

Optické spektroskopie 1

LS 2014/15

Martin Kubala

585634179

mkubala@prfnw.upol.cz

Velikosti objektů v přírodě

- Dítě ~ 1 m (10^0 m)
- Prst ~ 2 cm (10^{-2} m)
- Vlas ~ 0.1 mm (10^{-4} m) ← Rozlišení oka
($d \sim 0,1$ mm)
- Buňka ~ 20 μ m (10^{-5} m)
- Mitochondrie ~ 1 μ m (10^{-6} m) ← Rozlišení optického
mikroskopu
($d = 0,61\lambda/NA$)
- Membrána ~ 7 nm (10^{-9} m)
- C – C vazba ~ 0.15 nm (10^{-10} m)

Pro sledování objektů < 250 nm (např. molekul) nám již zrak nestačí a musíme tedy použít jiné metody.

Biofyzikální metody

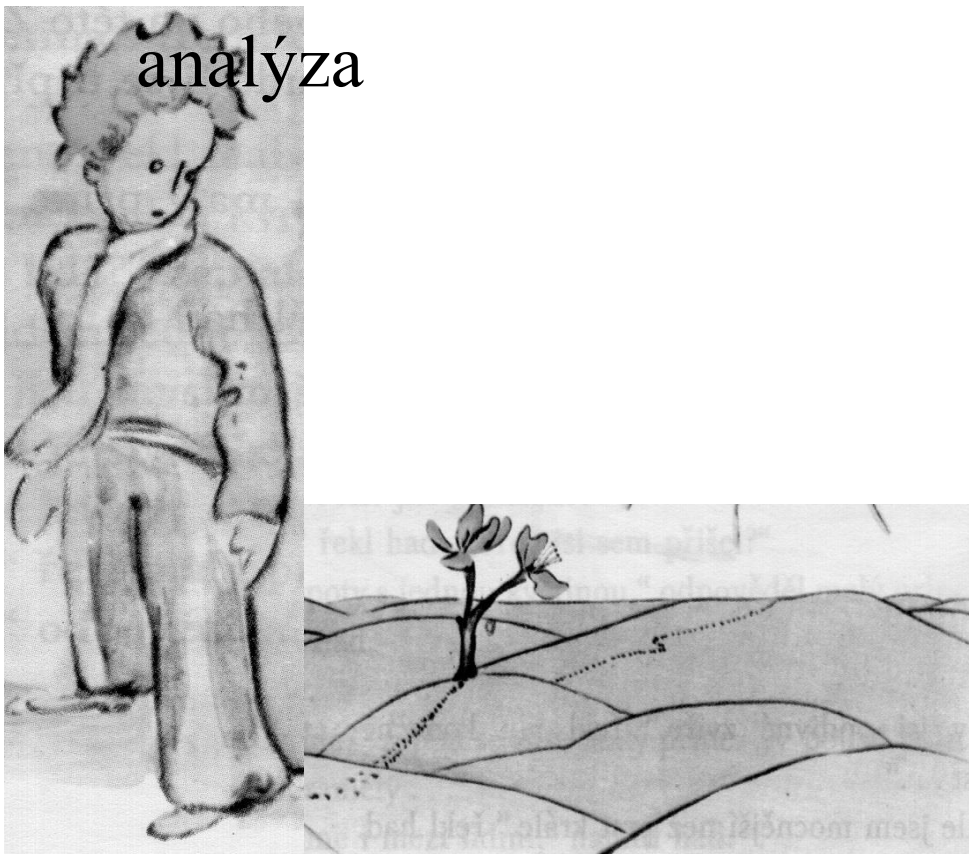
Přímé

Optická mikroskopie

Elektronová mikroskopie

RTG strukturní

analýza



Nepřímé

Magnetická rezonance jader
(NMR)

Paramagnetická rezonance
elektronů (EPR)

Absorpční spektroskopie

Fluorescenční spektroskopie

Rozptyl

Infračervená spektroskopie

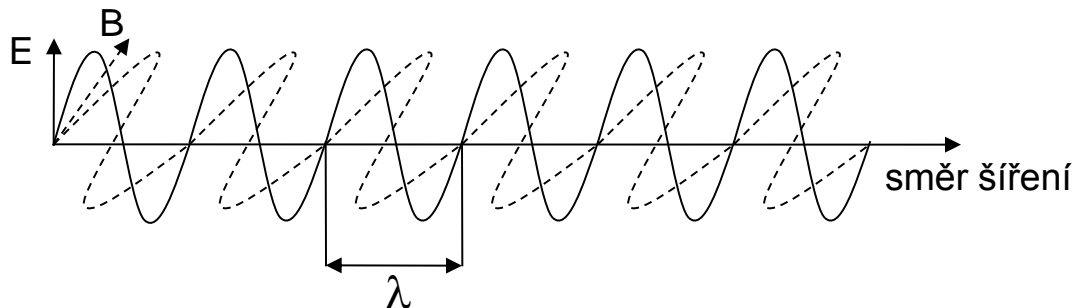
Ramanův rozptyl

Cirkulární dichroismus

... a další

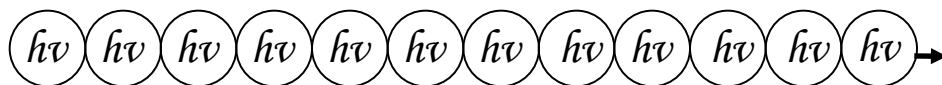
Vlastnosti světla

Vlnový model



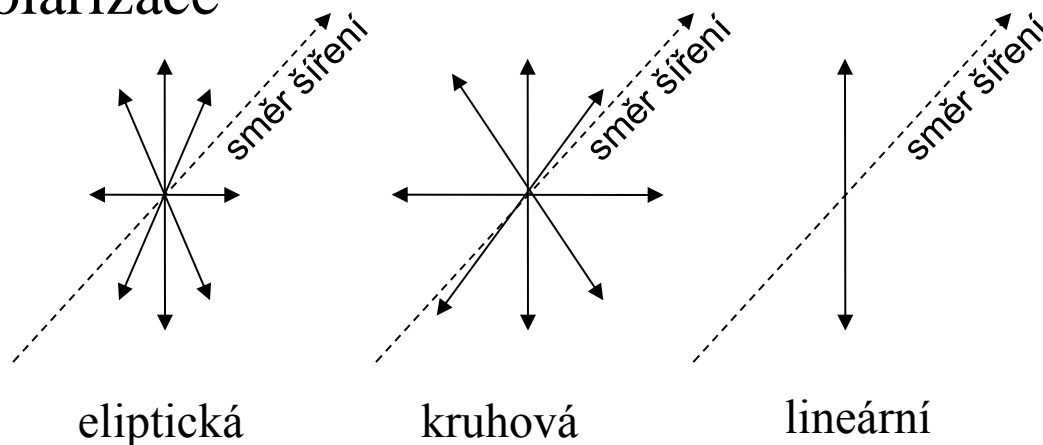
Světlo jako elektromagnetické vlnění, ve kterém kmitají vektory elektrického (E) a magnetického (B) pole ve směru kolmém na směr šíření světla (vektory E a B jsou navzájem také kolmé). Vlna je charakterizována vlnovou délkou λ a intenzitou elektromagnetického pole.

Korpuskulární model



Světlo jako proud částic (fotonů), z nichž každá nese kvantum energie o velikosti $h\nu$. Světlo je charakterizováno energií jednoho fotonu a jejich počtem.

Polarizace



Polarizace světla je obecně eliptická (vlevo), tzn., že intenzita elektrického pole je v různých směrech různá. V případě kruhově polarizovaného světla (uprostřed) je velikost elektrického pole ve všech směrech stejná, v případě lineárně polarizovaného světla (vpravo) naopak elektrický vektor kmitá pouze v jednom směru. Velikost šipky je ve vlnovém modelu úměrná velikosti vektoru elektrického pole, v korpuskulárním modelu pak pravděpodobnosti, že má foton polarizaci v daném směru.

Energie světla

Vlnový model	Korpuskulární model
Vlnová délka, vlnočet	Energie fotonu
Intenzita	Počet fotonů
Polarizace vlny	Polarizace fotonu

$$c = f \cdot \lambda$$

c...rychlost světla

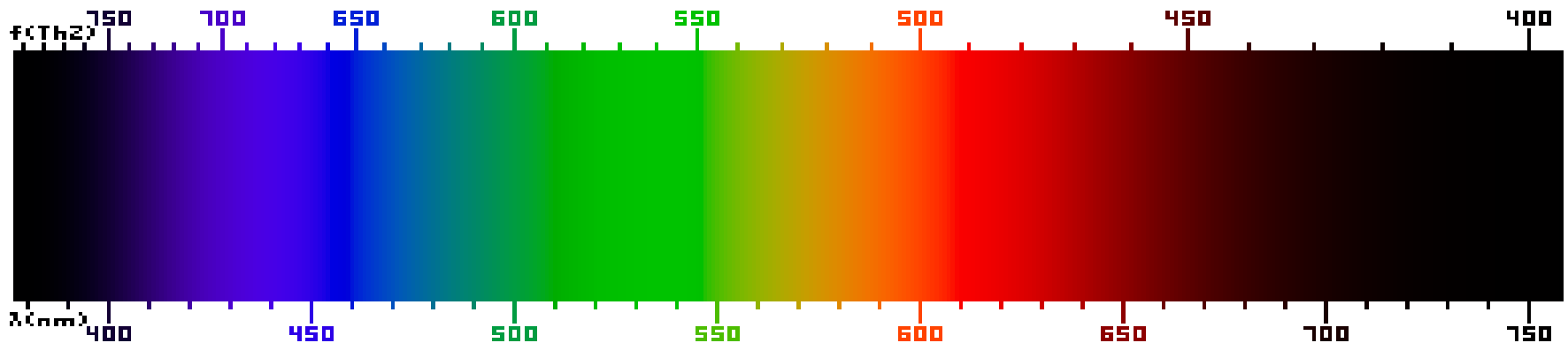
f...frekvence

λ ...vlnová délka

$$\lambda = 1/\nu$$

ν ...vlnočet

$$E = h \cdot f = hc / \lambda = hc \nu$$



Veličiny a jednotky

Vlnová délka - **nm**, μm

Vlnočet - **cm^{-1}** (= K)

Frekvence - **THz**

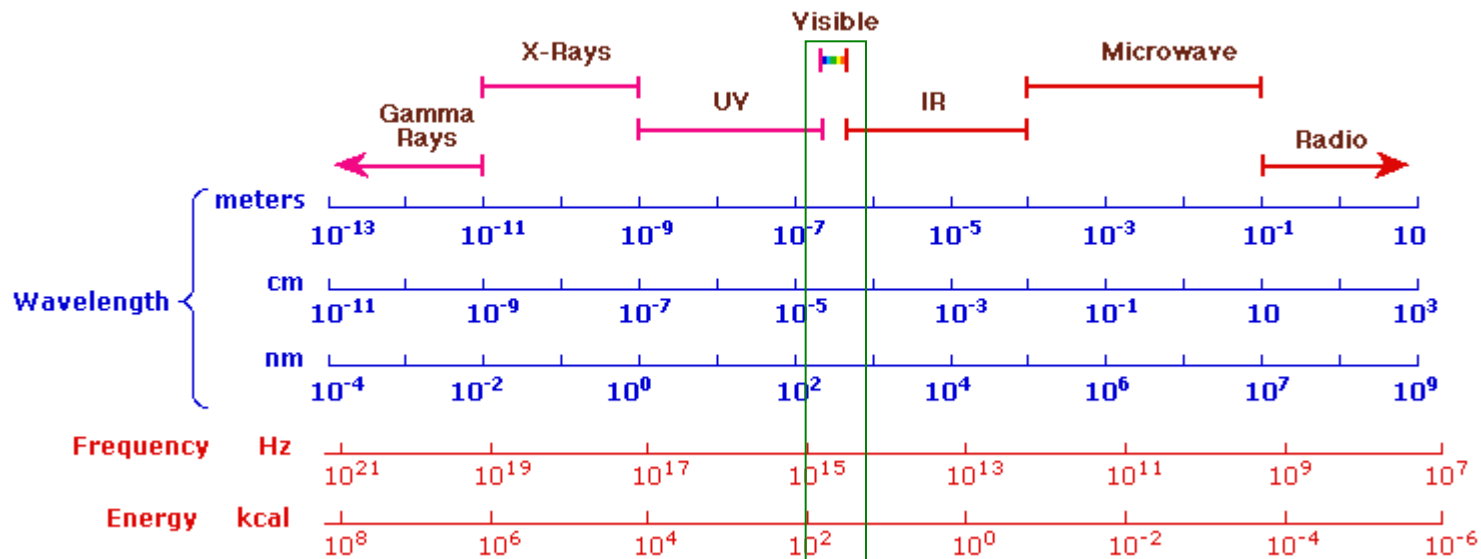
Energie fotonu - **eV**, J, kcal

Přepočty (pro světlo ve vakuu)

x nm	= $10^7 / \text{x cm}^{-1}$	= 299792,458 / x THz	= 1241,25 / x eV
x cm^{-1} = $10^7 / \text{x nm}$		= 0,0299792 x THz	= $1,2413 \cdot 10^{-4}$ x eV
x THz = 299792,458 / x nm	= 33,3564 x cm^{-1}		= 0,0041356 x eV
x eV = 1241,25 / x nm	= 8056,4 x cm^{-1}	= 241,79894 x THz	

UV/VIS/NIR

The Electromagnetic Spectrum



< 190 nm
 absorpce N₂, O₂

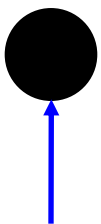
> 900 nm
 absorpce vodní páry a CO₂

Interakce světla a hmoty

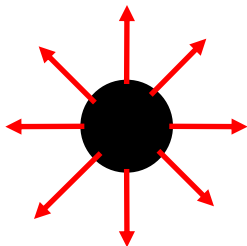
- **Rozptyl, odraz, lom** - světlo pouze změni svůj směr, ale nedojde ke změnám energie
- **Absorpce (pohlčení)** - hmotný objekt pohltí světlo a tím dojde k jeho přechodu do vyššího energetického stavu
- **Emise (vyzáření)** - hmotný objekt vyzáří světlo a tím dojde k jeho přechodu do nižšího energetického stavu



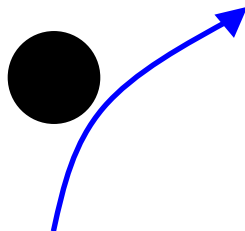
Absorpce



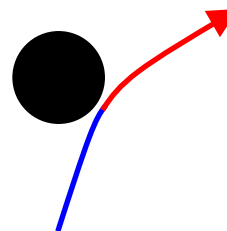
Emise



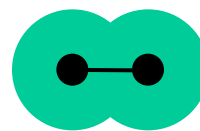
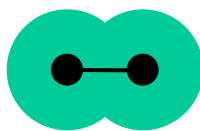
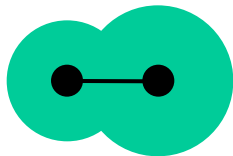
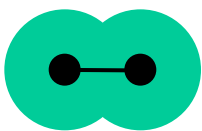
Elastický rozptyl



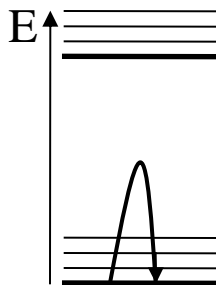
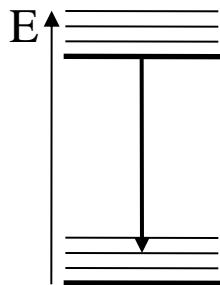
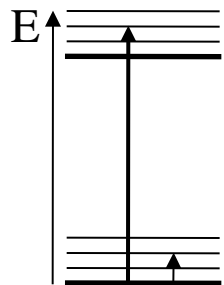
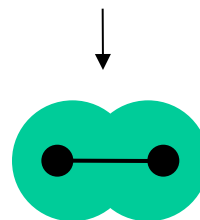
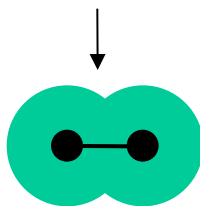
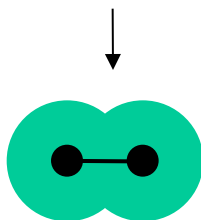
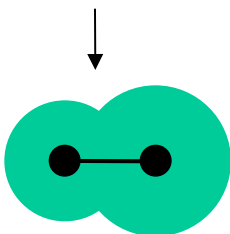
Neelastický rozptyl



Interakce světla s molekulami



Změny, které tato interakce vyvolá v molekule



Energetický diagram

Energetické přechody molekul

Molekula – soustava jader obklopená elektronovým obalem

Molekula je charakterizována vzájemnou polohou jader, její chemická reaktivita pak také stavem elektronového obalu.

Energetické přechody

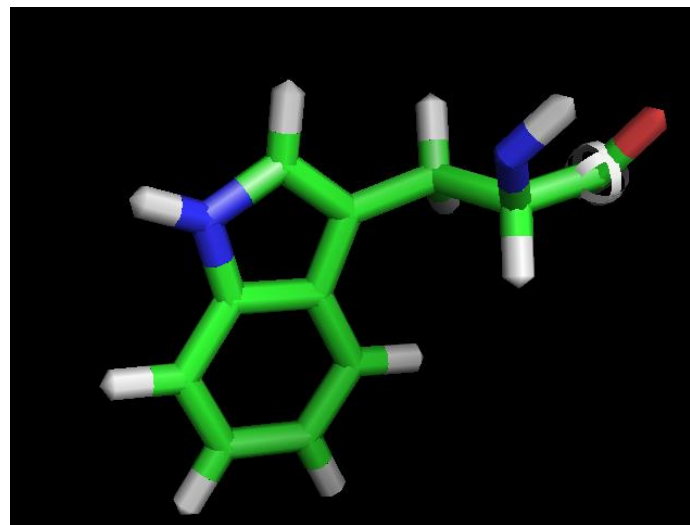
jaderné ~ keV - MeV

elektronové – 2,5 eV = $4 \cdot 10^{-19}$ J

vibrační – 0,25 eV = $4 \cdot 10^{-20}$ J

rotační – 0,0012 eV = $2 \cdot 10^{-22}$ J

spinové – 0,000001 eV = 10^{-25} J



Příklad 1.1: Jakou vlnovou délku musí mít foton, aby mohl způsobit elektronový přechod (tzn. přivést molekulu do excitovaného stavu) ?

Kvantová mechanika - od teoretického popisu k měřitelným veličinám

System je popsán Hamiltonovou funkcí (hamiltoniánem)

$$H = T + V$$

kde T je součet všech kinetických energií částic a V je potenciální energie

Postulátem kvantové mechaniky je Schrödingerova rovnice, která má ve stacionárním tvaru formu

$$H\Psi = E\Psi$$

Z matematického hlediska je H matice, Ψ její vlastní vektor a E její vlastní číslo.

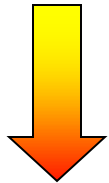
Fyzikální význam vlnové funkce Ψ je ten, že její kvadrát $\Psi\Psi^*$ udává pravděpodobnost výskytu částice, E jsou pak vlastní energie systému.

Vazba mezi jádry a elektrony

Nerelativistická Schrödingerova rovnice



V je potenciál zahrnující interakce elektrony-elektrony, jádra-jádra, elektrony-jádra a interakci elektronů a jader s vnějšími poli.



Poloha jader má vliv na vlastnosti elektronového obalu a naopak, elektronový obal ovlivňuje vlnovou funkci jader.



Na vlnovou funkci molekuly má vliv také okolní prostředí.

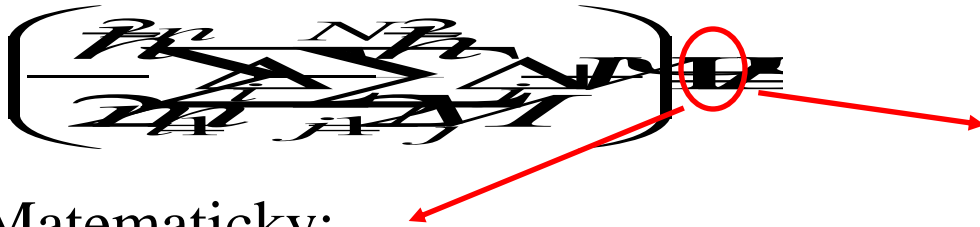


Interagující molekuly (např. rozpouštědla)



Fyzikální podmínky (např. el.-mag. pole)

Spektrum



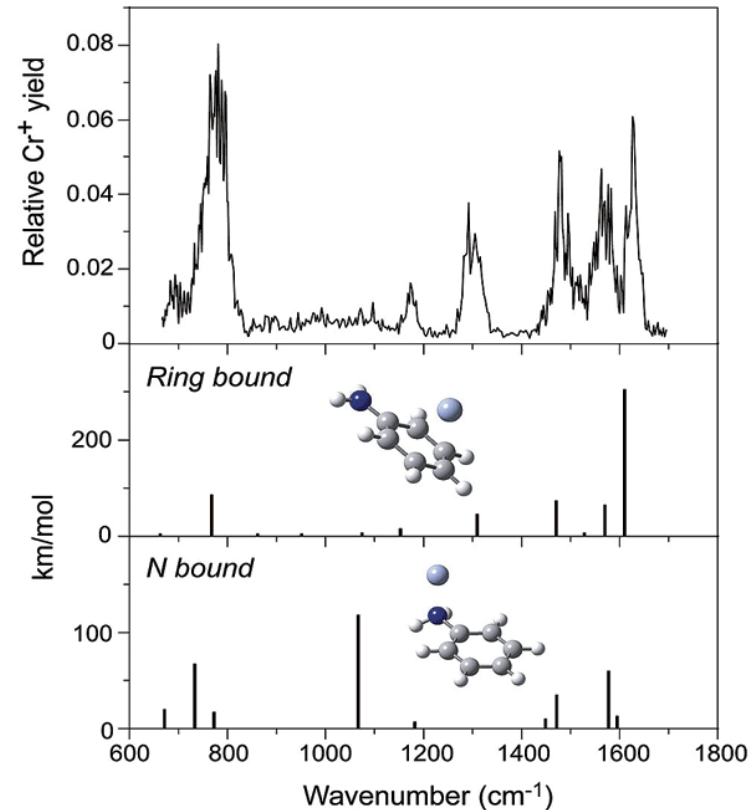
Fyzikálně:
Distribuce energetických stavů
molekuly

Matematically:
Soubor všech vlastních čísel hamiltoniánu

V experimentu neměříme vlnovou
funkci, ale spektrum.

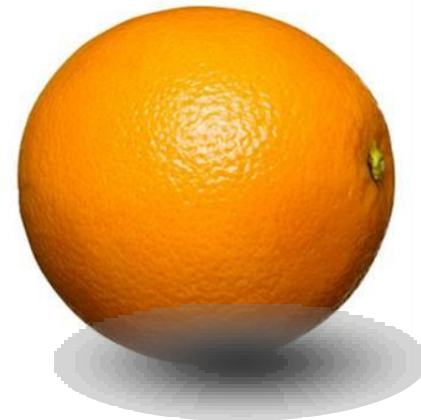
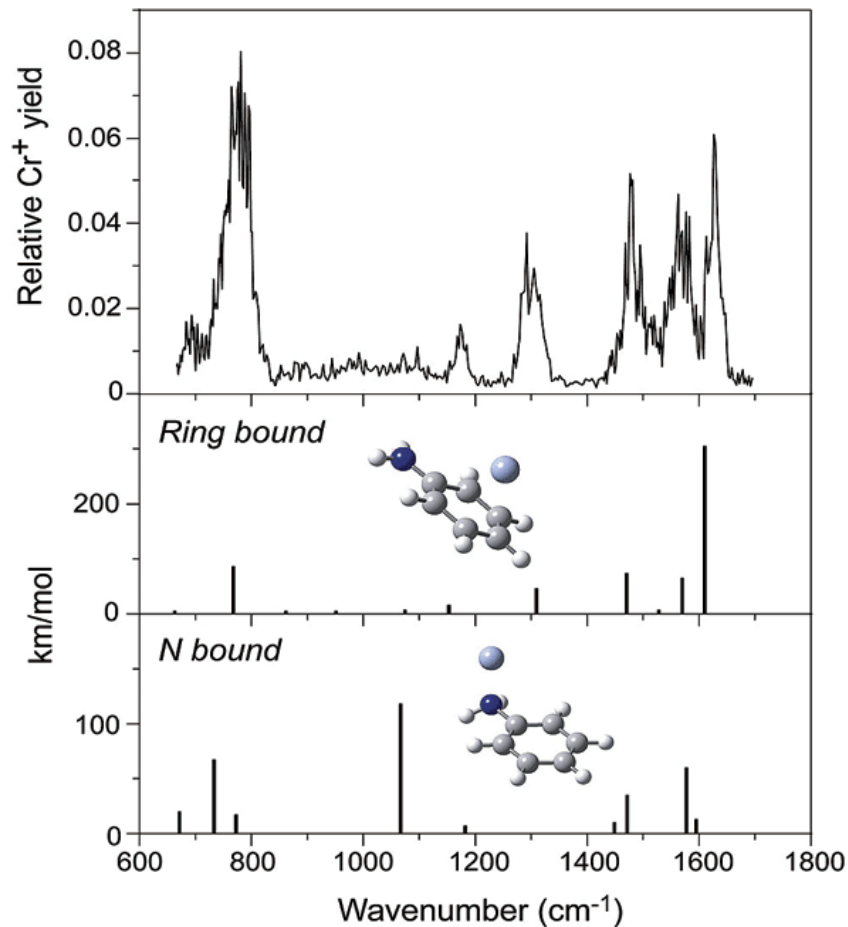
Někdy je možné porovnat naměřenou
část spektra se spektrem zjištěným *ab
initio* výpočtem.

Většinou detekujeme přechod mezi
dvěma energetickými stavy molekuly,
čili pouze rozdíl mezi jejich energiemi,
ne absolutní hodnoty energie.



IRMPD spectrum of the Cr⁺(aniline) complex, along with calculated IR absorption spectra of the two isomeric structures. The DFT frequencies are scaled down by a factor of 0.955. Oomens et al., J. Am. Chem. Soc., 126 (3), 724 -725, 2004

Cesta od stavu systému k energiím je jednosměrná !



Spektroskopie

Změřením spektra můžeme zjistit:

- o jakou molekulu se jedná
- její množství (koncentraci)
- její stav
- interakce s dalšími molekulami, vč. rozpouštědla
- poměrné zastoupení jednotlivých frakcí

V praxi měříme vždy pouze část spektra.

Sledujeme především tyto charakteristiky

- intenzitu
- polohu spektrální čáry (maximum)
- rozšíření spektrální čáry (pološířka, tvar)
- časový vývoj systému

SHRNUTÍ

Objekty, které nemůžeme pozorovat přímo zrakem, můžeme zkoumat nepřímou, nejčastěji pomocí interakce s elektromagnetickým polem.

Energie fotonu závisí na vlnové délce

Spektroskopie v UV/VIS/NIR oblasti je vymezená absorpčními vlastnostmi molekul, které se nacházejí ve vzduchu

Různé typy energetických přechodů mají rozdílné energie (elektronové, vibrační, rotační, spinové)

Distribuce energií – **SPEKTRUM**

Měříme přechody mezi energetickými hladinami, tj. rozdíl energií

Jádra a elektrony v molekule se navzájem ovlivňují.

Na spektrum má vliv i **interakce s okolními molekulami.**

Měřením spektra můžeme získat jak kvalitativní, tak kvantitativní informace o systému.

Nejčastěji zkoumané charakteristiky jsou **intenzita, poloha a rozšíření spektrální čáry a časový vývoj spektra.**