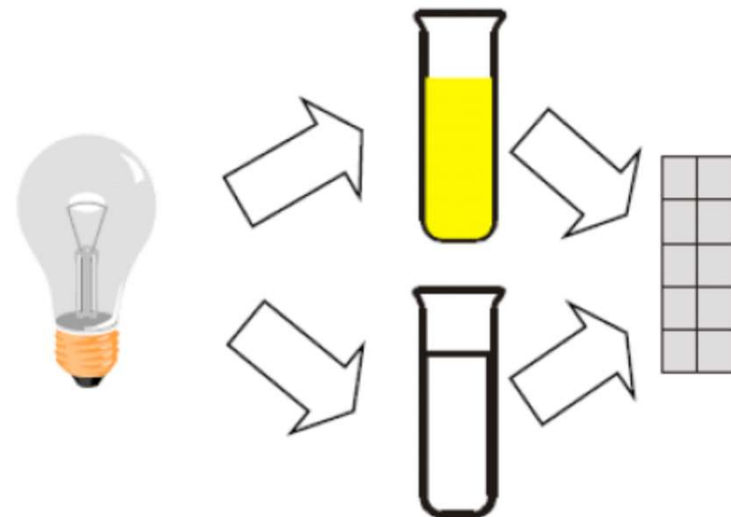
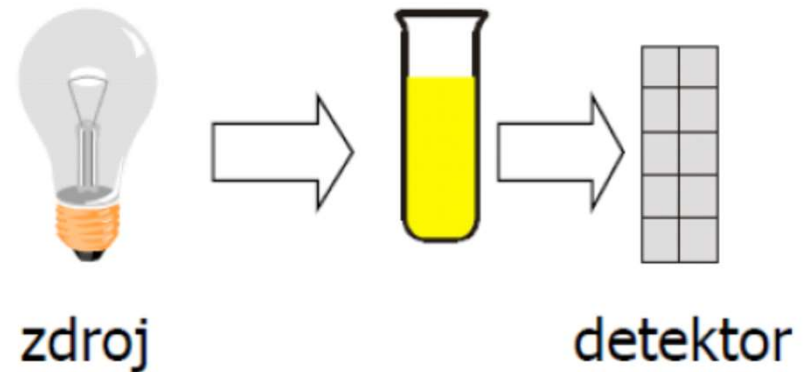


UV/VIS spektrometria

- elektromagnetické žiarenie s vyššou energiou
- viditeľné svetlo 800 – 400 nm
- UV žiarenie 400 – 200 nm (blízka UV oblasť)
- UV žiarenie vo vákuu 190 – 100 nm
 - vzduch pohlcuje UV → vákuové prístroje
- princíp metódy: absorpcia UV/VIS žiarenia pri prechode vzorkou
 - zmena rotačno-vibračných energetických stavov molekuly v závislosti na zmene dipólového momentu molekuly

Prístrojové vybavenie

- rozsah 200 – 1 100 nm
 - použitie jednej vlnovej dĺžky
- presnosť 2 nm
- doba snímania spektra 1-2 s
- príslušenstvo
 - zásobník kyviel
 - zmiešavač
- prístroj
 - jednolúčový
 - meranie 2x
 - dvojlúčový
 - súčasné meranie

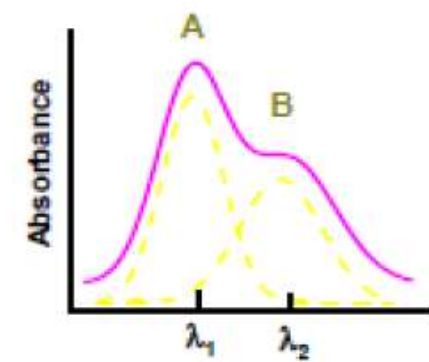
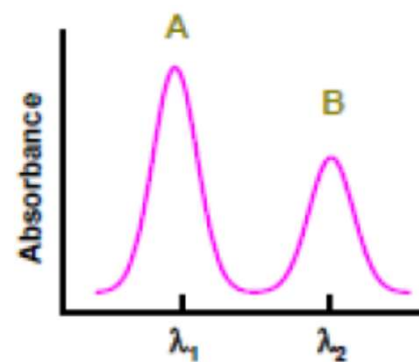


Kyvety

- sklo, plasty - absorpcia pod 300 nm
- vzduch – absorpcia pod 200 nm



- vplyv dráhy lúča
 - hrubšia kyveta
 - nárast absorbancie



Lambert-Beerov zákon

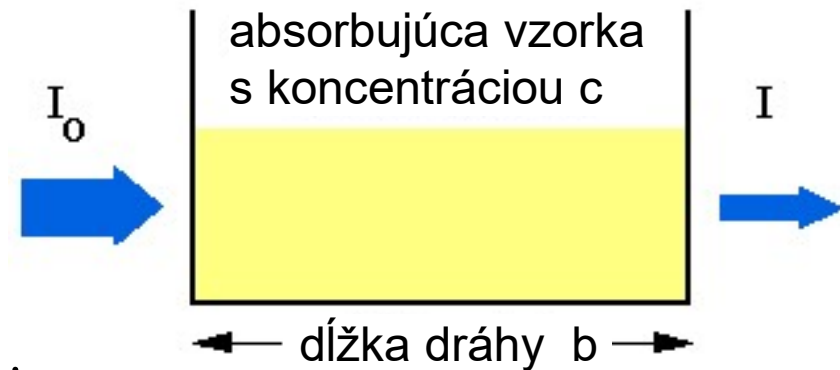
- lineárna závislosť medzi absorbanciou a koncentráciou

- $A = a(\lambda) \cdot b \cdot c$

- A – meraná absorbancia
- $a(\lambda)$ – absorpčný koeficient závislý na vlnovej dĺžke
- b – dĺžka trasy žiarenia v analyzovanej látke
- c – koncentrácia analytu (vzorky)

- $T = I/I_0$

- T – transmitancia
- I – intenzita preneseného žiarenia
- I_0 – intenzita dopadajúceho žiarenia

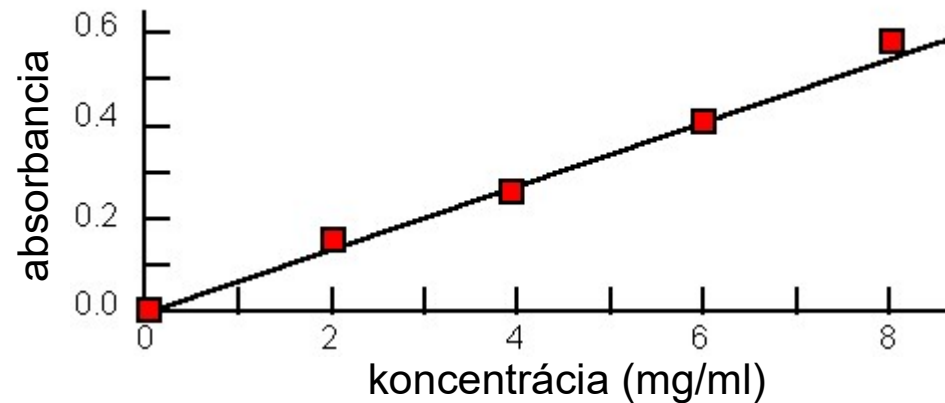


- $A = -\log T = -\log (I/I_0)$

Lambert-Beerov zákon (pokr.)

- obmedzenia linearity – chemické a prístrojové
 - odchýlky absorpčných koeficientov pri vysokých koncentráciách
 - rozptyl žiarenia časticami vo vzorke
 - fluorescencia alebo fosforescencia vzorky
 - zmeny indexu lomu pri vysokých koncentráciách
 - posuny v chemickej rovnováhe ako funkcia koncentrácie
 - nemonochromaticnosť žiarenia
 - rozptylové žiarenie

- pracovná krivka
 - analytické štandardy
 - linearizácia



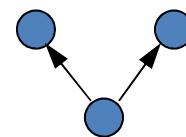
Infračervená spektroskopia

- blízka IČ oblasť: $13\,000 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$
 - vyššie harmonické vibrácie (overtóny)
 - nižšia intenzita pásov
- stredná IČ oblasť: $4\,000 - 400\text{ cm}^{-1}$
 - najdôležitejšia oblasť pre štruktúrnu analýzu
 - 4 principiálne oblasti podľa druhu vibrujúcich väzieb
- ďaleká IČ oblasť: $400 - 100\text{ cm}^{-1}$
 - skeletálne vibrácie molekúl s ťažkými atómami

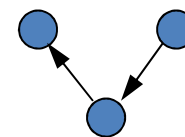
Vibrácie molekúl

- valenčné – zmena dĺžky väzby

- symetrické (1)
- antisymetrické (2)



(1)

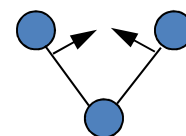


(2)

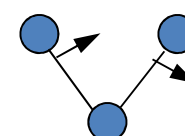
- deformačné – zmena uhlu väzby

- rovinné

- nožnicové (1)
- kyvadlové (2)



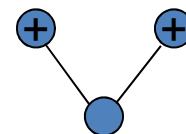
(1)



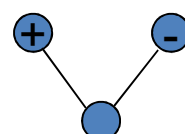
(2)

- mimorovinné

- vejárovité (3)
- krútiace (4)



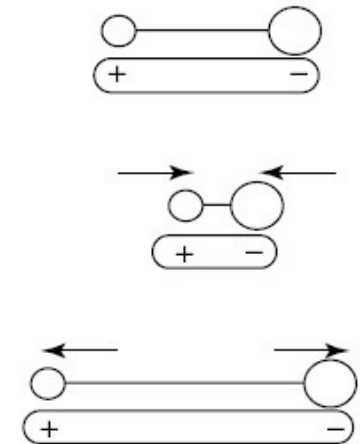
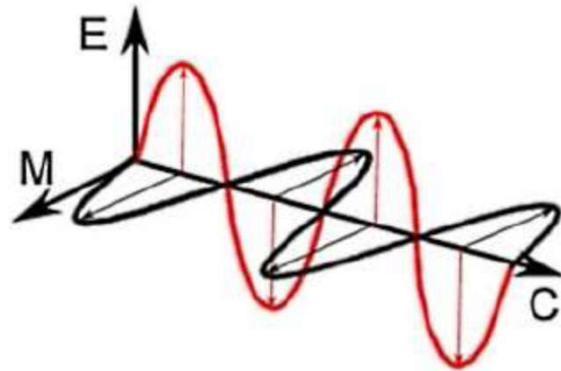
(3)



(4)

Aktivita vibrácie

- vznik infračerveného spektra
 - interakcia oscilujúceho elektrického vektora elmg. žiarenia s oscilujúcim dipólovým momentom väzby

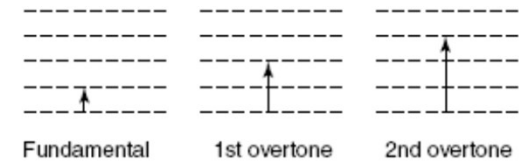


- zmena dipólového momentu = intenzita absorpčného pásu
- ak nedochádza k zmene dipólového momentu, molekula neabsorbuje infračervené žiarenie (napr. O_2 , N_2 , Cl_2)
- dipólový moment súvisí so **symetriou molekuly**

Štruktúrna analýza

- počet pásov súvisí so symetriou molekuly, a teda jej štruktúrou

- jednoduchšie IČ spektrá pre symetrické molekuly
- **degenerované vibrácie** – vibrácie s rovnakou frekvenciou
- **overtóny** – zvyšujú počet vibrácií pre vyššie harmonické



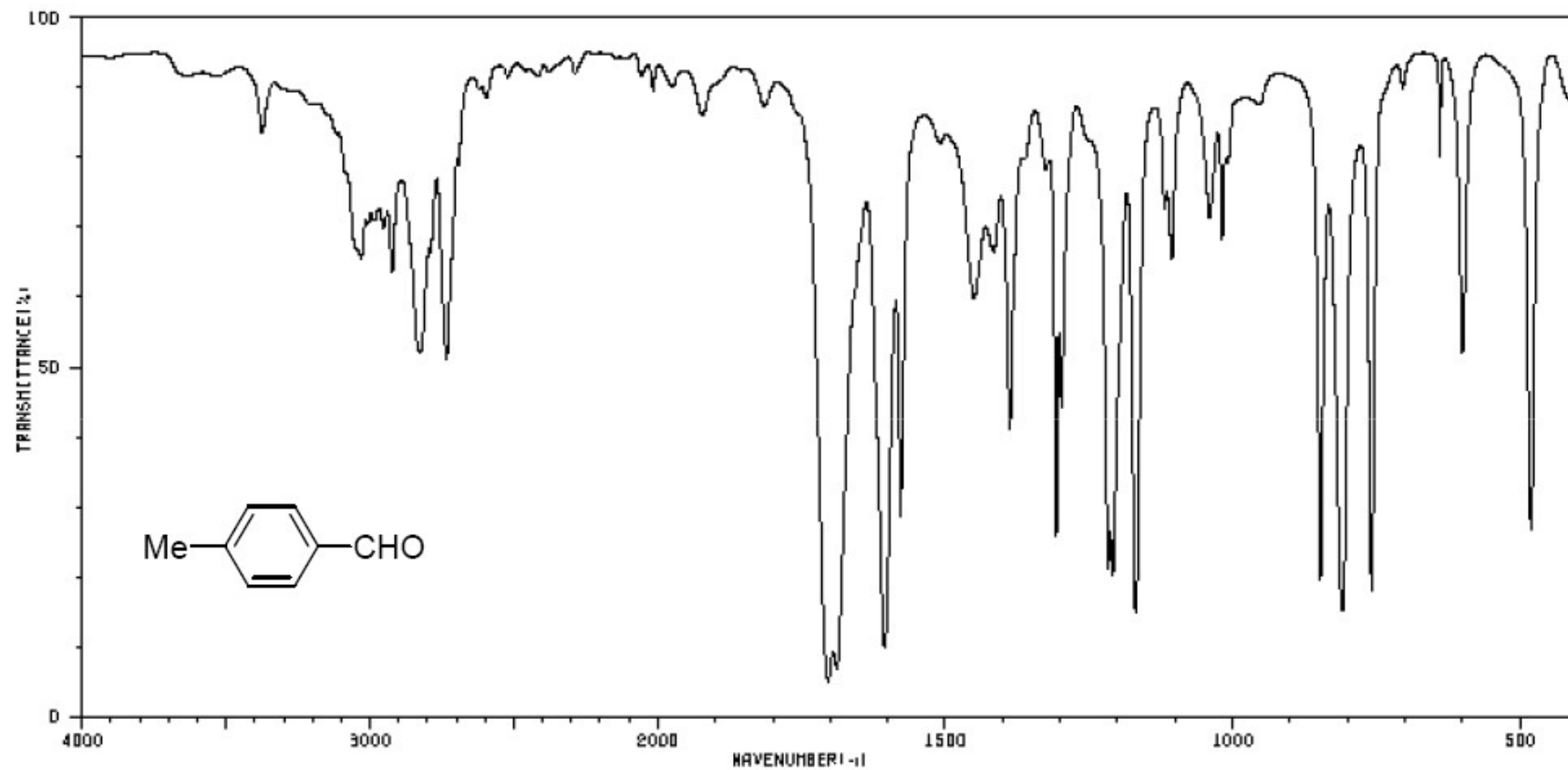
- **kombinačné vibrácie** – súčet alebo rozdiel málo odlišných frekvencií normálnych vibrácií
 - **Fermiho rezonancia** – frekvencia fundamentálneho prechodu sa rovná niektorej harmonickej alebo kombináčnej frekvencii
- IČ poskytuje informácie o:
 - polárnych väzbách v molekule, t.j. o funkčných skupinách s heteroatómami
 - **charakteristické vibrácie** – relatívne nezávislé od zvyšku molekuly

Absorpcie v IČ spektrách

- **pozícia** pásu závisí od: (merania pri nízkom tlaku a vysokom spektrálnom rozlíšení)
 - redukovanej hmotnosti atómov
 - ľahké atómy dávajú vyššie frekvencie
 - sily väzby
 - silné väzby dávajú vyššie frekvencie
- **intenzita** pásu závisí od:
 - zmeny v dipólovom momente
 - veľká zmena dáva intenzívnu absorpciu
- **šírka** pásu závisí od:
 - vodíkových väzieb
 - skupenstva, rozpúšťadla
 - Dopplerovo rozšírenie (závisí od tlaku v plynach)

IČ spektrum

- závislosť transmitancie (priepustnosti) $T = I/I_0 \cdot 100$ (%)
od vlnočtu $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$ (cm⁻¹)



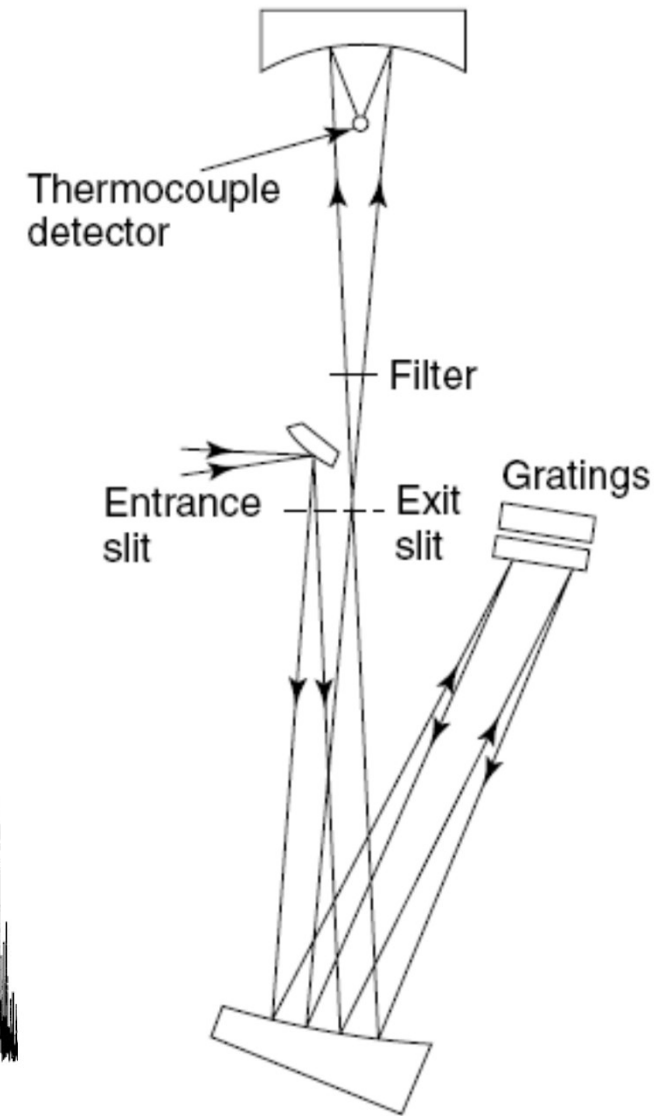
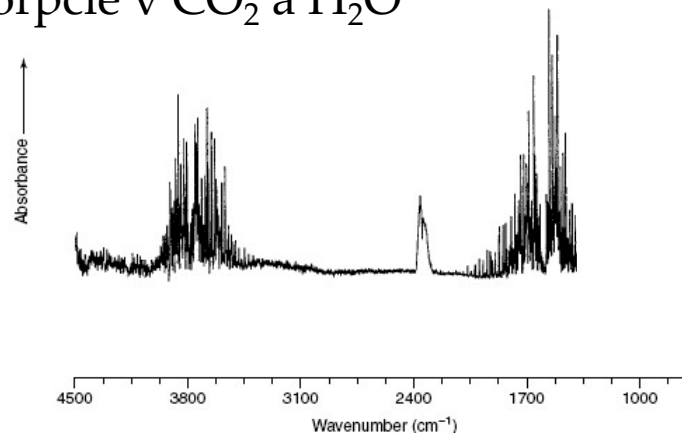
Experimentálna technika

■ disperzný infračervený spektrometer

- zdroj IČ žiarenia
- kyveta so vzorkou
- monochromátor
- detektor + registračné zariadenie

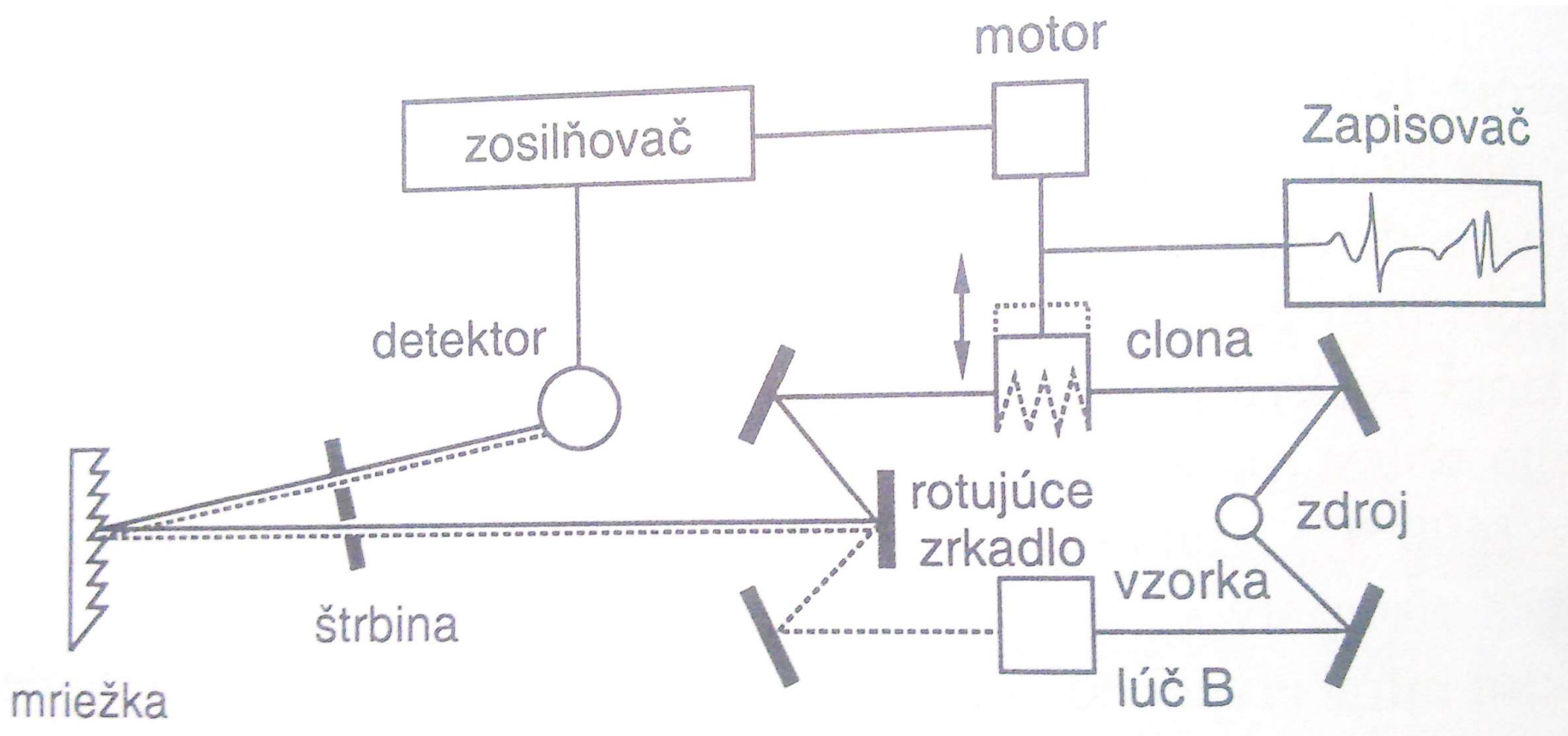
■ konštrukcia

- jednolúčové
- dvojlúčové (s mriežkovým monochromátorom)
 - kompenzácia absorpcie v CO_2 a H_2O z atmosféry



Dvojlúčový IČ spektrometer

- optická kompenzácia intenzity referenčného lúča a lúča prechádzajúceho vzorkou → **optická** nula
- elektronická kompenzácia signálov → **elektrická** nula



Komponenty spektrometra

- zdroj žiarenia
 - Nernstova lampa – tyčinka z keramického ZrO_2 žeravená na $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$
 - glowbar – tyčinka z SiC odporovo žeravená elektrickým prúdom
- monochromátor
 - odrazové mriežky (1 nemôže obsiahnuť celú oblasť $4\,000 - 200\text{ cm}^{-1}$)
 - 100 vrypov/mm: $4\,000 - 600\text{ cm}^{-1}$
 - 25 vrypov/mm pre nižšie vlnočty
 - rozlišovacia schopnosť 0.5 cm^{-1}
- detektor
 - tepelné účinky – termočlánok (Sb+Bi, Ag+Pb) – pomalá odozva
 - elektrické účinky – termorezistory (TGS, DTGS – deuterovaný triglicínsulfát) – rýchla registrácia
 - polovodič – PbS, MCT (Mercury-Cadmium-Tellurid) – treba chladiť

FT-IR

- výhody v porovnaní s disperzným IČ spektrometrom
 - Fellgettova výhoda:
 - snímanie v celom rozsahu frekvencií súčasne
 - kratšie časy snímania
 - Jacquinotova výhoda:
 - pokles svetelnosti so stúpajúcim rozlíšením (užšia štrbina) u monochromátorových spektrometrov
 - svetelnosť interferometra daná konštrukciou
 - Connesova výhoda:
 - laserové monitorovanie polohy zrkadla zvyšuje presnosť údajov

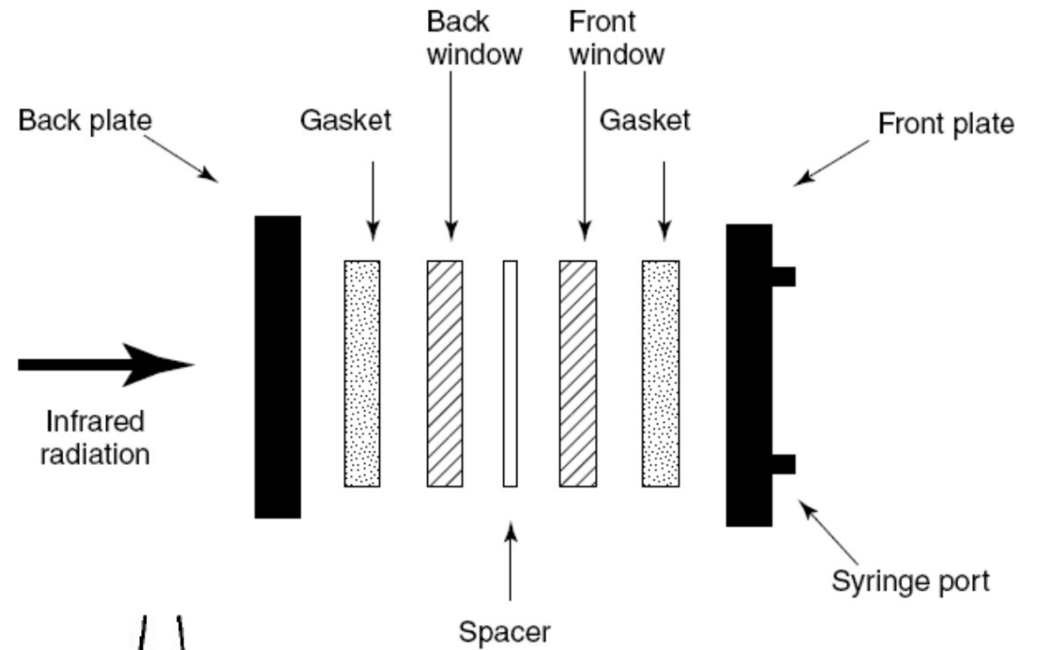
- zdroje žiarenia:
 - glowbar (SiC): 5 000 – 250 cm^{-1}
 - W žiarovka: blízka IČ oblasť do 10 000 cm^{-1}
 - Hg výbojka: ďaleká IČ oblasť do 20 cm^{-1}

Úprava vzoriek na meranie

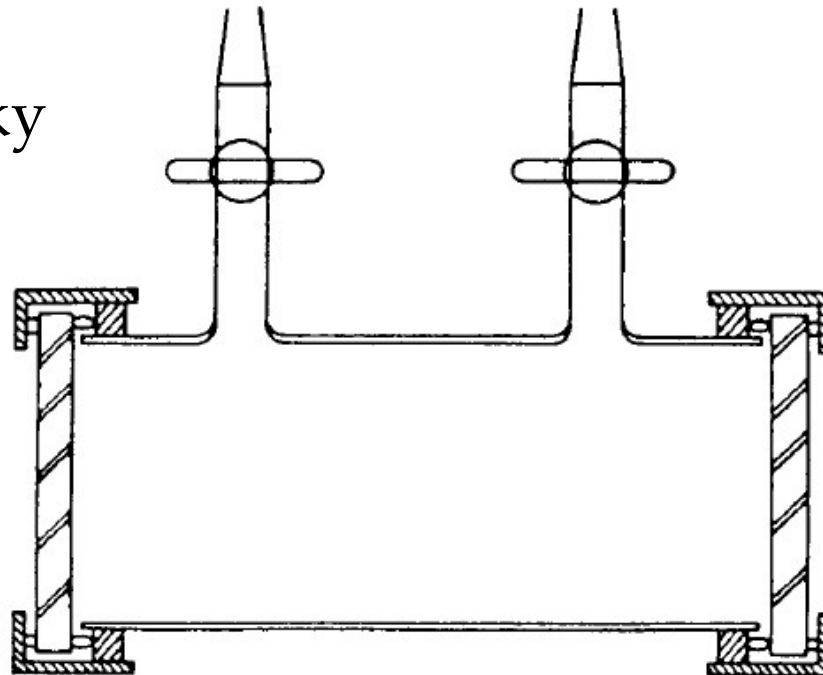
- plynné látky:
 - malá hustota – treba dlhú dráhu (alebo vyšší tlak)
 - kyvetou je dlhý valec z NaCl alebo KBr → dlhocestné kyvety
- kvapalné vzorky:
 - kapilárny film (nakvapkanie vzorky medzi 2 platničky)
 - kyvety – dištančná fólia 0.01 – 1 mm (kovová alebo teflónová) medzi okienkami
- tuhé látky:
 - silne absorbujú IČ žiarenie → nemožné vytvoriť tenký film
 - tablety z KBr, emulzie (nujol), filmy
 - roztoky (kyveta s rozpúšťadlom v referenčnom lúči)

Kyvety na meranie

- kvapalné vzorky

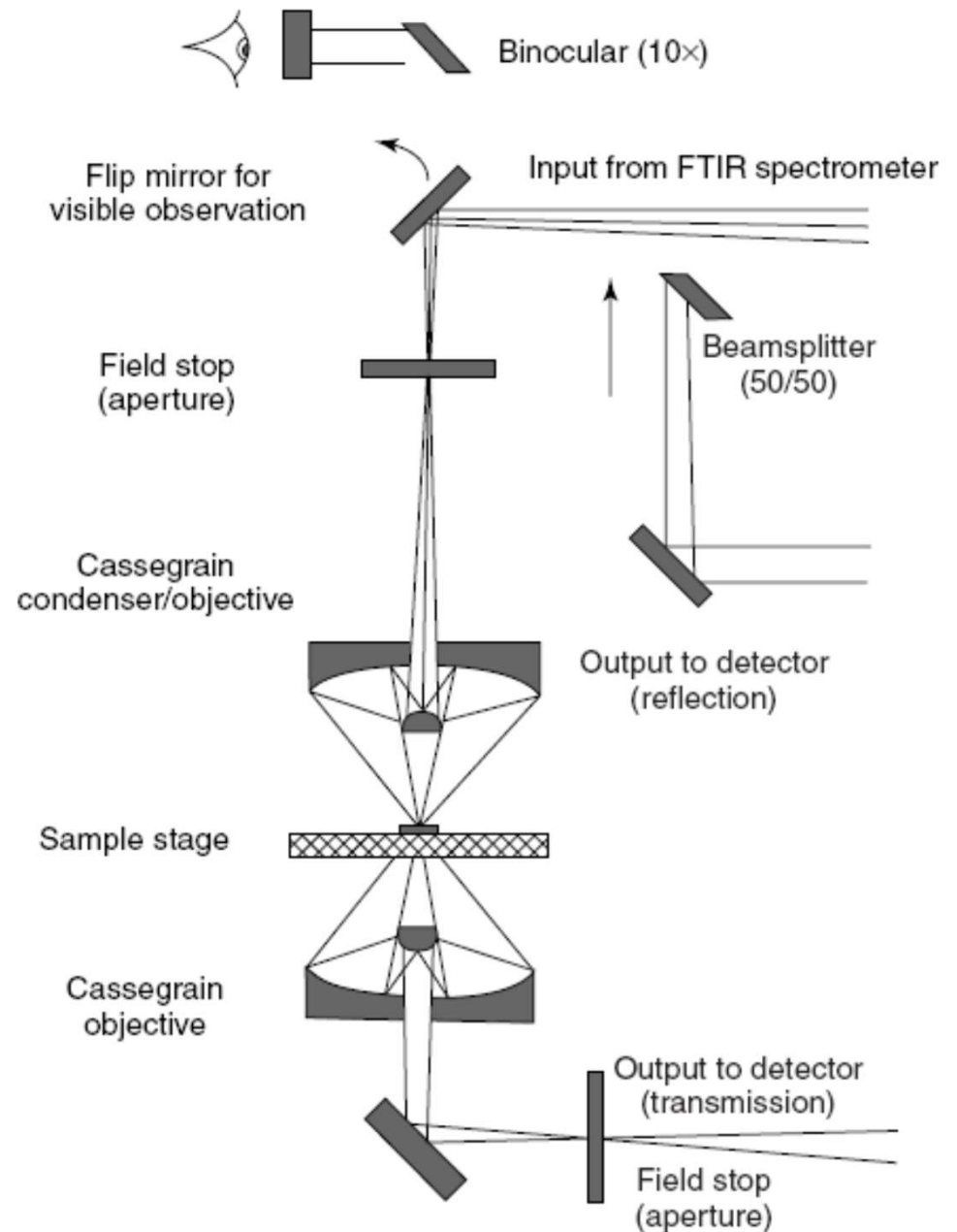


- plynné vzorky



FT-IR mikroskop

- μm vzorky
- transmisa aj odrazová technika



Aplikácie IČ v praxi

- sledovanie priebehu chemických reakcií
 - reakčná kinetika
 - detekcia intermediátov
- analýza polymérov
 - vznik
 - štruktúra
 - degradácia
- biologické aplikácie
 - štúdium proteínov, sacharidov, nukleových kyselín, lipidov
- analýza potravín
 - obsah alkoholu v nápojoch
- environmentálne analýzy

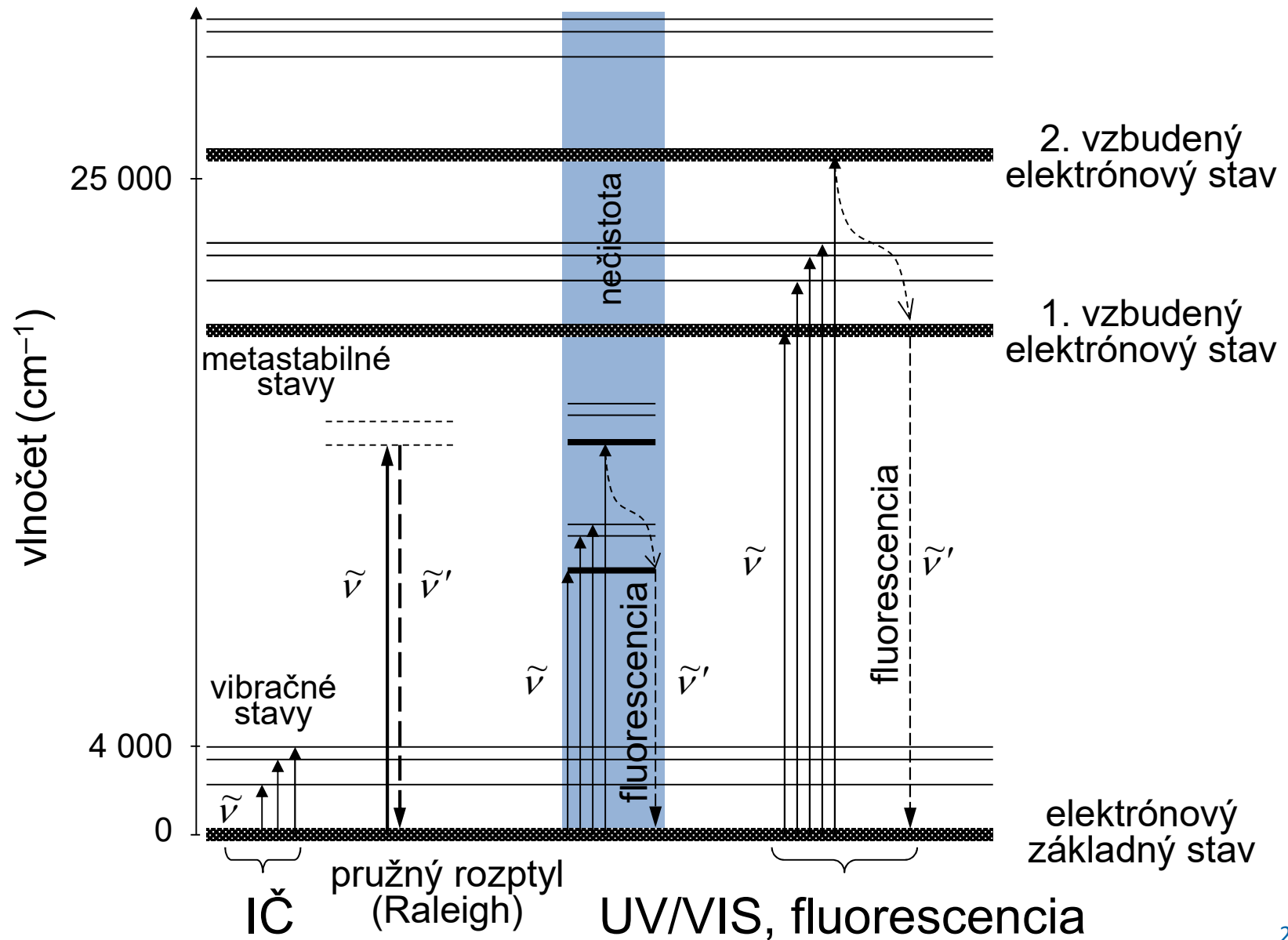
Ramanova spektroskopia - história

- jemná štruktúra pásov vo vibračných spektrách
 - → zmeny rotačných stavov: vibračno-rotačné spektrá (plyny)
 - čisté rotačné spektrá (ďaleká IČ a mikrovlnná oblasť: $0.1 - 100 \text{ cm}^{-1}$)
- teoreticky predpovedaný rozptyl monochromatického žiarenia so zmenami frekvencie
 - Adolf Smekal (1923) → Rayleigh (1871), Einstein (1910)
→ Compton (X-lúče)
- marec 1928: C. V. Raman, K. S. Krishnan
 - L. A. Ramdas – Ramanov jav
- júl 1928: G. S. Landsberg a L. J. Mandelštam (Moskva)
 - kombinačný rozptyl
- 1961 – objavenie laseru → rozvoj techniky
- 1977 – Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)
- 1997 – Single Molecule SERS

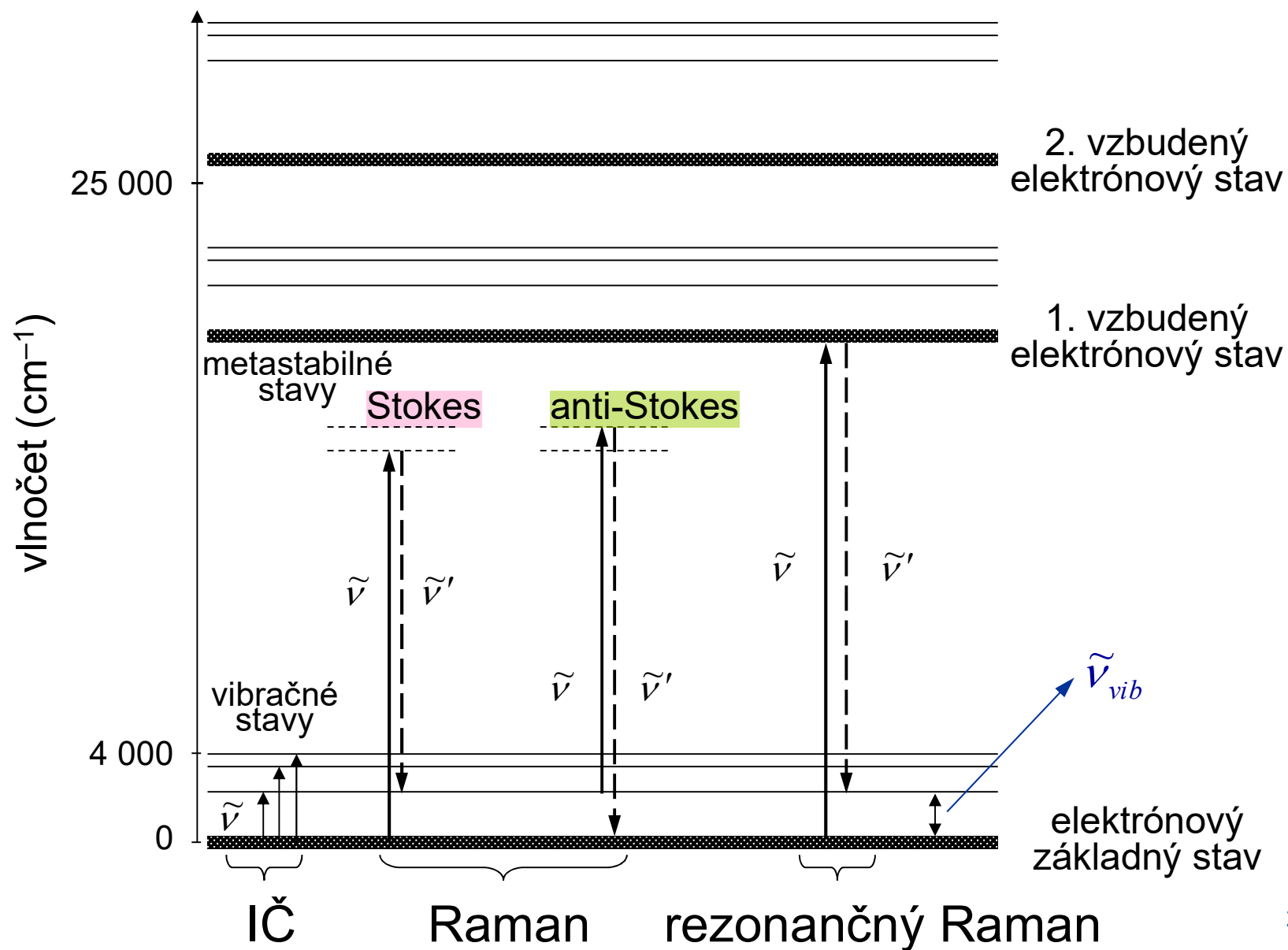


sir Raman,
Chandrasekhara Venkata
1888-1970
Nobelova cena 1930

Hlavné optické prechody



Ramanov rozptyl



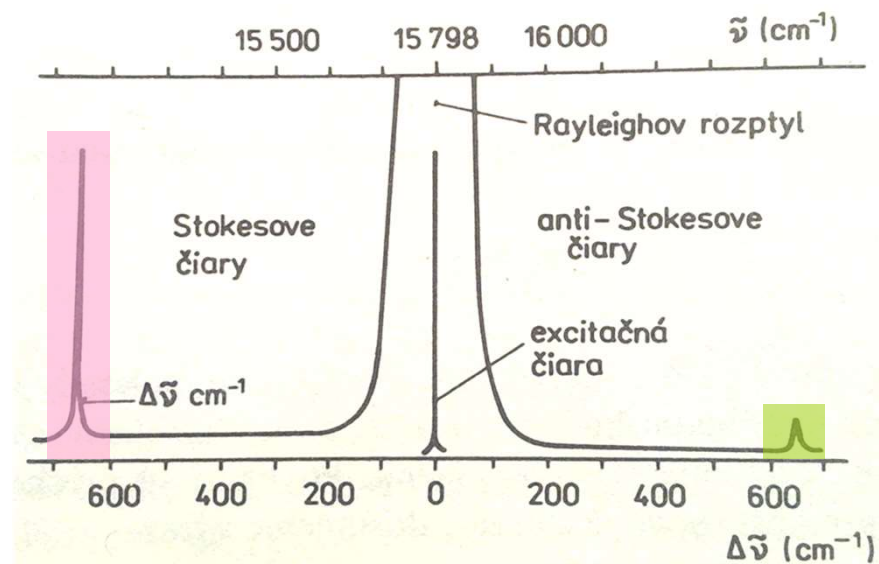
Vznik Ramanovho žiarenia

- dopad žiarenia → indukovanie dipólového momentu molekuly
 - $\mu = \alpha \cdot E$
- zmena polarizovateľnosti - α
 - IČ zmena dipólového momentu

$$p = \alpha E \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} q E \left\{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})] \right\}$$

$$\Delta \nu = \nu_{vib} = \nu_0 \pm \nu'$$

α – polarizovateľnosť
 q – vnútorné súradnice
 E – intenzita elektrického poľa dopadajúceho žiarenia



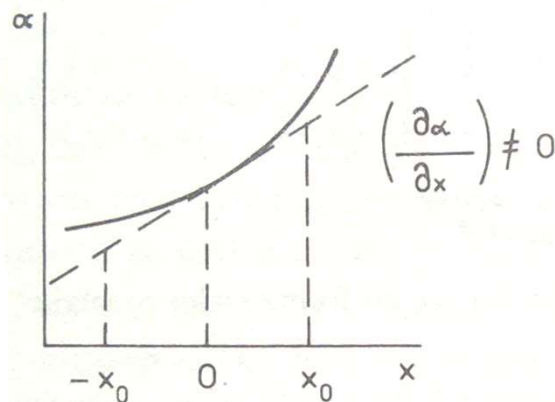
Ramanovo spektrum

- zmena polarizovateľnosti:

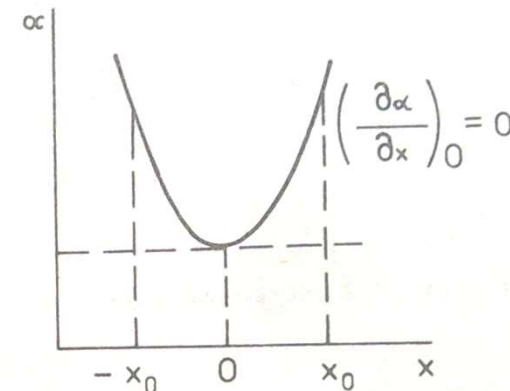
$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} \neq 0$$

- rotácia akejkoľvek neguľovitej molekuly

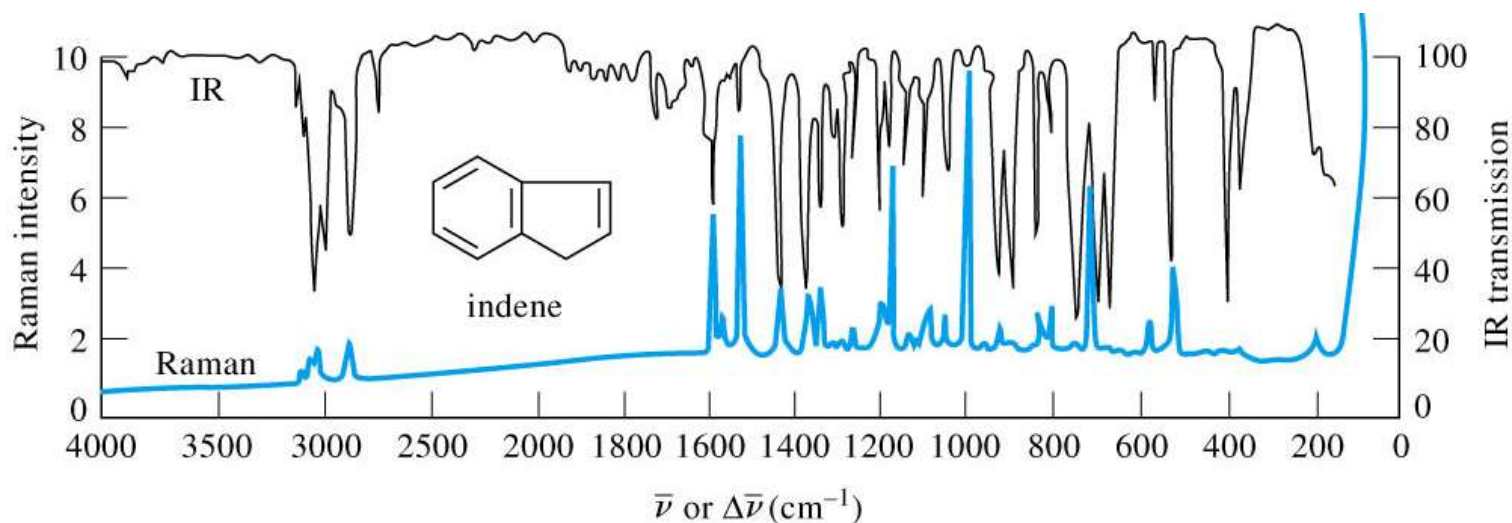
**symetrická vibrácia
aktívna v Ramanovi**



**antisymetrická vibrácia
aktívna v IČ**

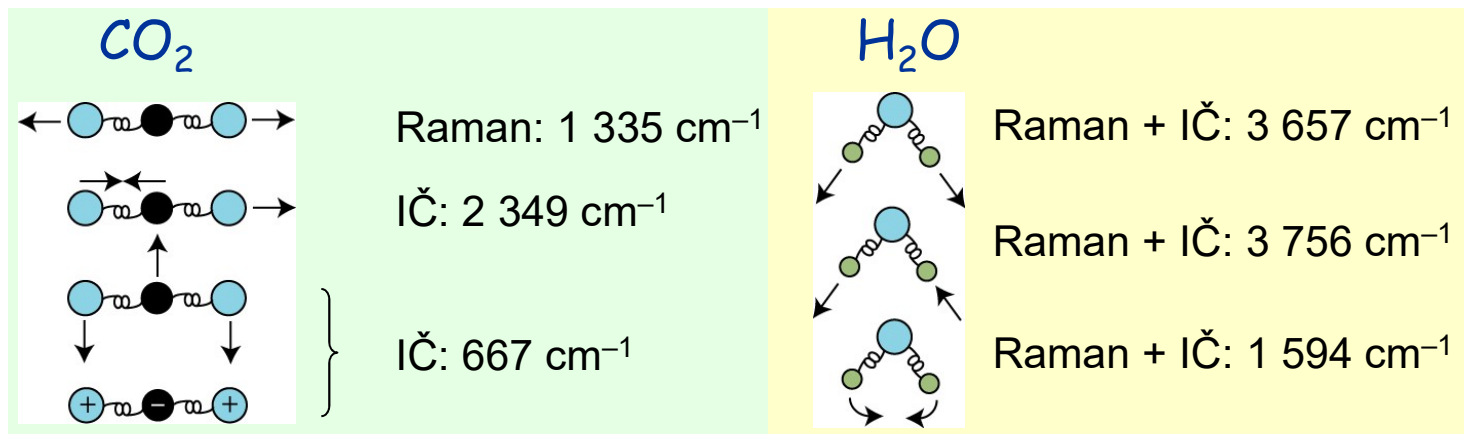


- komplementarita s IČ

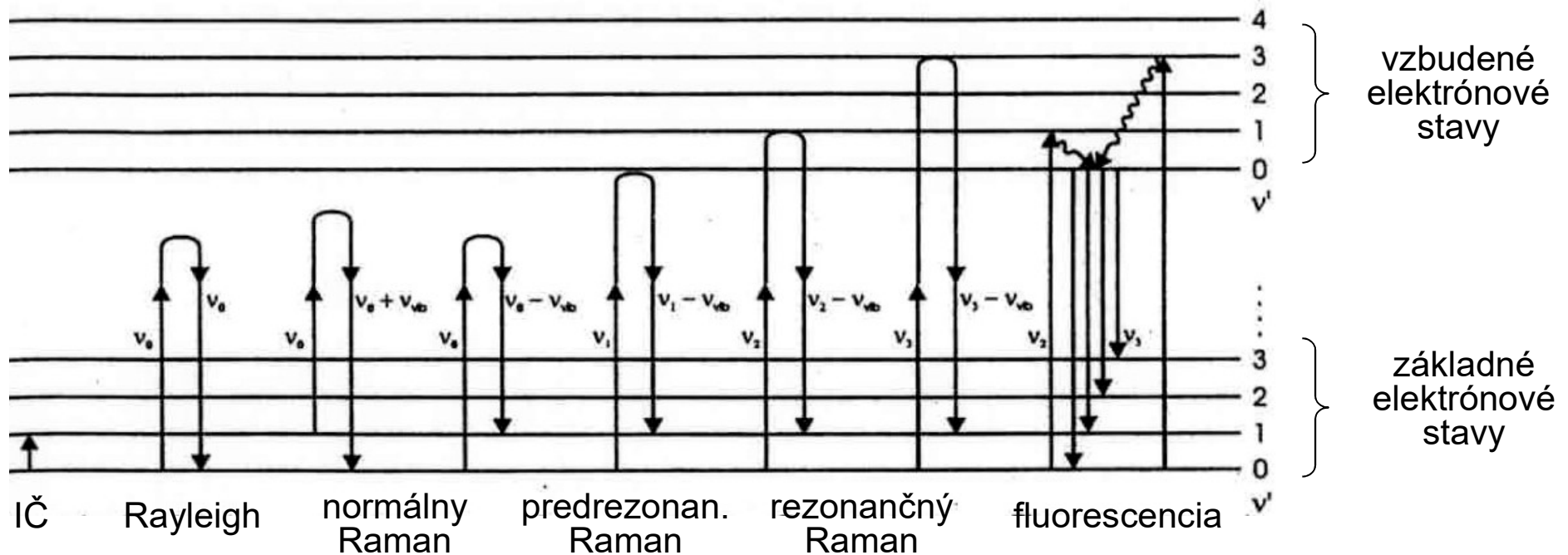


Vlastnosti Ramanovej spektrometrie

- založená na nepružnom rozptyle (nie transmisia alebo odraz)
 - kombinálny rozptyl vs. fluorescencia (!)
- výberové pravidlá – komplementárne k IČ
 - niektoré vibračné módy sú Raman aj IČ aktívne
- minimálna príprava vzoriek (plyn, kvapalina, tuhá látka)
 - nedeštruktívna, bežné prostredie (CO_2 , H_2O), biologické vzorky
- fluorescencia
- skúmanie molekulovej symetrie



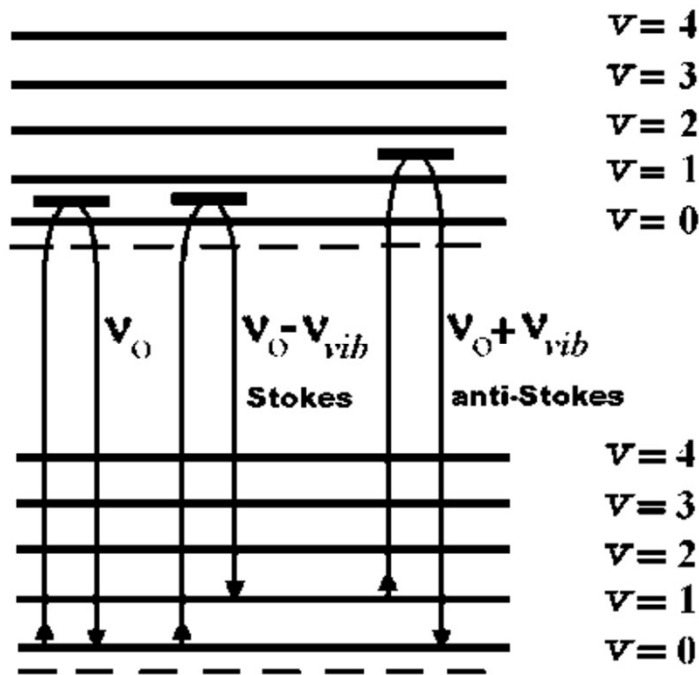
Rezonančný Ramanov rozptyl



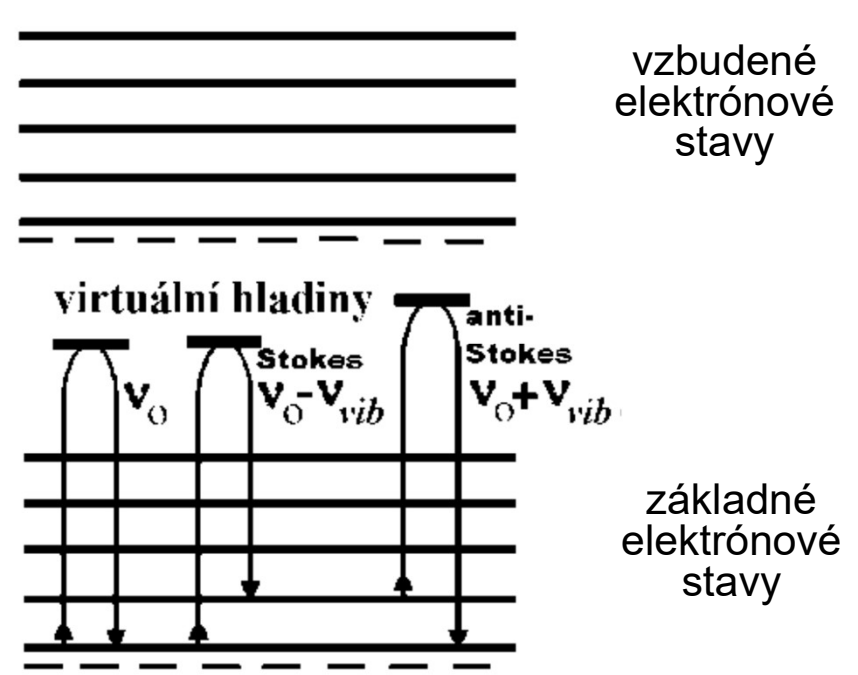
- Rayleighov rozptyl: $10^5 - 10^{12}$ -krát vyšší ako Ramanov
 - treba ho odfiltrovať
 - meranie Stokesových čiar
- rezonančný Ramanov rozptyl
 - zvýšenie intenzity $10^2 - 10^6$ -krát pomocou žiarenia blízkeho k elektrónovým prechodom

Vlastnosti

- Ramanov rozptyl **nezávisí** na dopadajúcom žiarení (ν_0)



excitácia vo viditeľnej oblasti



excitácia v blízkej IČ oblasti

Intenzita pásov

- Raman: úmerná $(\delta\alpha/\delta q)^2$ - zmena polarizovateľnosti
 - IČ: zmena kvadrátu dipólového momentu
- vyžiarená energia: $\Phi_R \propto \sigma(\nu_{ex}) \nu_{ex}^4 E_0 n_i e^{\frac{-E_i}{kT}}$
- pomer intenzít čiar: $\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{(\nu_0 + \nu_{vib})^4}{(\nu_0 - \nu_{vib})^4} e^{-h\nu_{vib}/kT}$
 - možnosť stanoviť teplotu vzorky (T $\uparrow\downarrow$ Stokes; T $\uparrow\uparrow$ anti-Stokes)
- účinný prierez $\sigma(\nu_{ex})$:
 - cieľová plocha reprezentovaná molekulou pre rozptyl

$\sigma(\nu_{ex})$ – účinný prierez (cm²)
 ν_{ex} – frekvencia vzбудenia
 E_0 – intenzita elektrického poľa dopadajúceho žiarenia
 n_i – počet častíc v stave i

proces	účinný prierez pre	σ (cm ²)
absorpcia	UV	10 ⁻¹⁸
absorpcia	IČ	10 ⁻²¹
emisía	fluorescencia	10 ⁻¹⁹
rozptyl	Rayleigh	10 ⁻²⁶
rozptyl	Raman	10 ⁻²⁹
rozptyl	rezonančný Raman	10 ⁻²⁴
rozptyl	SERS	10 ⁻¹⁶

SERM

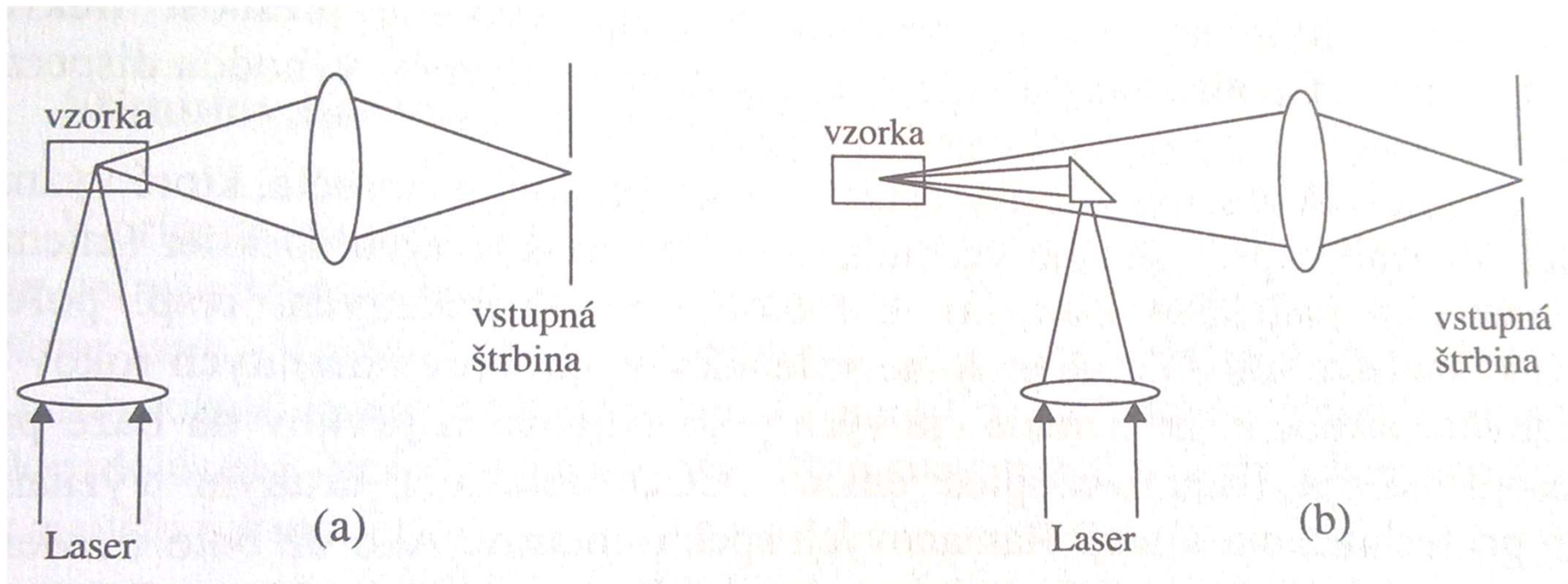
- Surface-enhanced Raman Scattering
- povrchovo zosilnený Ramanov rozptyl
- vybudením povrchových plazmónov vzrastie signál 10^3 - 10^6 -krát
- vzorky sú adsorbované na povrchu koloidov Ag, Au, Cu

Komponenty spektrometrickej trasy

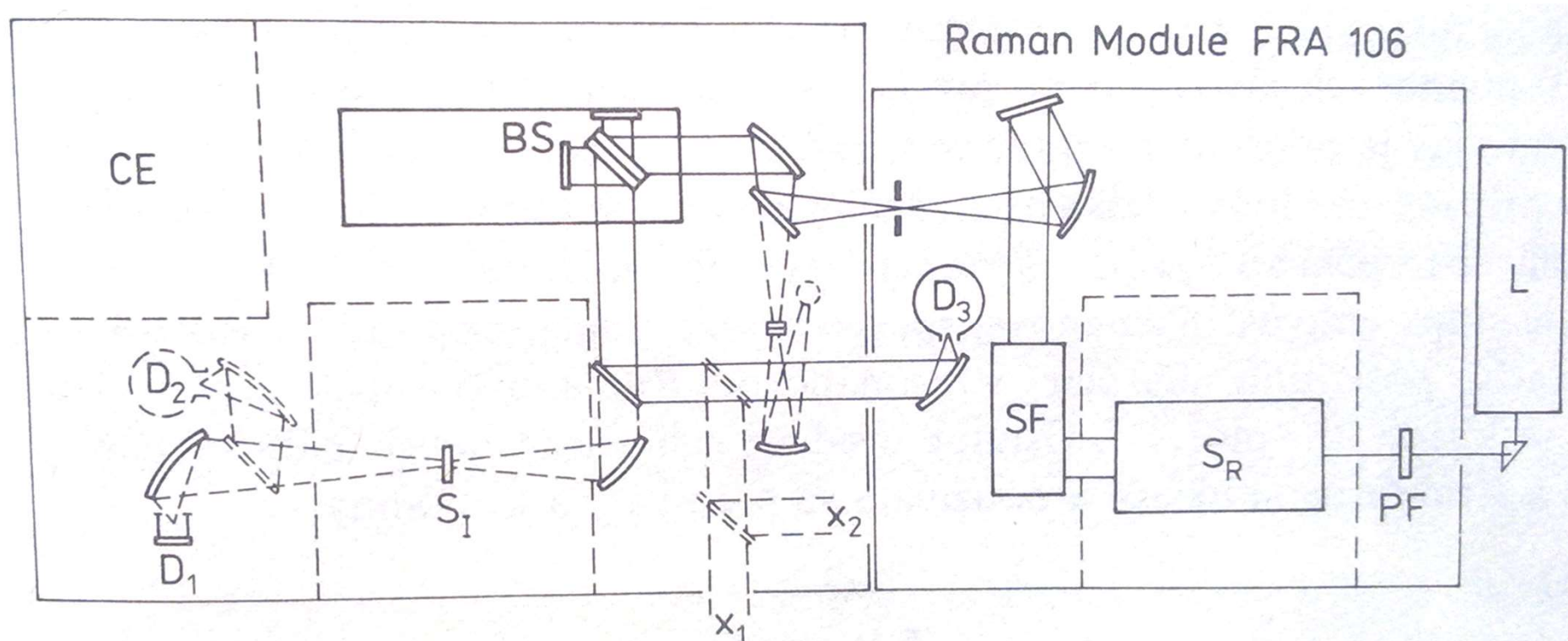
- zdroj monochromatického žiarenia - laser
 - monochromaticnosť, vysoký plošný výkon, koherentnosť, polarizácia
 - He-Ne: 633 nm, Ar⁺: 488 nm, 496 nm, 514 nm, Kr⁺: 568 nm, 647 nm
 - Nd:YAG: 1 064 nm
 - plynulo preladiteľné lasery
 - obmedzovanie výkonu kvôli možným vplyvom na vzorku (ohrev)
- kyvetový priestor
 - filter (odstránenie plazmového žiarenia z lasera)
 - objektívová optika, nastaviteľný držiak kyviet (polohovanie vzorky), kolimátor
- monochromátor
 - viacstupňový – oddelenie Rayleighovo žiarenia
- detektor
 - detekcia vo viditeľnej oblasti s nízkou intenzitou fotonásobiče

Iluminácia vzorky

- usporiadanie optiky pre zber dát
 - 90° geometria (a)
 - 180° geometria (b)

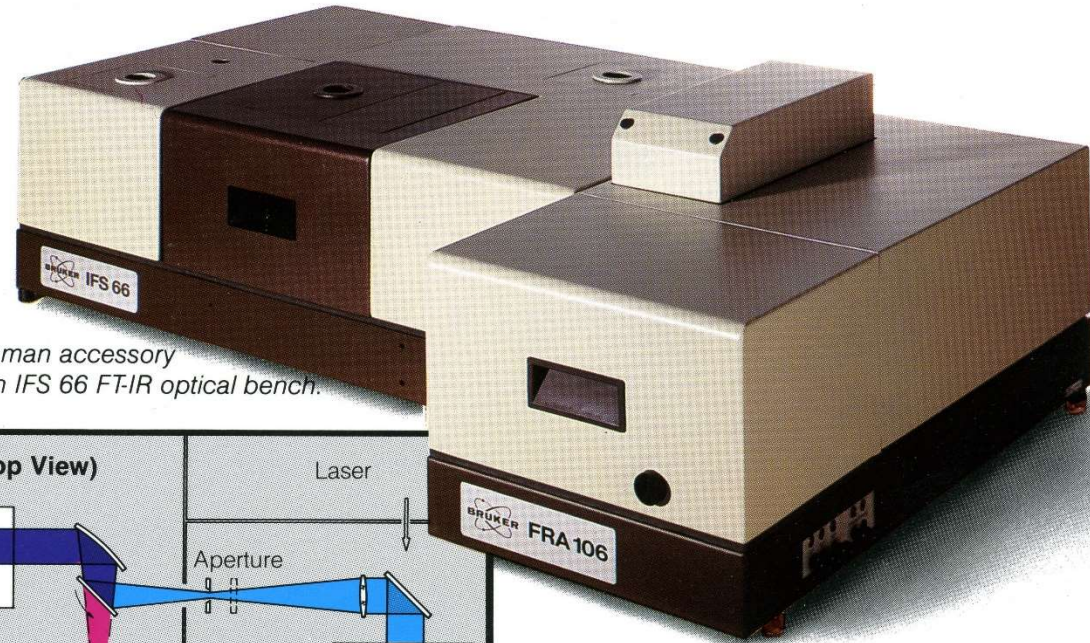


FT Raman

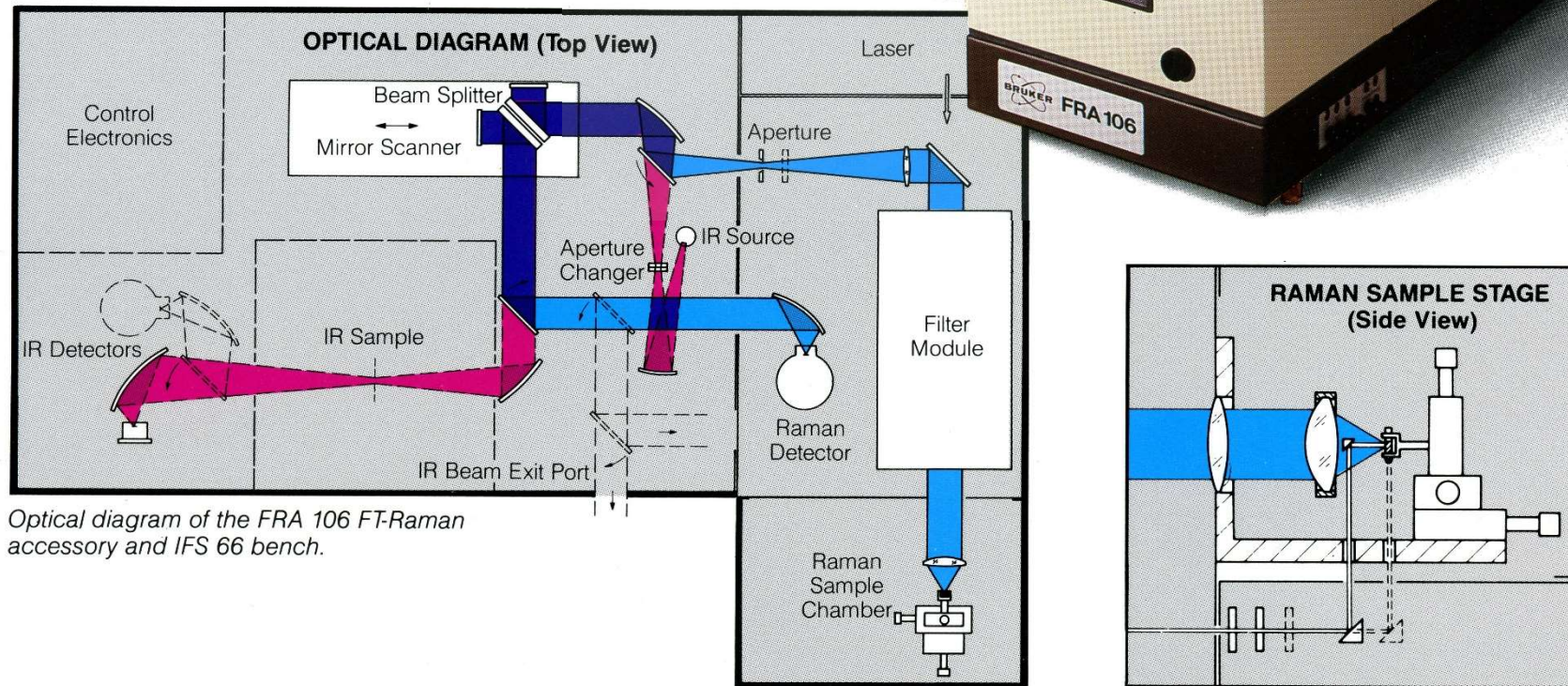


- D₁-D₃ – detektory
- BS – delič lúčov
- S₁ – vzorka pre IČ
- S_R – vzorka pre Raman
- CE – elektronika
- PF – primárny filter
- SF – sekundárny filter
- L - laser
- X₁, X₂ – výstupy lúča pre prídavné zariadenia

FT IR + FT Raman



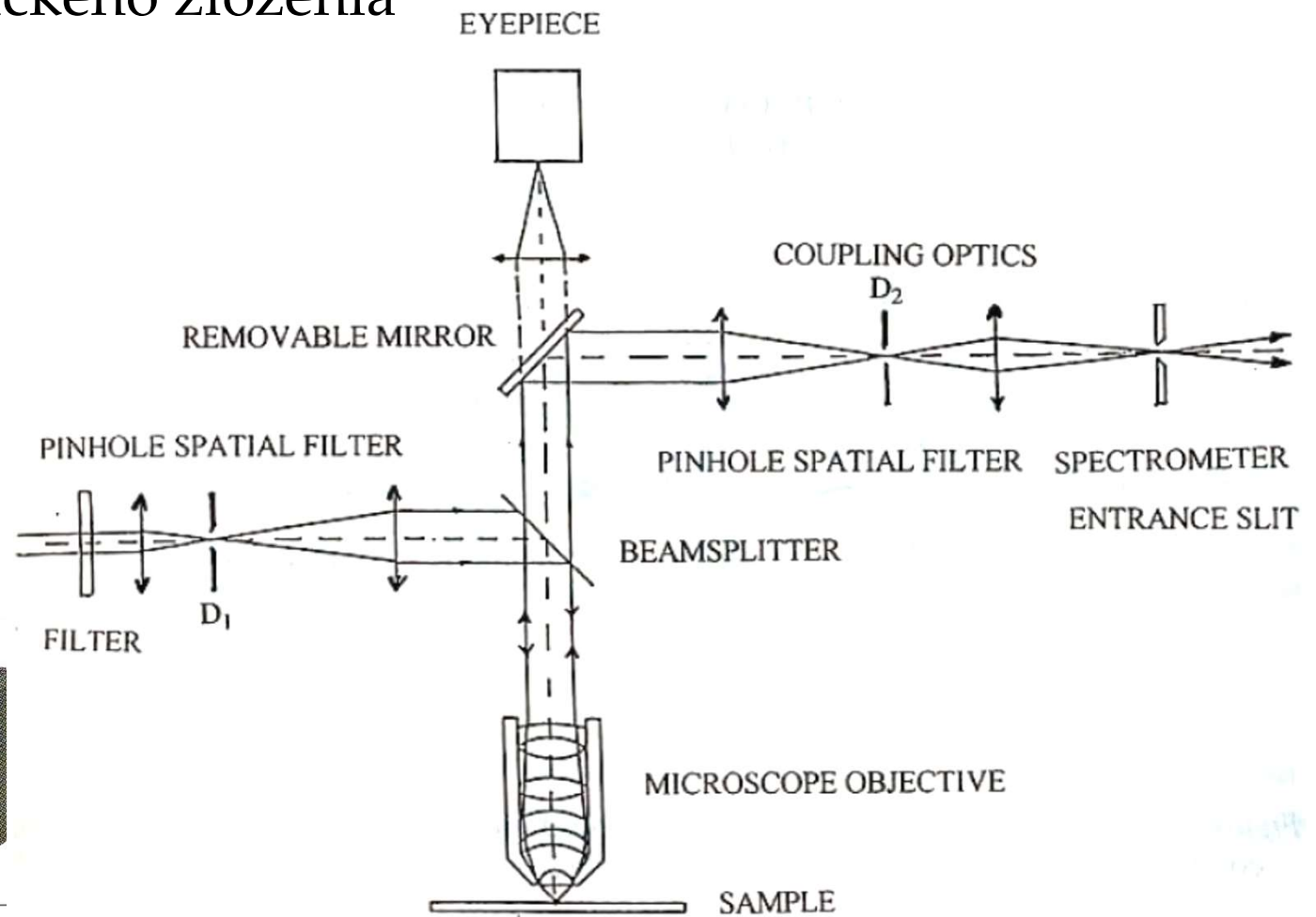
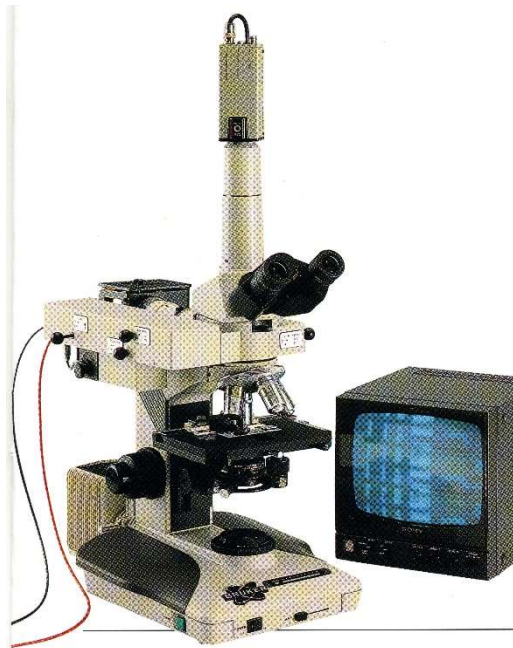
Raman accessory
on IFS 66 FT-IR optical bench.



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

Ramanov mikroskop

- mapy chemického zloženia



Mobilné sondy



Aplikácie

- polyméry – fotolabilné materiály
- anorganické materiály
 - korózne vrstvy, povrchy pevných diskov, kremík, amorfný uhlík, diamant
- organické materiály
 - supramolekulárne systémy, systémy na nosičoch
 - biologické vzorky – in vivo, in vitro
- farmácia – liečivá, drogy
- geologické vzorky – minerály, horniny
- archeologické a umelecké artefakty

