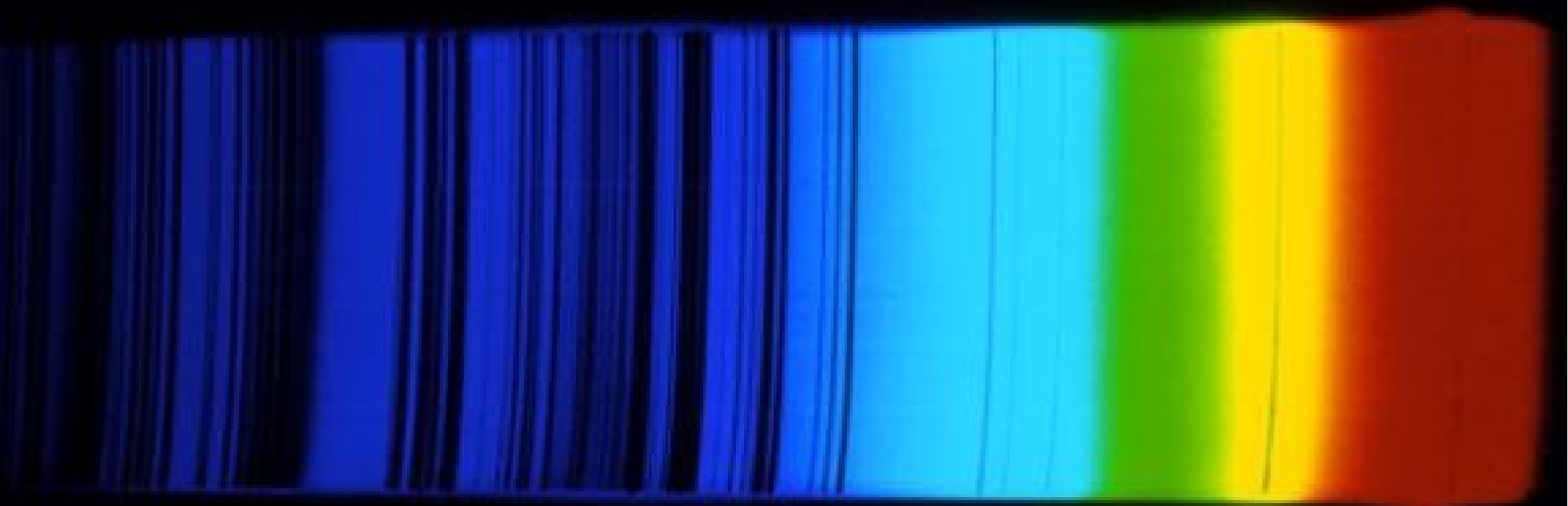


Vybrané spektroskopické metody

a jejich porovnání s Ramanovou spektroskopií



Předmět: Kapitoly o nanostrukturách (2012/2013)

Autor: Bc. Michal Martinek

Školitel: Ing. Ivan Gregora, CSc.



Obsah přednášky



- Úvod do problematiky
- Absorpční, emisní a rozptylové metody
- IR spektroskopie
- UV-VIS spektroskopie
- Rentgenofluorescenční spektroskopie
- Fotoelektronová spektroskopie
- Ramanova spektroskopie

Úvod do problematiky

- **Spektroskopie** – analytická metoda využívající *fyzikálních polí* pro interakci se vzorkem, za účelem zjištění jeho chemického složení.
- První spektrometr 1860 (Bunsen, Kirchhoff)
- **Dělení podle interagujícího fyzikálního pole:**
 - 1) **optické spektroskopie**
 - využití elektromagnetického pole
 - 2) **částicové spektroskopie**
 - využití vlnových vlastností částic (např.: e^- , $I^{\pm n}, n$)

Úvod do problematiky

- Dva předpoklady pro spektroskopii:

1) Částice (molekuly, atomy) se nacházejí jen v určitých kvantových hladinách.

- hladiny odpovídají elektronovým stavům atomu, rotačně-vibračním stavům molekul, či kolektivním kmitům kryst. mříže u pevných látek
- Tato skutečnost je pro látky charakteristická!

2) Energie interagujícího fyzikálního pole je kvantována

Rozdělení optických spektroskopií

- Absorpční metody

- charakteristická vlnová délka interagujícího záření je vzorkem pohlcena. Odražené případně transmitované záření je o tuto vlnovou délku ochuzeno.

- Emisní metody

- při přechodu vzorku z excitovaného do nižšího energetického stavu, dojde k emisi záření. Jeho energie dána energetickým rozdílem kvantových stavů vzorku.

- Rozptylové metody

- využití nepružného rozptylu záření ve vzorku. Rozptýlené záření má změněnou energii. Změna této energie odpovídá rozdílu energetických hladin v molekulách či pevných látkách.

IR a FTIR spektroskopie

- **Princip:**

Absorpce charakteristických vlnových délek IR spektra vzorkem → změny rotačně-vibračních stavů molekuly.

- IR oblast spektra 1-1000 μm → záření méně energetické → nedochází k elektronové excitaci.

- **Výstup:** závislost intenzity (reflexe, transmittance) na vlnové délce.

- Aktivní módy v IR jsou u látek kde dochází ke změně dipólového momentu.

- Komplementární metoda k Ramanově spektroskopii.

Absorpční metody

IR a FTIR spektroskopie

- **Rozšíření metody:**

IR spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR), využití interferometrie → lepší rozlišitelnost spektra.

- **Využití:** Analýza molekul a pevných látek.

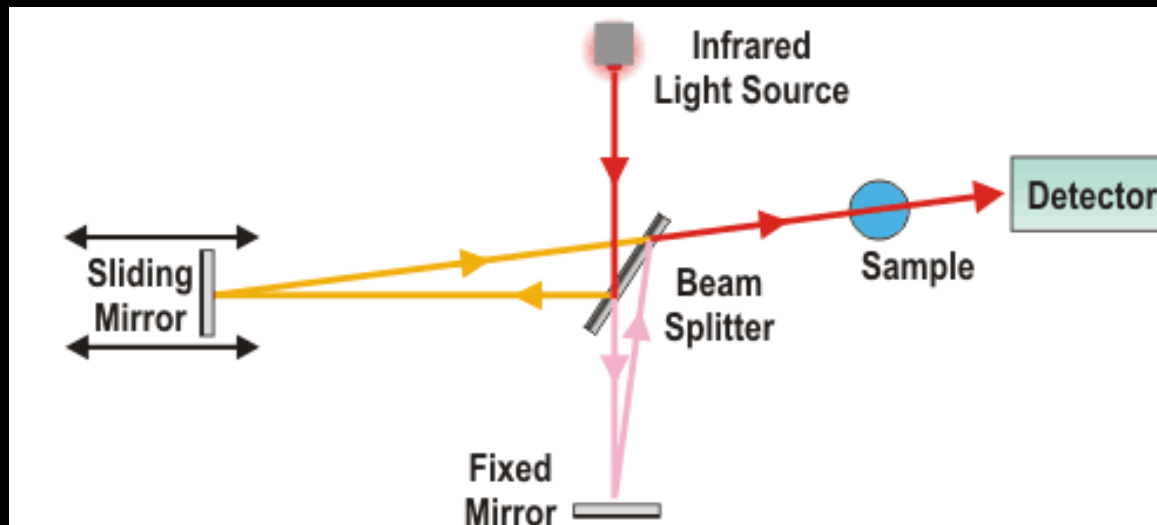


Schéma FTIR spektroskopie

Absorpční metody

UV-VIS spektroskopie

- **Princip:**

Absorbce UV – viditelného světla vzorkem.

- UV-VIS oblast spektra typicky 150-800 nm → záření oproti IR více energické → dochází k excitaci valenčních elektronů.
- Aktivní v UV spektroskopii jsou především látky obsahující násobné vazby, či nevazebné elektrony.
- V případě využití viditelného světla (VIS) jsou spektroskopicky aktivní barevné látky.

Absorpční metody

UV-VIS spektroskopie

- **Využití:**

Analýza iontů přechodových kovů a organických látek obsahující násobné vazby.

- Kvalitativní analýza – poloha maxima absorpance v závislosti na vlnové délce.

- Kvantitativní analýza – nutná kalibrační křivka.

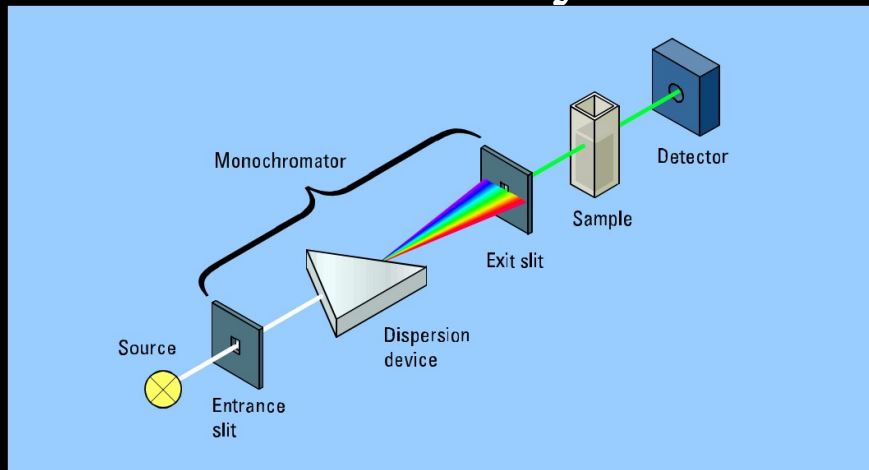


Schéma UV-VIS spektroskopie

Emisní metody

Rentgenofluorescenční spektroskopie

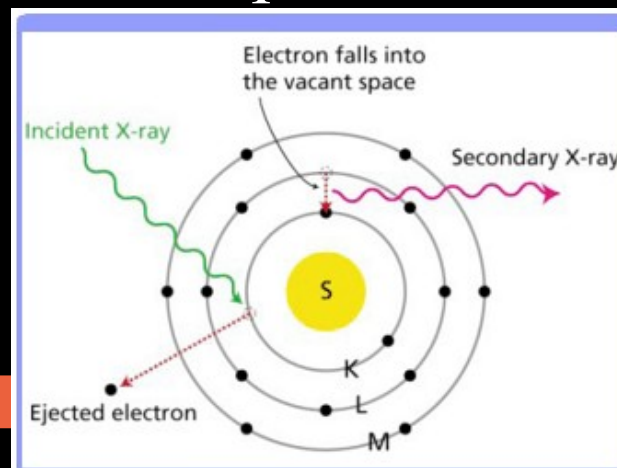
- **Princip:**

Buzení vnějším RTG zářením → vyražení elektronu z vnitřní hladiny → zaplňování vakance elektronem z vyšších hladin → vyzáření přebytku energie ve formě charakteristického RTG záření.

- **Buzení** – rentgenka, radioizotopy.

- Energie emitovaného záření odpovídá rozdílu energetických hladin elektronů.

- Lepší detekovatelnost těžších prvků.



Princip dějů při rentgenové fluorescenci

Emisní metody

Rentgenofluorescenční spektroskopie

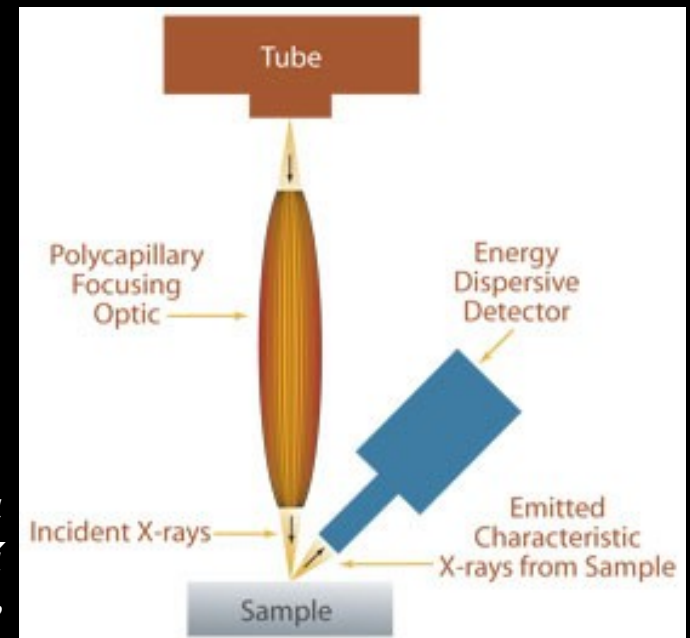
- Metody vyhodnocení:

- Vlnově dispersní analýza – přesnější, trvá déle
- Energiově dispersní analýza – méně přesná, rychlejší

- Využití:

- Analýza kovových a nekovových prvků.

*Schéma
rentgenofluorescenční
spektroskopie*



Emisní metody

Fotoelektronová spektroskopie

- **Princip:**

Využití fotoelektrického jevu. K ionizaci dojde, překročí-li energie interagujícího záření výstupní práci elektronu (W).

$$E_{\text{kin. el.}} = h \cdot \nu + W$$

- **Buzení:** RTG, UV, nebo i urychlené elektrony.

- **Výstup:**

fotoelektronové spektrum rozdělení kinetické energie elektronů → charakteristické pro každý prvek.

Přítomnost chemických vazeb v molekulách a pevných → posuvy ve fotoelektronovém spektru → určení stavu atomů.

Emisní metody

Fotoelektronová spektroskopie

- Velice moderní progresivní metoda studia materiálů

- Využití pro studium:

- Polymerů
- Korozních procesů
- Polovodičů
- Modifikací povrchů

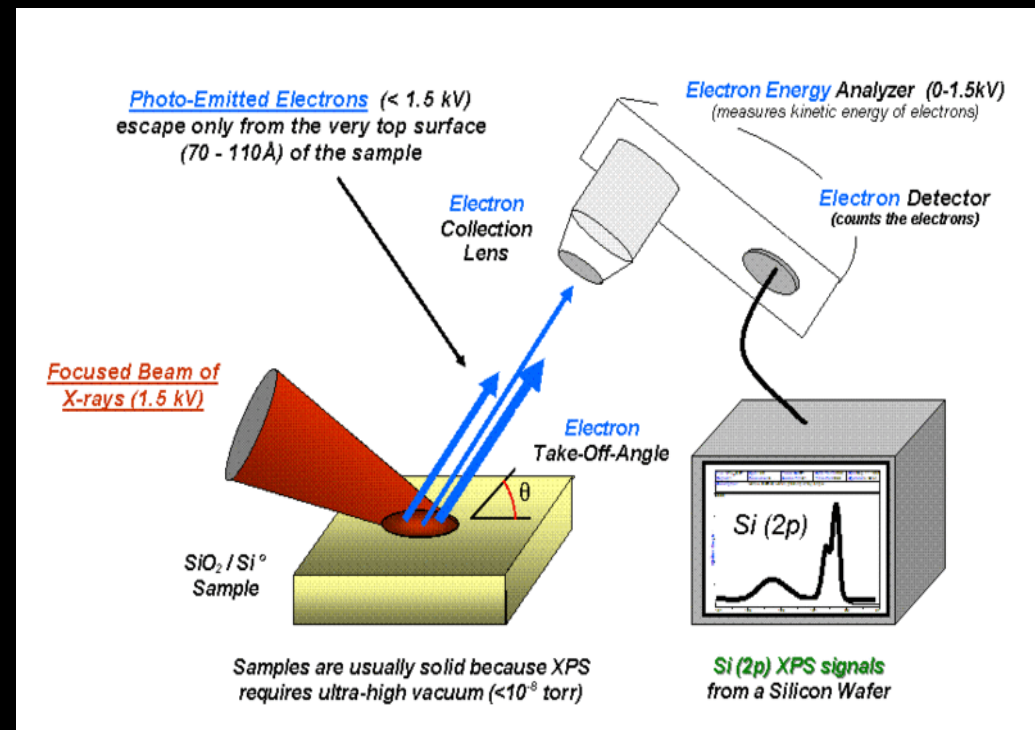


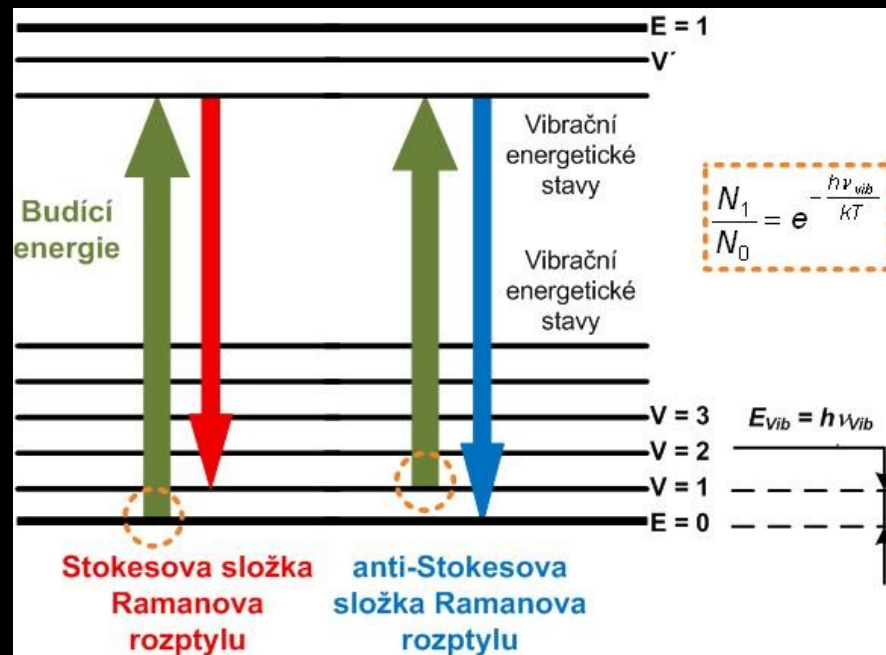
Schéma fotoelektronové spektroskopie

Rozptylové metody

Ramanova spektroskopie

- Princip:**

Nepružný rozptyl monochromatického záření ve vzorku → detekce rozptýleného záření – posunuté charakteristické vlnové délky, typické pro danou molekulu, či pevnou látku.



Stokesův posuv – rozptýlené záření je energeticky chudší oproti dopadajícímu: $E = h \cdot \nu - \Omega$

anti-Stokesův posuv – rozptýlené záření je energeticky bohatší oproti dopadajícímu: $E = h \cdot \nu + \Omega$
kde Ω je charakteristický rozdíl.

Rozptylové metody

Ramanova spektroskopie

- **Zdroj:** kontinuálně pracující laser → výhodou dobrá fokusace
- **Detekce Ramanova rozptylu:**
Nízká intenzita Ramanova rozptylu ↔ citlivý detekční systém - Použití Michelsonova interferometru.
- V Ramanově spektroskopii jsou aktivní vibrační módy molekul, modulující elektrickou polarizovatelnost → komplementární metoda k IR spektroskopii.

Rozptylové metody

Ramanova spektroskopie

- Využití a modifikace:

- Analýza molekul a pevných látek
- Kombinace s mikroskopy → lokální analýza, možnost tvorby map chemického složení.
- Kombinace s FTIR spektroskopií → komplementace
- Kombinace s AFM či SNOM
modifikace Ramanovy spektroskopie využívající
vybuzené povrchové plasmony k zesílení signálu
→ metody **TERS** a **SERS** → nanospektroskopie.

Rozptylové metody

Ramanova spektroskopie

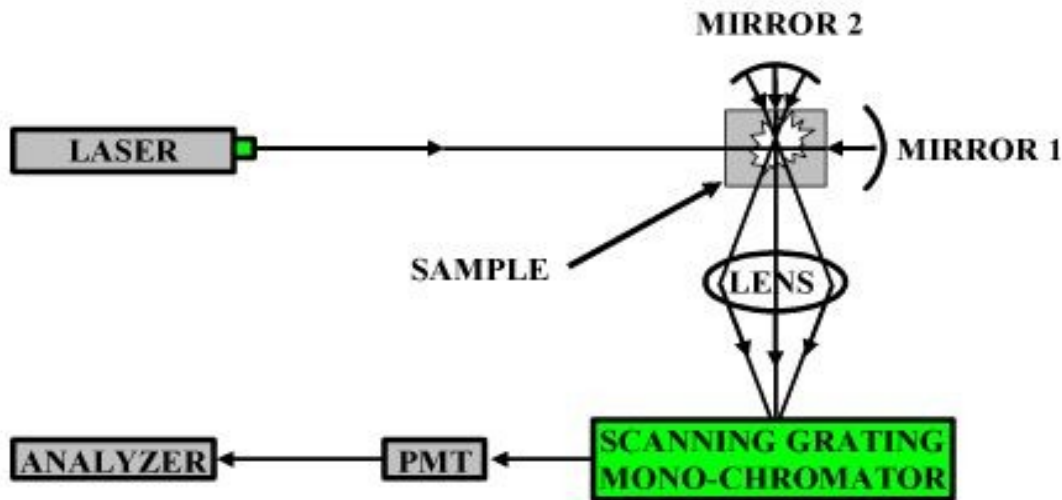
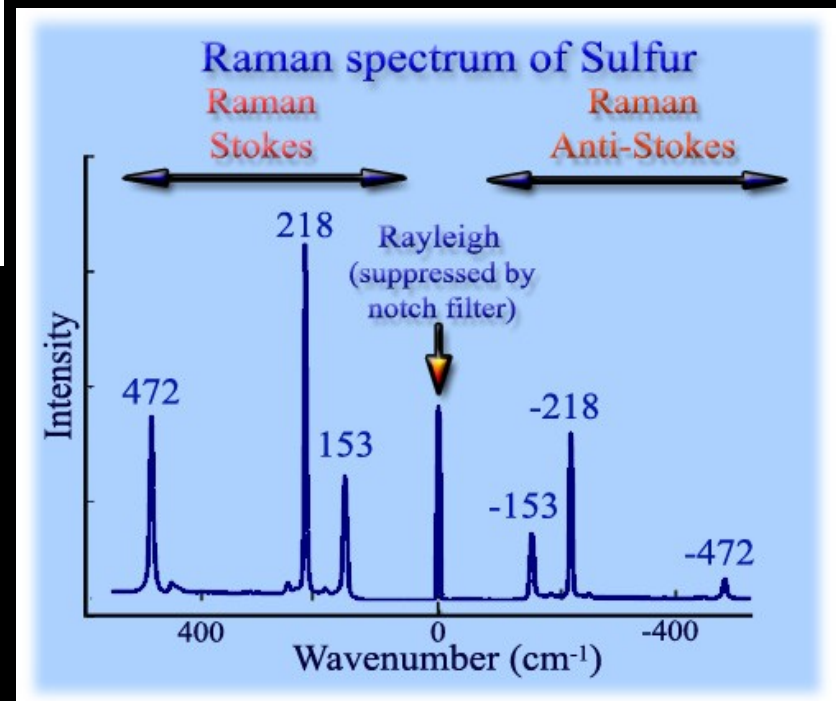


Schéma Ramanova spektrometru s Michelsonovým interferometrem.



Typický výstup v Ramanově spektroskopii Ramanovo spektrum síry.

Děkuji za pozornost!



Prosím o dotazy