

Infračervená spektroskopie

C5060 Metody chemické výzkumu

Zdeněk Moravec, C12/316, hugo@chemi.muni.cz

Osnova

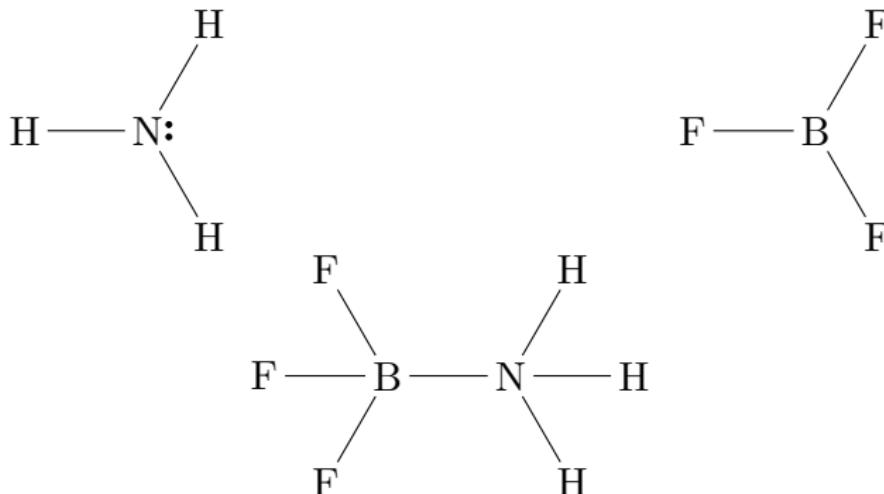
- Molekulová spektroskopie
- Základní principy IR spektroskopie
- Symetrie molekul
- Měřící techniky
 - FT-IR transmisní měření
 - ATR, DRIFTS, PAS
 - TG/IR, GC/IR

Molekulová spektroskopie

- Studuje interakci elektromagnetického záření s molekulami vzorku
- Jde o kvalitativní i kvantitativní analytickou metodu
- Metody molekulové spektroskopie
 - Infračervená spektroskopie
 - Ramanova spektroskopie
 - Mikrovlnná spektroskopie

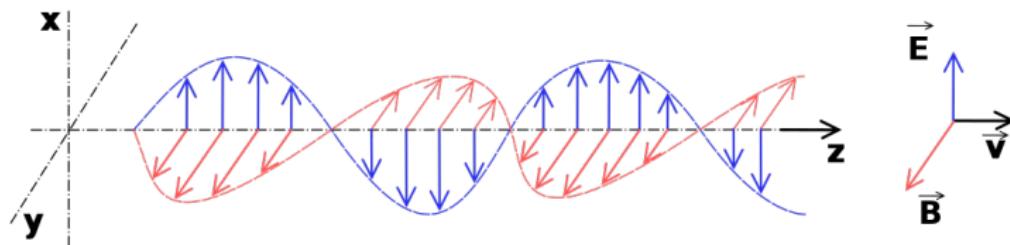
Molekulová spektroskopie

- Soubor metod založených na využití těch vlastností molekul, které jsou spojeny s přítomností:
 - kovalentních vazeb
 - koordinačních vazeb



Elektromagnetické záření

- Kombinace magnetického a elektrického vlnění (pole)
- $E = h \cdot f = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$
 - E - energie záření
 - h - Planckova konstanta: $6,626176(36) \cdot 10^{-34}$ Js
 - f - frekvence záření
 - c - rychlosť svetla: $2,99792458(01) \cdot 10^8$ m.s⁻¹
 - λ - vlnová délka
 - $\tilde{\nu}$ - vlnočet



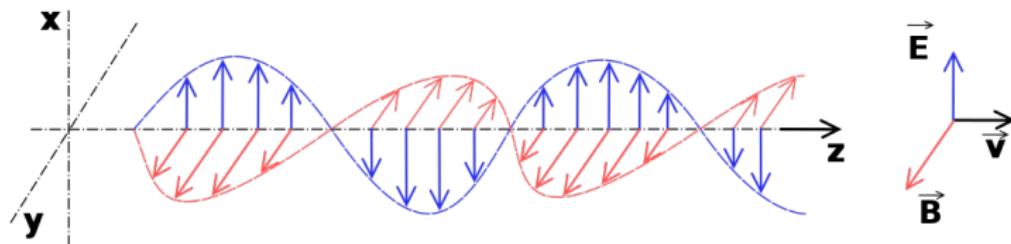
Složky elektromagnetického záření.¹

¹Zdroj: SuperManu/Commons

Elektromagnetické záření

Vlnová délka, frekvence, vlnočet, energie

- *Vlnová délka (λ)* - dráha, kterou urazí vlna během jednoho kmitu.
 $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m} = 0,1\text{ nm}$
- *Frekvence (f)* - počet kmitů vlny za 1 s. $1\text{ Hz} = 1\text{ s}^{-1}$
- *Vlnočet ($\tilde{\nu}$)* - počet vln, připadající na dráhu 1 cm ve směru šíření vlny $[\text{cm}^{-1}]$
- $E = h \cdot f = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$

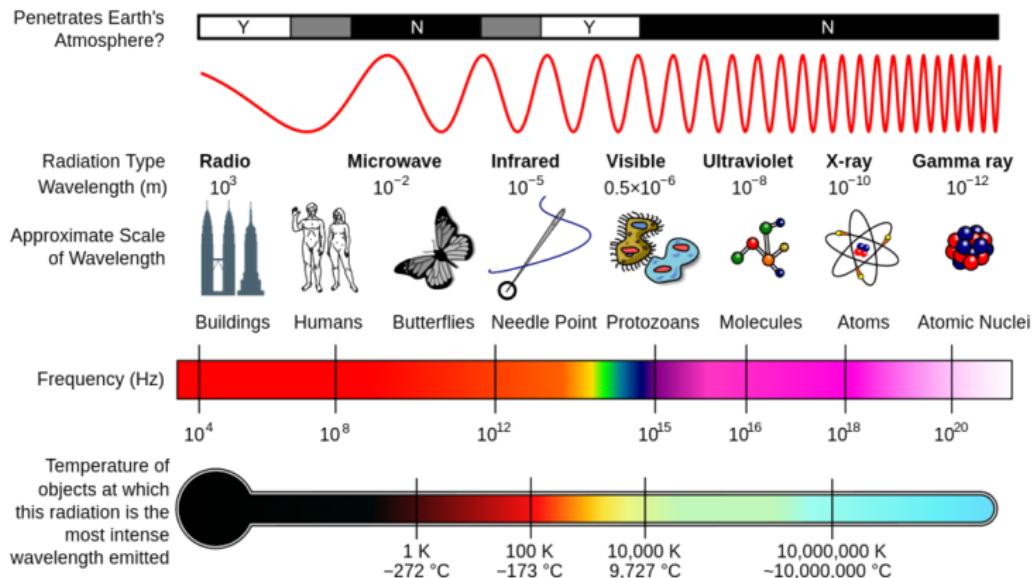


Složky elektromagnetického záření.²

²Zdroj: SuperManu/Commons

Elektromagnetické záření

Spektrum elektromagnetického záření



Elektromagnetické spektrum.³

³Zdroj: Inductiveload, NASA/Commons

Elektromagnetické záření

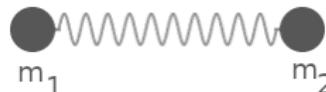
Spektrum elektromagnetického záření

	UV-VIS 50-800 nm	IR 1-100 μm	MW 1-10 mm
Elektronická spektroskopie	Absorpční UV-VIS Luminiscenční spektroskopie		
Vibrační spektroskopie	Ramanova spektroskopie	Infračervená spektroskopie	
Rotační spektroskopie	Ramanova spektroskopie		Mikrovlnná spektroskopie

Základní principy IR spektroskopie

Vibrace chemických vazeb

- Během vibrace vazby dochází k přechodu systému na jinou energetickou hladinu.
- Energie (frekvence) vibrace závisí na síle vazby a hmotnosti atomů, které vazbu tvoří.
- $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- ν - frekvence vibrace; k - silová konstanta; μ - redukovaná hmotnost; m_1, m_2 - hmotnosti atomů
- *Silová konstanta vazby (k)* - závisí na hmotnosti atomů, vazebné energii a řádu vazby.
- *Redukovaná hmotnost (μ)* - umožňuje řešit fyzikální *problém dvou těles*, jako by se jednalo o těleso jedno.⁴



⁴Two-Body Problem

Základní principy IR spektroskopie

Vibrace chemických vazeb

- Přechod mezi základní a 1. excitovanou hladinou se nazývá **základní (fundamentální) vibrace**.
- Pokud dochází k přechodům na vyšší hladinu, jedná se o tzv. **vyšší harmonické přechody (overtony)**. Jejich frekvence jsou *přibližně* násobkem fundamentální frekvence (energetické hladiny se postupně zhuštují).
- Pokud dojde k současné změně dvou vibračních stav molekuly jedná se o **kombinační přechody**.
- **Valenční vibrace** – dochází ke změně mezijaderné vzdálenosti.
- **Deformační vibrace** – dochází ke změně vazebného úhlu.

Základní principy IR spektroskopie

Vibrace ve víceatomové molekule

- Víceatomové molekuly můžeme popsat jako soustavy hmotných bodů.
- Výsledná vibrace je rovna součtu normálních vibrací.
- Počet normálních vibrací je roven počtu vibračních stupňů volnosti. Pro nelineární molekulu o N atomech je počet vibrací roven $3N-6$, u lineární je to $3N-5$.

Základní principy IR spektroskopie

Vibrace v lineární molekule

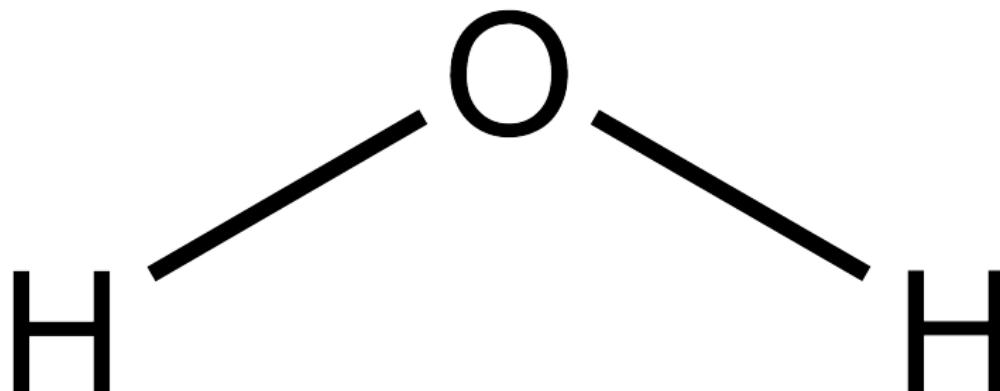
- Lineární molekula – CO₂ – N = 3
- 3N-5 = 3x3-5 = 4



Základní principy IR spektroskopie

Vibrace v nelineární molekule

- Nelineární molekula – H_2O – $N = 3$
- $3N-6 = 3 \times 3 - 6 = 3$



Základní principy IR spektroskopie

Symetrie molekul

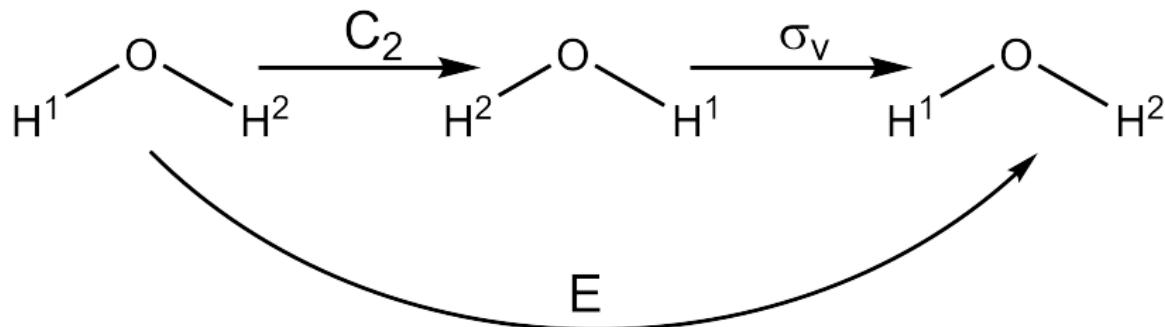
- Struktura a symetrie molekuly je velmi důležitá pro interpretaci molekulových spekter.
- **Operace symetrie** - geometrická operace, jejímž provedením dostaneme objekt do polohy nerozlišitelné od výchozí.
- **Prvek symetrie** - bod(y), jejichž poloha se v průběhu provádění operace symetrie nemění.
- U molekul existuje pět prvků symetrie.

Operace symetrie	Symbol	Prvek symetrie
Identita	E	Celý objekt
Rotace	C_n	Rotační osa
Zrcadlení	σ	Rovina symetrie
Inverze	i	Střed symetrie
Nevlastní osa	S_n	Rotačně-reflexní osa

Základní principy IR spektroskopie

Symetrie molekul

- Každou molekulu lze na základě její symetrie zařadit do jedné z *bodových grup symetrie*.⁵
- *Grupa* – množina objektů, jejichž individuální vlastnosti jsou podmíněny navzájem.⁶
- Kombinováním dvou libovolných prvků grupy získáme prvek, který náleží do stejné grupy.



⁵Teacher package: Group theory

⁶White, J.E. *J. Chem. Ed.* **1967**, 44, 128-135. An Introduction to Group Theory for Chemists

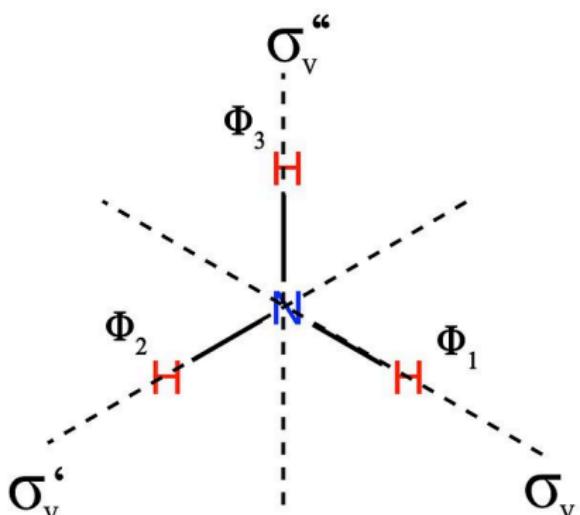
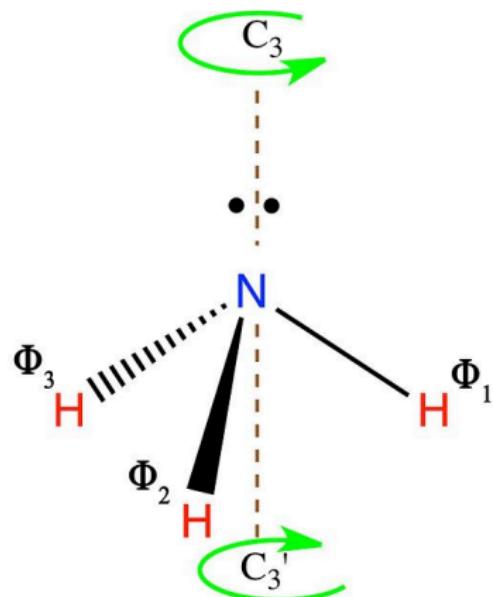
Základní principy IR spektroskopie

Bodové grupy symetrie

- Množina prvků symetrie, jejichž operace ponechávají alespoň jeden bod tělesa nepohyblivý.
 - Příslušnost molekuly k bodové grupě se určuje pomocí prvků symetrie dané molekuly.
 - Bodové grupy se označují pomocí *Schönfliesovy symboliky*.
-
- C_1 : tato grupa obsahuje pouze identitu, CHFCIBr
 - C_i : E, i. Např. FCIHC-CHCIF
 - C_s : E, s. Např. CH_2ClF
 - C_n : E, C_n ; H_2O_2
 - C_{nv} : E, C_n , n σ_v ; H_2O , NH_3
 - C_{nh} : E, C_n , n σ_h ; H_3BO_3 , *trans*-1,2-dichlorethen

Základní principy IR spektroskopie

Bodové grupy symetrie

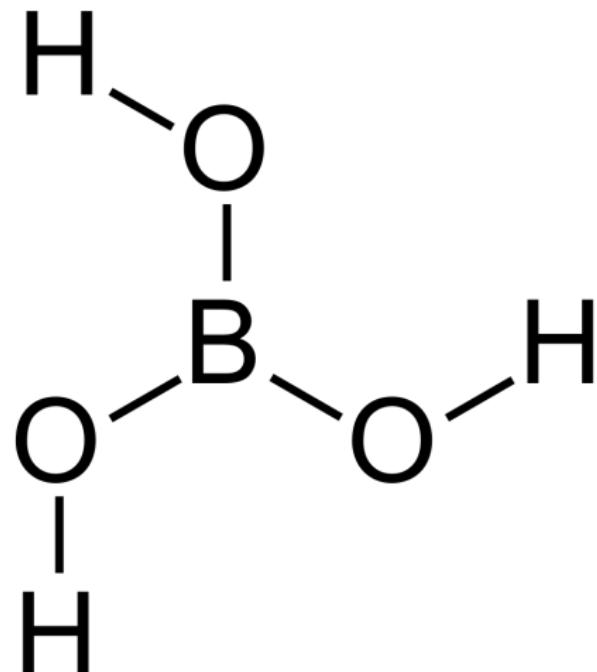


Operace symetrie v molekule amoniaku.⁷

⁷Zdroj: Prasongm/Commons

Základní principy IR spektroskopie

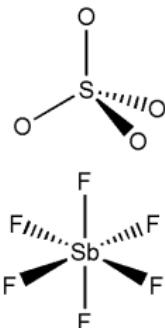
Bodové grupy symetrie



Základní principy IR spektroskopie

Bodové grupy symetrie

- D_n : E, C_n , n C_2 ; $D_1 = C_2$
- D_{nh} : E, C_n , n C_2 , σ_h , pokud je n sudé, má grupa i střed symetrie; D_{2h} : naftalen; D_{3h} : BF_3
- D_{nd} : E, C_n , n C_2 , σ_d , pokud je n liché, má grupa i střed symetrie
- Tetraedrické - T, T_d , T_h
 - T_d : E, 4 C_3 , 3 C_2 , 6 σ_d
 - CH_4 , SO_4^{2-}
- Oktaedrické - O, O_h
 - O_h : E, 3 S_4 , 3 C_4 , 6 C_2 , 4 S_6 , 4 C_3 , 3 σ_h , 6 σ_d , i
 - SbF_6 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$
- Ikosaedrická - I_h
 - I_h : E, 6 S_{10} , 10 S_6 , 6 C_5 , 10 C_3 , 15 C_2 and 15 σ
 - B_{12} , C_{60}

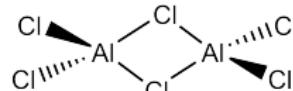


Základní principy IR spektroskopie

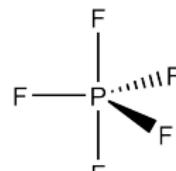
Bodové grupy symetrie

Dihedrální bodové grupy symetrie

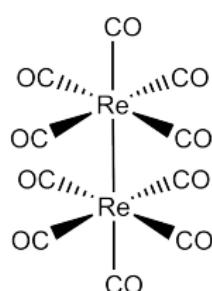
- Značí se D_{nh} .
- Obsahují E, C_n , n C_2 a σ_h



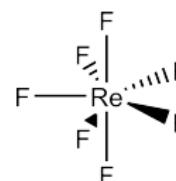
D_{2h}



D_{3h}



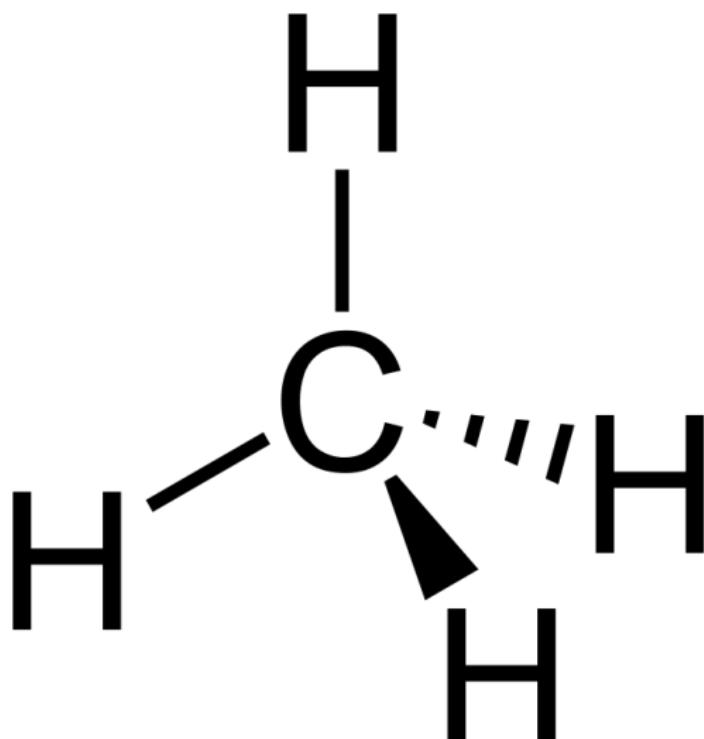
D_{4h}



D_{5h}

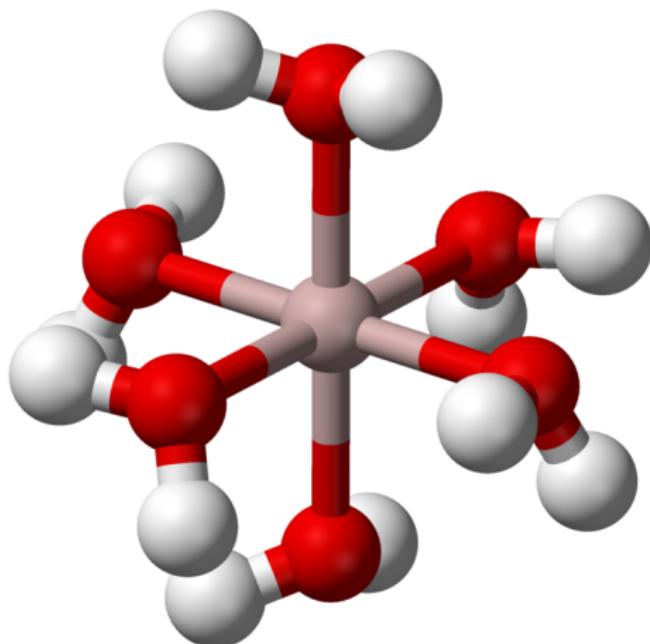
Základní principy IR spektroskopie

Bodové grupy symetrie



Základní principy IR spektroskopie

Bodové grupy symetrie



Kation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3^+$

Základní principy IR spektroskopie

Bodové grupy symetrie

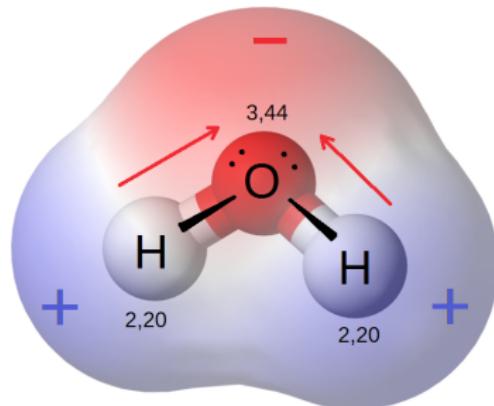
- *Úplná rotační grupa - R_h* - Obsahuje nekonečně mnoho os se všemi možnými hodnotami četnosti. Osy se protínají ve středu symetrie. Dále obsahuje nekonečně mnoho rovin symetrie, které procházejí středem symetrie.



Základní principy IR spektroskopie

Dipólový moment

- Vektor popisující rozložení elektrického náboje v molekule.
- Výsledný dipólmoment získáme vektorovým součtem dipólmomentů jednotlivých vazeb.



Dipólový moment molekuly vody.⁸

⁸Zdroj: Riccardo Rovinetti/Commons

Základní principy IR spektroskopie

Absorpce infračerveného záření

- Aby mohla molekula absorbovat infračervené záření musí během vibrace docházet ke změně dipólového momentu.
- Při absorpci dochází ke změně amplitudy vibrace, frekvence zůstává nezměněna.
- Intenzita absorpčních pásu je úměrná druhé mocnině změny dipólového momentu.
- Absorpcí infračerveného záření molekulami vznikají pásová spektra.

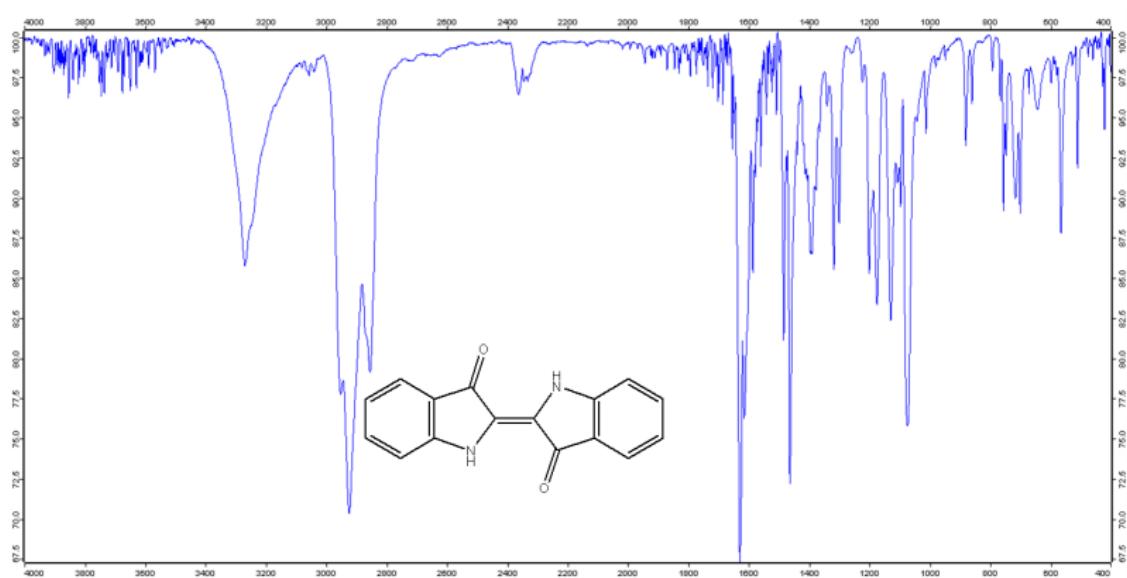
Základní principy IR spektroskopie

Infračervená spektroskopie

- NIR ($0,7 - 2,5 \mu\text{m}$; $14\ 000 - 4\ 000 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie v blízké oblasti
- MIR ($2,5 - 25 \mu\text{m}$; $4\ 000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie ve střední oblasti
- FIR ($25 - 1000 \mu\text{m}$; $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$) - infračervená spektroskopie ve vzdálené oblasti

Základní principy IR spektroskopie

Absorpční spektrum



- Absorpční spektrum indiga

Základní principy IR spektroskopie

Měřící techniky

- FT-IR - transmise, ATR
- DRIFT, IRRAS
- TG-IR, GC-IR

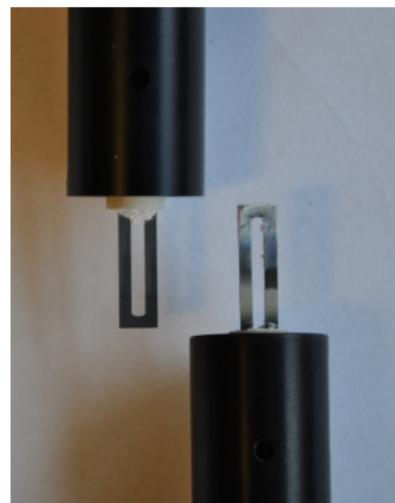
Infračervený spektrometr

- Disperzní – za vzorkem je umístěn monochromátor (mřížka), který postupně propouští jednotlivé vlnové délky na detektor.
- Nedisperzní – využívá monochromatické zdroje záření.
- Interferometrický spektrometr (FT-IR)
 - neobsahuje monochromátor, ale interferometr (Michelsonův interferometr)
 - celé spektrum se snímá najednou a získaný interferogram je nutné zpracovat pomocí Fourierovy transformace.
 - je citlivější než jiné typy spektrometrů.

Infračervený spektrometr

Zdroj infračerveného záření

- *Nernstova lampa* – lampa s žhavenou keramickou tyčinkou
- *Globar*
 - tyčinka z karbidu křemíku (SiC) vyhřívaná na teplotu 1000-1400 °C.
 - keramická tyčinka omotaná odporovým drátem
- *IR LED* – diody z III/V polovodičů, poskytují monochromatické záření.
- *IR lasery* – plynové nebo pevnolátkové lasery, zdroje monochromatického záření.
- *QCL* – *Quantum Cascade Laser* – polovodičové lasery.
- Výbojky *Hg-Ar* nebo *Hg-Ne* se využívají pro oblast NIR.

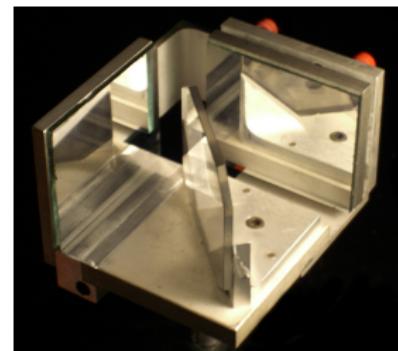


Nový a použitý globar

Infračervený spektrometr

Michelsonův interferometr

- Autorem je americký fyzik Albert A. Michelson.
- Skládá se z beamsplitteru a dvou zrcadel.⁹
- Jedno ze zrcadel se pohybuje konstantní rychlostí po dráze kolmé k jeho ploše.
- Interferometr moduluje vstupující záření plynulou změnou rozdílu délky drah paprsků.¹⁰
- Firma Bruker využívá interferometry s koutovými odražeči, tzv. RockSolidTMinterferometry.¹¹



Michelsonův interferometr.¹²

⁹<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/michel.html>

¹⁰Interferometer – animation

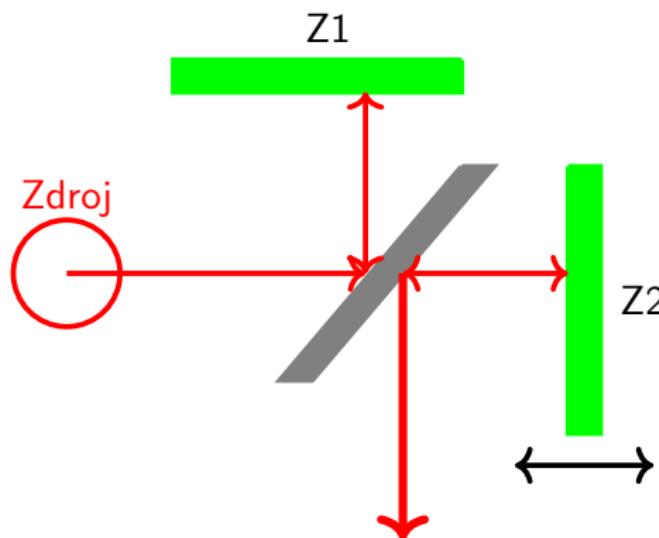
¹¹The Bruker ROCKSOLIDTMInterferometer

¹²Zdroj: Falcorian/Commons

Infračervený spektrometr

Michelsonův interferometr

Beamsplitter (BS) rozděluje paprsek ze zdroje na dva stejné paprsky. Jeden je odražen na nepohyblivé zrcadlo (Z1), od kterého se odrazí zpět. Druhý projde beamsplitterem a dopadne na pohyblivé zrcadlo (Z2). Oba paprsky dopadnou zpět na BS, kde interferují a výsledný paprsek je znova zčásti odražen k detektoru a z části projde BS směrem ke zdroji. Intenzita výsledného paprsku je závislá na rozdílu vzdáleností obou zrcadel od BS.



Infračervený spektrometr

Detektory

Nejčastěji se využívají pyroelektrické detektory.

- *DLaTGS*

- triglycinsulfát dopovaný L-alaninem
- pyroelektrický detektor (krystal, po dopadu záření dojde k jeho ohřátí a tím vzniku elektrického napětí na povrchu krystalu)

- *MCT*

- mercury/cadmium/telluride
- fotovodivostní detektor (dioda)
- citlivější než DLaTGS
- vyžaduje chlazení na teplotu kapalného dusíku



Pyroelektrický detektor.¹³

¹³Zdroj: Raimond Spekking/Commons

Infračervený spektrometr

Detektory

Pro oblast NIR se využívají detektory InGaAs nebo chlazené CCD čipy.

- *InGaAs*

- Ternární slitina arsenidu gallitého (GaAs) a inditého (InAs).
- III-V polovodič.

- *CCD - Charged Coupled Device*

- Vícekanálový detektor (Multi-channel).
- Pro zvýšení citlivosti (snížení šumu) pracuje za teploty kapalného dusíku nebo využívá chlazení pomocí Peltierových článků.
- Parametry CCD (velikost pixelu) určují rozlišení naměřeného spektra.



CCD čip¹⁴

¹⁴Zdroj: Sphl/Commons

- Nejběžnější měřící technika
- Podle úpravy vzorku rozlišujeme měření v transmisním módu a ATR
- Spektrometr neobsahuje monochromátor, ale interferometr
- Celé spektrum se snímá najednou, získáme interferogram, který je nutné zpracovat pomocí Fourierovy transformace

Měřící techniky

FT-IR

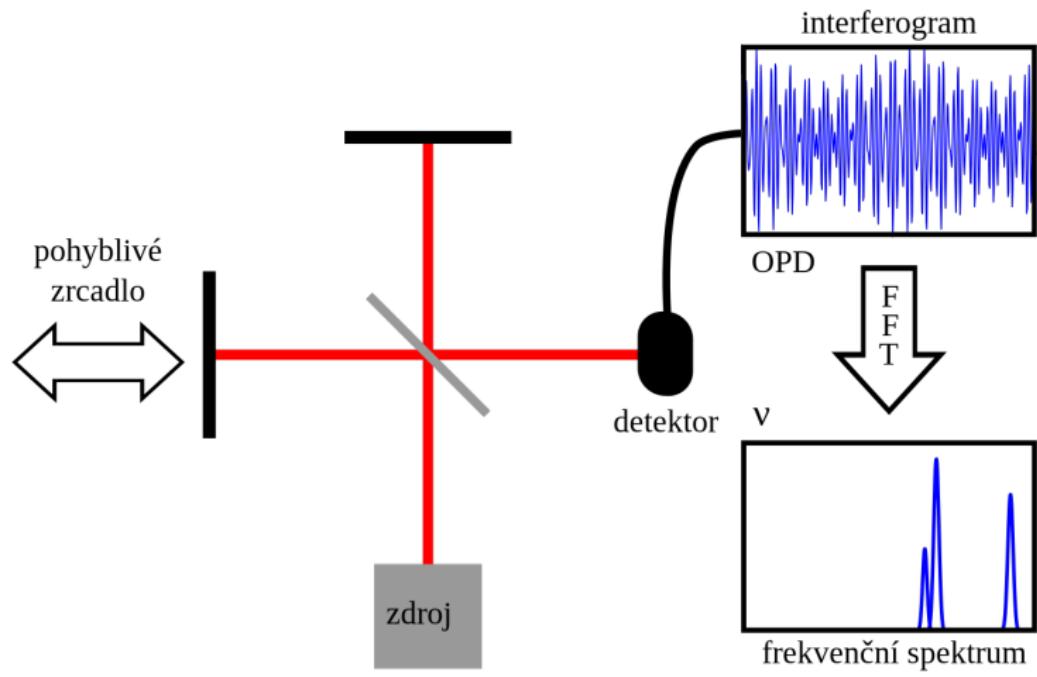


Schéma FT-IR spektrometru.¹⁵

¹⁵Zdroj: Joachim Terschluesen/Commons

Měřící techniky

FT-IR



Měřící techniky

Transmisní měření

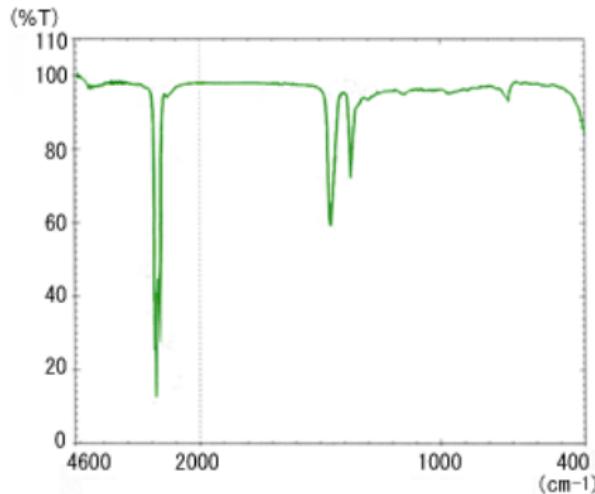
- Lze měřit pevné látky, kapaliny i plyny
- Pevné látky měříme ve formě KBr tablet (1-3 hm. % v KBr) nebo jako suspenze v Nujolu
- Kapaliny měříme jako tenký film mezi okny z vhodného materiálu (KBr, KRS, NaCl, ...)



Měřící techniky

Transmisní měření - Nujol

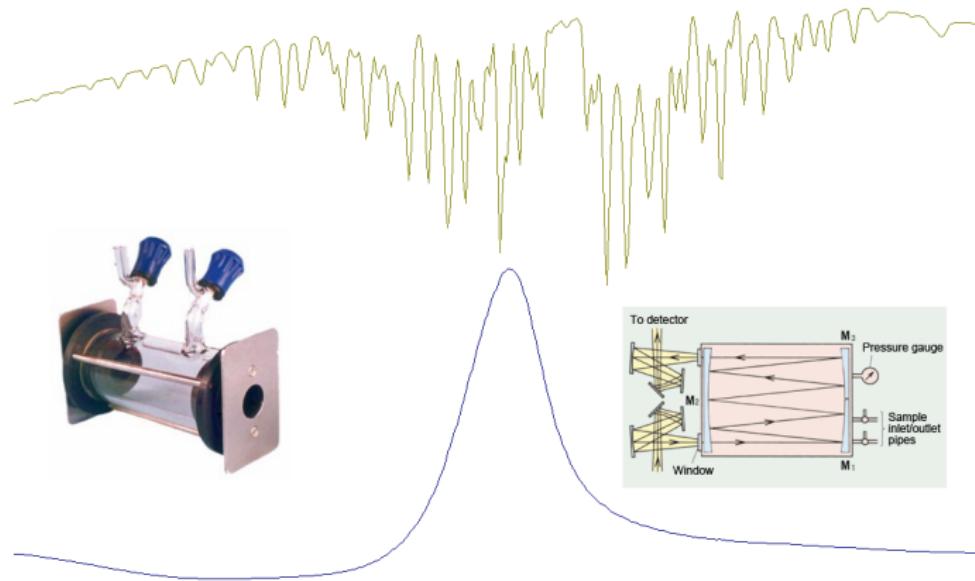
- Nujol - směs alkanů s dlouhý řetězcem.



Měřící techniky

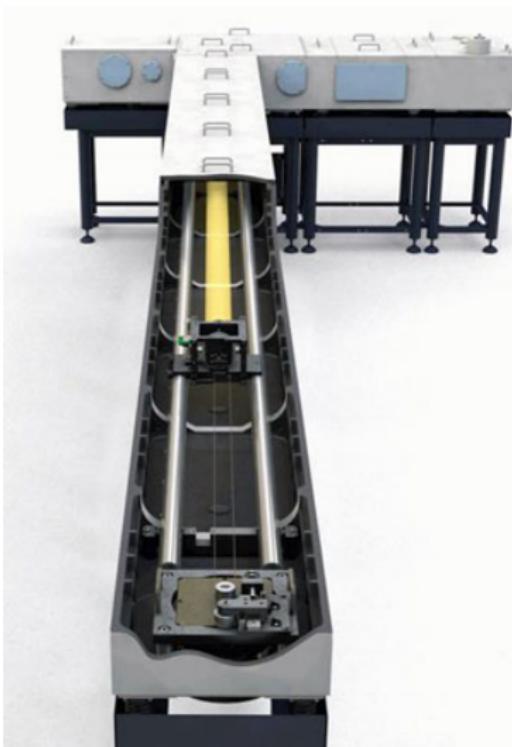
Transmisní měření - plynné vzorky

- Plyny se měří v plynových kyvetách, ty jsou konstruované tak, aby dráha paprsku byla co nejdelší
- Protože v plynném skupenství existují pouze slabé interakce mezi částicemi lze naměřit čistě rotační i rotačně-vibrační spektra



Měřící techniky

Transmisní měření - plynné vzorky



Měřící techniky

ATR

- ATR - Attenuated Total Reflection
- Krystaly jsou z diamantu, ZnSe, Ge, KRS-5 (směs TlBr a TlI) nebo křemíku
- Vzorek se přitlačí vysokým tlakem k měřícímu krystalu
- Paprsek se pohybuje po povrchu vzorku ($0,5 - 5 \mu\text{m}$)

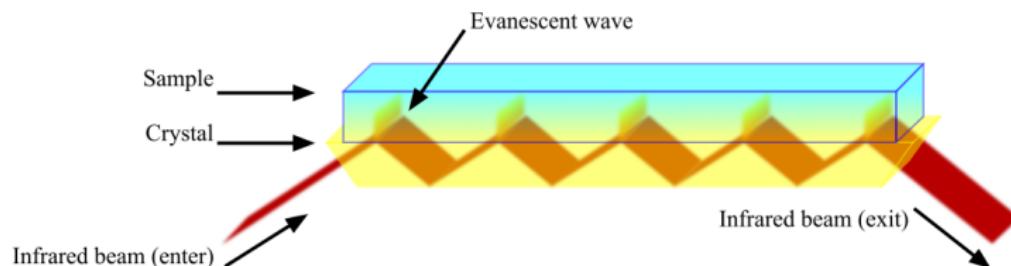


Schéma ATR.¹⁶

¹⁶Zdroj: Fulvio314/Commons

Měřící techniky

ATR

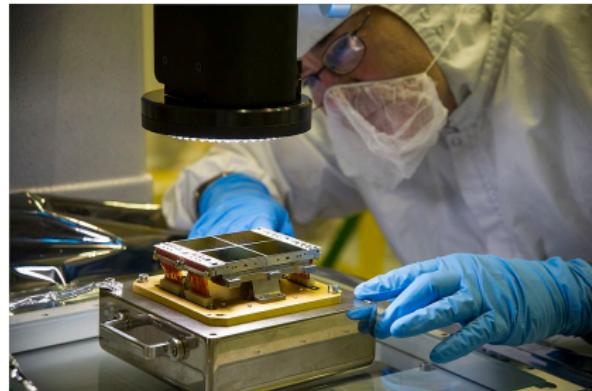
Materiál krystalu	Index lomu	Použití
Germanium	4	Vhodné pro většinu vzorků.
Křemík	3,4	Odolný vůči zásaditým roztokům.
AMTIR (speciální skla pro IR)	2,5	Odolné vůči kyselým roztoků
ZnSe	2,4	Vhodné pro většinu vzorků.
Diamant	2,4	Vhodné pro většinu vzorků, i pro velmi tvrdé nebo agresivní látky.

- *BioATR* - speciální cely umožňující ATR-IR měření biologických vzorků.
- Mají malý objem a vzorky je možné temperovat.
- Umožňují stanovení teploty, při které dochází ke konformační změně proteinů.
- Lze měřit jak statické vzorky, tak i v módu průtočné kyvety.

Měřící techniky

FPA

- FPA - Focal Plane Array detector
- Plošný detektor, umožňuje mikroskopickou analýzu větších vzorků, např. vzorků mikroplastů.¹⁷



FPA NIR detektor z JWST.¹⁸

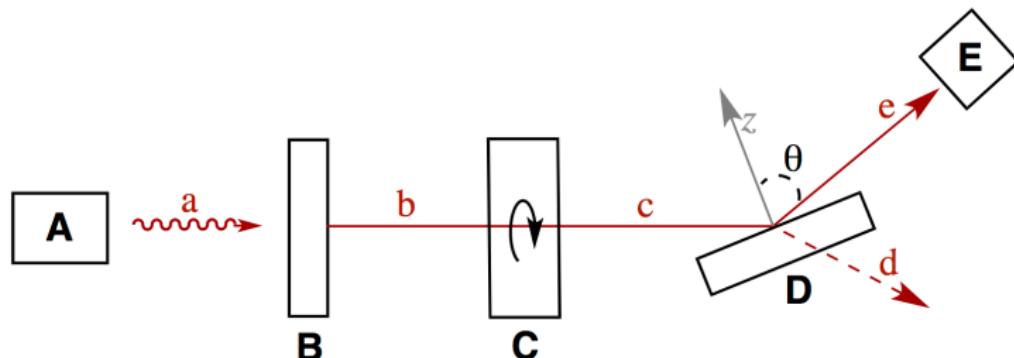
¹⁷ Mikroplasty pod mikroskopem: využití perspektivní FTIR-FPA technologie v praxi. Chemagazín 2024/3

¹⁸ Zdroj: NASA/Commons

Měřící techniky

IRRAS

- IRRAS - IR Reflection Absorption Spectroscopy
- Metoda vhodná pro tenké vrstvy nanesené na kovových materiálech nebo nasorbované látky na materiálech
- Pro zvýšení citlivosti se využívá polarizovaného záření



Blokové schéma IRRAS. A: zdroj IR záření; B: polarizátor; C: fázový modulátor; D: vzorek; E: detektor¹⁹

¹⁹Zdroj: Steff-X/Commons

• DRIFTS

- Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy²⁰
- Tato technika je vhodná pro měření malých částic nebo hrubých povrchů
- Využívá rozptylu IR záření
- Rozptylené záření je pomocí kulového zrcadla odráženo na detektor
- Práškové vzorky se měří v kelímcích, pevné vzorky se obrousí abrasivem (SiC) a měří se částice zachycené na abrasivu

• FTIR-PAS

- Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopy - kombinace FTIR a fotoakustické spektroskopie.
- Absorpcí modulovaného záření vede k lokálnímu zahřátí absorbujícího objemového prvku. Vzniklé tlakové vlny jsou detekovány citlivým tlakovým detektorem, který vytváří signál úměrný absorpci.
- Výhodné pro měření plynů, protože vzorkovací prostor může být velmi malý.

²⁰Diffuse Reflection Reaction Monitoring

Měřící techniky

AFM-ATR

- AFM – Atomic Force Microscopy.
- Obraz vzorku je snímán pomocí interakce velmi tenkého hrotu s povrchem vzorku.
- Hrot AFM se využívá i k detekci IR spektra.
- Zdrojem záření je QCL, při absorpci dojde ke zvýšení teploty v místě dopadu.
- Můžeme mapovat rozložení látek ve vzorku s rozlišením datním AFM.

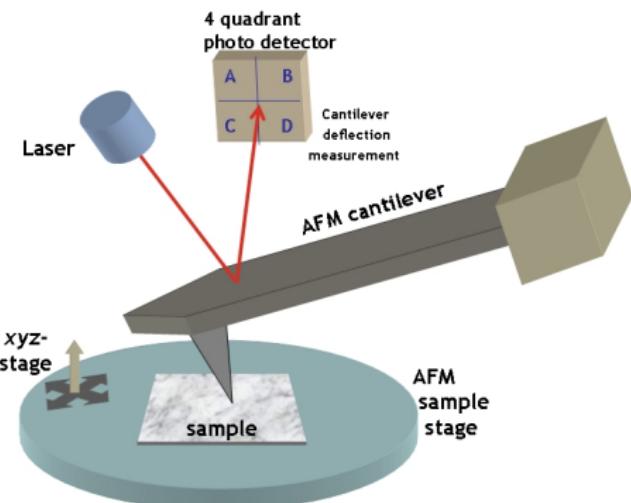
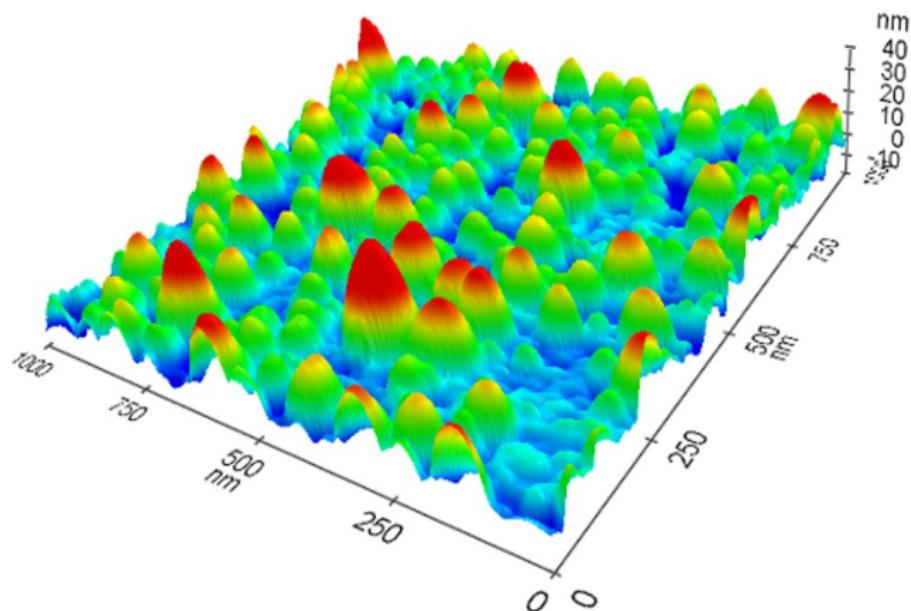


Schéma AFM.²¹

²¹Zdroj: KristianMolhave/Commons

Měřící techniky

AFM-ATR



AFM snímek nanočástic palladia.²²

²²Zdroj: Mehrabanian/Commons

Měřící techniky

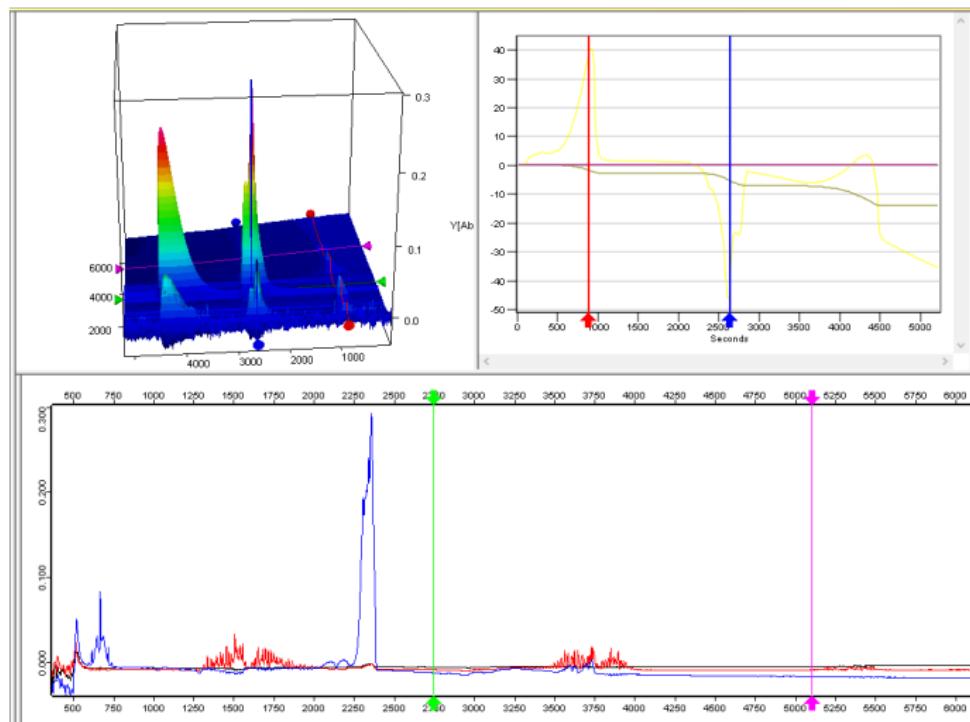
Coupling TGA/IR

- TGA - termogravimetrická analýza
- Plyny vznikající během degradace vzorku vedeme do měřící cely a pomocí IR spektroskopie stanovíme jejich složení
- Během transportu plynů z pece do měřící cely dochází k velkému zředění plynu, proto je nutné používat citlivější detektory (MCT)



Měřící techniky

Coupling TGA/IR



Měřící techniky

Coupling GC/IR

- GC - plynová chromatografie
- Méně citlivé než GC/MS, ale umožňuje analýzu stereoizomerů.
- Interferogramy je nutné snímat v krátkých časových intervalech



Kvantitativní analýza

- Lambert-Beerův zákon – $A_\lambda = \epsilon_\lambda lc$
 - A_λ - absorbance vzorku při vlnové délce λ
 - ϵ_λ - absorpční koeficient při vlnové délce λ . Je charakteristický pro každou sloučeninu.
 - l - délka kyvety
 - c - koncentrace vzorku
- Pro stanovení koncentrace se využívá *kalibrační křivka*.

Využití IR spektroskopie

Chemie

- Identifikace sloučenin srovnáním spekter s databází
- Kontrola čistoty připravených produktů, výhodou metody je její vysoká citlivost
- Kvalitativní a kvantitativní analýza polymerů, analýza degradačních produktů
- Monitorování polymerizačních reakcí
- Analýza povrchových vrstev s využitím ATR
- Kvantitativní analýza - Lambert-Beerův zákon:
 - Plyny: $A = \frac{p\epsilon l}{RT}$
 - Kapaliny: $A = \epsilon cl$
 - Je nutné zvolit vhodný pás - vysoký absorpcní koeficient, bez překryvu s okolními pásy, symetrický a vykazující lineární závislost intenzity na koncentraci

Využití IR spektroskopie

Restaurování a konzervování uměleckých děl

- Výhodou IR spektroskopie je nízká spotřeba vzorku, příp. nedestruktivnost metody, při použití bezkontaktního spektrometru.



Využití IR spektroskopie

Restaurování a konzervování uměleckých děl

- Rutinně lze provést analýzy pigmentů, pojiv, organických složek (dřevěné rámy, povrchové úpravy, apod.)
- Mezi speciální aplikace patří např. datování dřeva, které může být pro mladší dřevěné předměty podstatně přesnější než datování pomocí ^{14}C .
- FT-IR mikroskop se lze využít k analýze nábrusů a identifikaci složení a stratigrafie vrstev



Využití IR spektroskopie

Analýza potravin

- FT-NIR je velmi výhodná metoda pro analýzu potravin.
- Je velmi rychlá, levná, nedestruktivní a bezpečná.
- Vzorky není nutné upravovat, lze měřit přímo v baleních.
- Kapaliny je možné analyzovat pomocí průtočné měřící cely.
- Umožňuje snadnou analýzu vstupních surovin, meziproduktů i finálních výrobků.



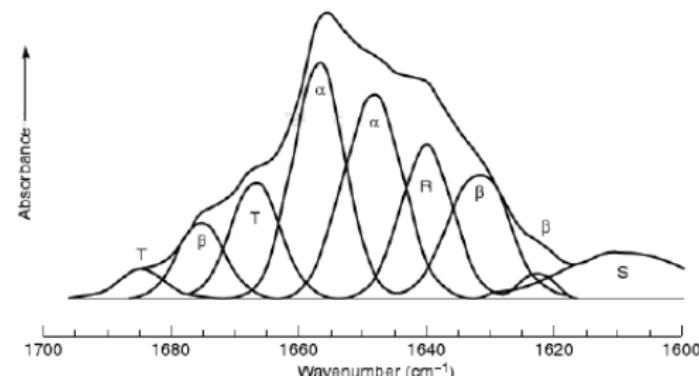
Analýza laktózy pomocí NIR.²³

²³Zdroj: FDA/Commons

Využití IR spektroskopie

Biologie

- IR spektroskopii lze využít ke studiu biologických systémů, tzn. lipidů, proteinů, peptidů, biomembrán, nukleových kyselin, tkání, buněk, atd.
- U fosfolipidů lze stanovit konformaci řetězce a tím získat informace o uspořádání v buňce
- IR spektra proteinů obsahují výrazné absorpční pásy amidové skupiny, podle jejich vlnočtu a intenzity lze určit konformaci a sekundární strukturu (dekonvoluci a fitováním pásů)



Využití IR spektroskopie

Biologie

- Spektra nukleových kyselin poskytují informace o konformaci hlavního řetězce kyseliny a o párování bází
- IR spektra lze využít i pro diagnostiku nádorů, např. sledováním závislosti polohy pásu deformační vibrace methylenové skupiny na tlaku lze odlišit zdravou a rakovinovou tkáň

