

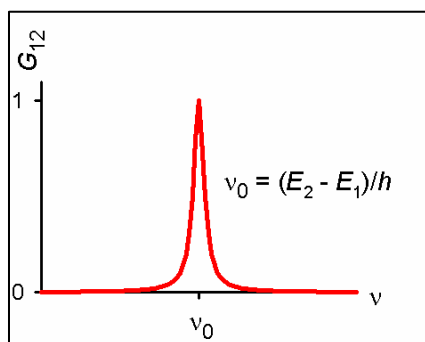
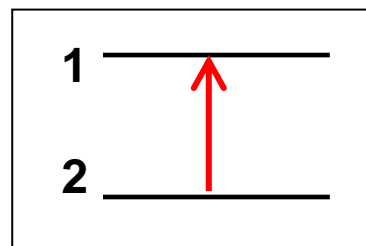
TECHNIKA ABSORPČNÍ SEKTROSKOPIE

1. Průchod optického záření absorbujičím prostředím

Budeme předpokládat, že absorbujičící prostředí tvoří jeden druh molekul, u kterých může optické záření vyvolat přechod ze stavu **1** do stavu **2** s vyšší energií.

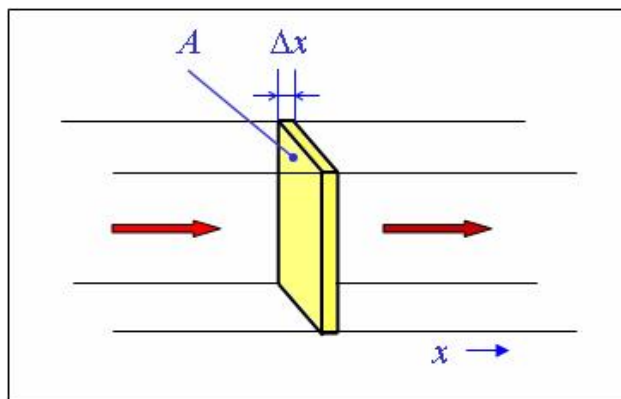
Jeho pravděpodobnost za jednotku času je

$$\frac{dP_{12}}{dt} = B_{12}(\nu)w$$



V případě dipólově povoleného přechodu je Einsteinův koeficient absorpce pro danou molekulu dán vztahem $B_{12}(\nu) = \text{const}(d_{12})^2(\cos\alpha)^2 G_{12}(\nu)$, kde d_{12} je velikost dipólového momentu přechodu, α úhel mezi směrem dipólového momentu přechodu směrem kmitů elektrické intenzity optického záření a G_{12} je funkce určující spektrální tvar absorpční čáry přechodu $1 \rightarrow 2$.

Uvažujme úbytek počtu fotonů v důsledku absorpce v tenké vrstvě daného prostředí o ploše S a tloušťce Δx postavené kolmo ke směru šíření záření. Jestliže je tloušťka vrstvy tak malá, že můžeme hustotu fotonů ve vrstvě považovat za konstantní, pak úbytek ΔN_f z celkového počtu N_f fotonů ve vrstvě za dobu Δt bude



$$\begin{aligned} \Delta N_f &= -\frac{dP_{12}}{dt} N_1 \Delta t + \frac{dP_{21}}{dt} N_2 \Delta t = -\text{const}(d_{12})^2 (\cos\alpha)^2 (N_1 - N_2) G_{12}(\nu) w \Delta t = \\ &= -\text{const}(d_{12})^2 (\cos\alpha)^2 C N_A A \Delta x X_{12}(T) G_{12}(\nu) \frac{N_f h\nu \Delta x n}{A \Delta x c} = -b(\nu) N_f \Delta x \end{aligned}$$

kde C je molární koncentrace, N_A Avogadrova konstanta, N_1 a N_2 počet molekul ve vrstvě ve stavech 1 a 2, a X_{12} rozdíl pravděpodobností obsazení stavů 1 a 2. Veličina $b(\nu)$ se obvykle nazývá absorpční koeficient. Přechodem od diferencí k derivaci a následném řešení diferenciální rovnice dostaneme vztah pro exponenciální snižování počtu fotonů při průchodu absorbujičím prostředím

$N_f = N_f^0 \exp(-b(\nu)x)$, který se častěji píše pro intenzitu $I = I_0 \exp(-b(\nu)x)$. Vztah exponenciální závislosti útlumu optického záření na dráze v absorbujičím prostředím se nazývá **Lambertův zákon**.

Pro absorpční koeficient dostáváme $b(\nu) \approx (d_{12})^2 (\cos\alpha)^2 C X_{12}(T) G_{12}(\nu) \nu$. K jednotlivým členům:

Pro nahodile orientované molekuly je $(\cos\alpha)^2 = \frac{1}{3}$ bez ohledu na směr polarizace záření. V případě termodynamické rovnováhy závisí rozdíl X_{12} jen na rozložení stacionárních stavů molekuly a na teplotě. Za běžných podmínek lze předpokládat 100% obsazení základního stavu, tedy $X_{12} = 1$.

Běžně tedy platí, že absorpční koeficient je úměrný koncentraci absorbujících molekul, tedy $b(\nu) = CE(\nu)$. Tato závislost se nazývá **Beerův zákon**. Pro směs neinteragujících molekul lze Beerův zákon zobecnit na $b(\nu) = \sum_n C_n E_n(\nu)$.

Vztah absorpčního koeficientu a komplexního indexu lomu. Výpočet útlumu intenzity podle indexu lomu:

$$\tilde{n} = n - i\kappa$$

$$E = E_0 e^{i(\omega t - kx)} = E_0 e^{i\left(\omega t - \frac{\omega}{c}(n - i\kappa)x\right)} = E_0 e^{-\frac{\omega}{c}\kappa x} e^{i\left(\omega t - \frac{\omega}{c}nx\right)}$$

$$I = |\vec{S}| = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_0^2 e^{-2\frac{\omega}{c}\kappa x} = I_0 e^{-2\frac{\omega}{c}\kappa x}$$

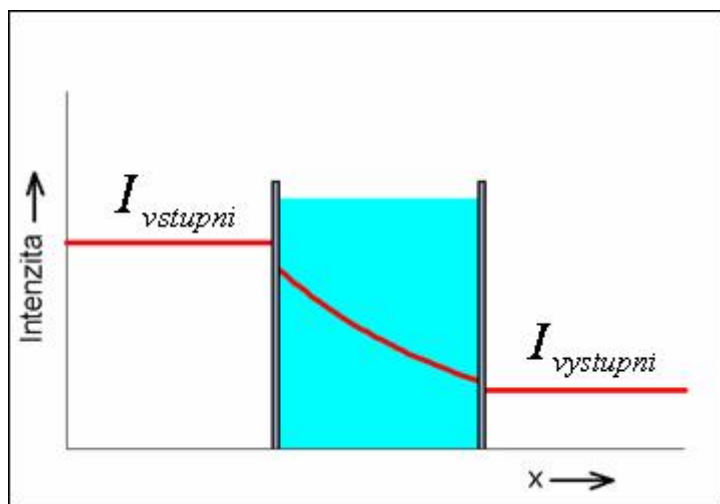
Z porovnání s Lambertovým zákonem dostáváme $b(\nu) = \frac{4\pi\nu}{c} \kappa(\nu)$.

2. Absorbance, měření propustnosti

Z praktických důvodů se Lambert-Beerův zákon $I = I_0 e^{-CE(\nu)l}$ přepisuje do podoby $I = I_0 10^{-CE_{10}(\nu)l} = I_0 10^{-A}$, kde molekulární parametr $E_{10}(\nu)$ se nazývá (dekadický) molární extinkční koeficient. Pro A se užívá název **absorbance**, někdy též optická hustota. Její určování je hlavní náplní absorpční spektroskopie.

Jako nejpřirozenější se zdá určení z propustnosti T vrstvy: $T = I/I_0 \Rightarrow A = -\log T$.

Ve skutečnosti však není možné veličiny I a I_0 přímo určit, neboť při vstupu a výstupu ze vzorku se snižuje intenzita záření odrazem (viz obr.)



Při zanedbání násobných odrazů (a možných interferencí na vrstvě při malých tloušťkách) můžeme psát $I_{vystupni} = I_{vstupni} (1-R)^2 10^{-A}$.

Při určování absorbance máme dvě možnosti:

1. Určit (nebo odhadnout) odrazivost R a provést korekci
2. Měření relativní propustnosti – vhodné zejména pro roztoky. Pak máme pro

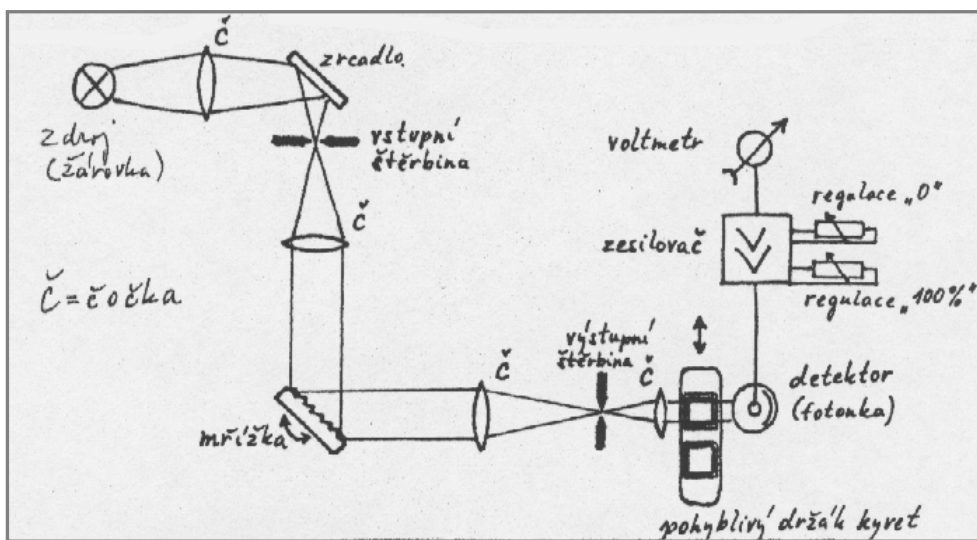
referenci (rozpuštědlo) $I_{vystupni}^{ref} = I_{vstupni} (1-R^{ref})^2 10^{-A^{ref}}$

pro vzorek v rozpuštědle $I_{vystupni}^{vzorek+ref} = I_{vstupni} (1-R^{vzorek+ref})^2 10^{-A^{vzorek+ref}}$

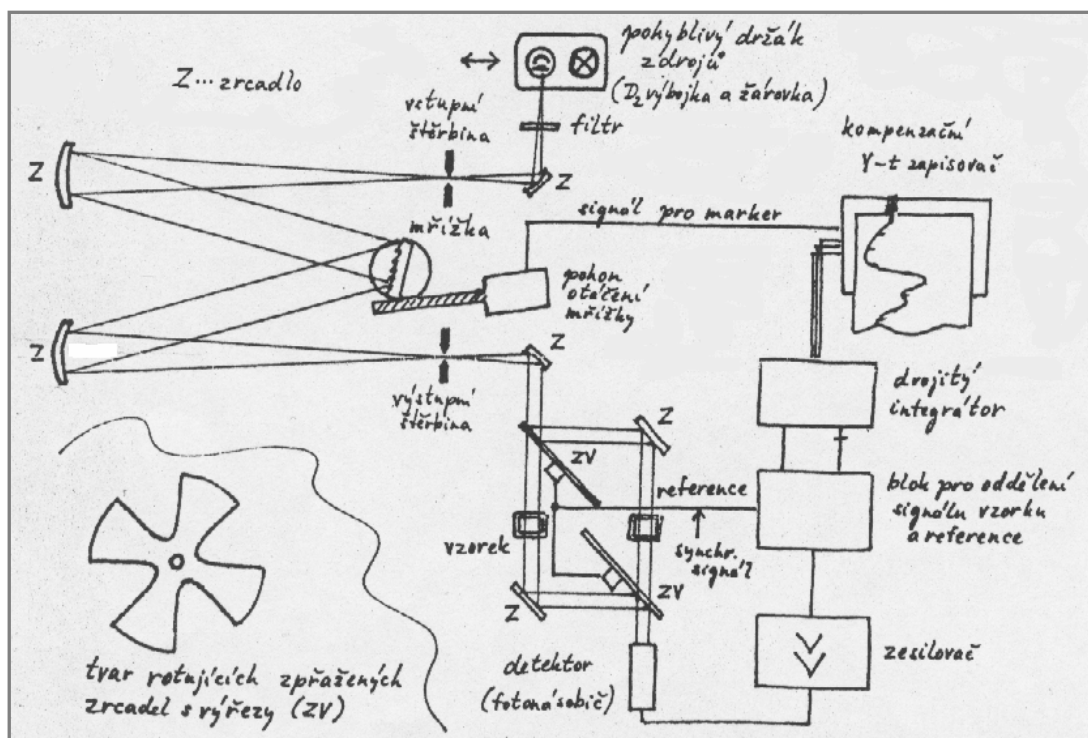
Potom

$$R^{\text{vzorek+ref}} \cong R^{\text{ref}}, A^{\text{vzorek+ref}} = A^{\text{vzorek}} + A^{\text{ref}} \Rightarrow A^{\text{ref}} = -\log\left(\frac{I^{\text{vzorek+ref}}_{\text{vystupni}}}{I^{\text{ref}}_{\text{vystupni}}}\right).$$

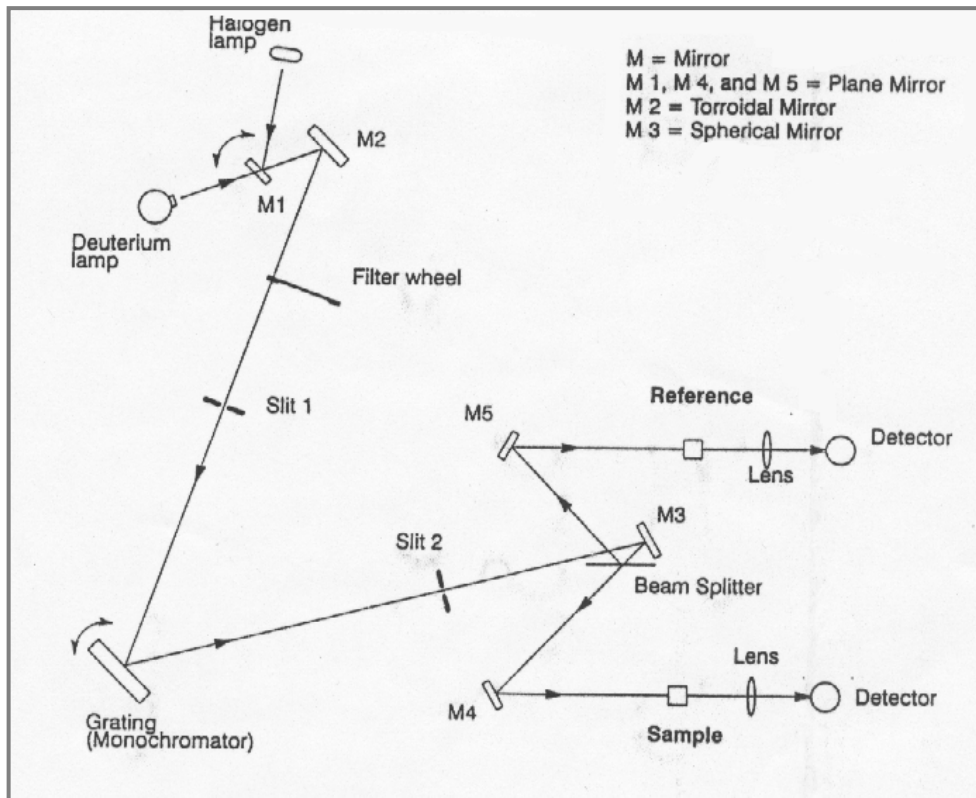
3. Absorpční spektrometr



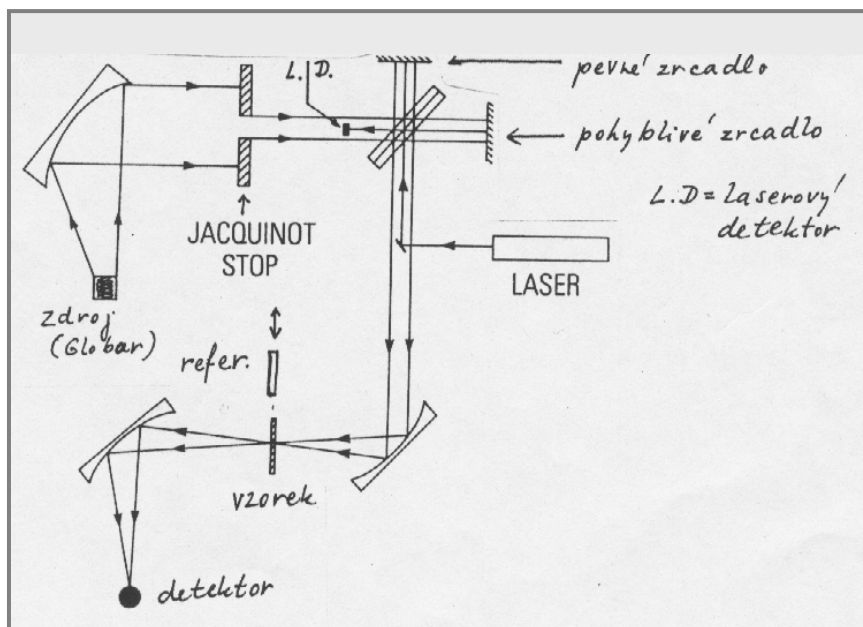
Jednoduchý jednokanálový absorpční spektrometr pro ruční měření (kolorimetr)



Starší konstrukce dvoukanálového absorpčního spektrometru



„Moderní“ dvoukanálový absorpční spektrometr

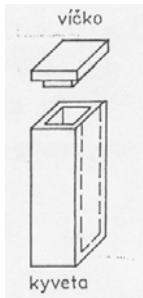


Fourierovský absorpční spektrometr

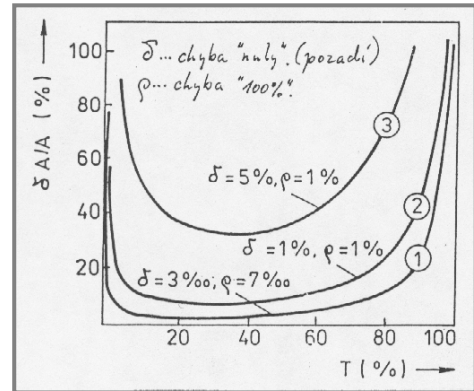
4. Technika měření propustnosti

Je třeba volit vhodnou propustnost vzorku

Volba vhodné absorpční kyvety – tloušťka



Standardní kompaktní kyveta,
tloušťka od 1 mm do 50 mm



Skládací kyvety, různé konstrukce, tloušťky od 5 mm do 0,5 mm

Volba vhodné absorpční kyvety - materiál

TABULKA
propustnost běžných optických materiálů*

materiál	spektr. oblast propustnosti* ve vln. délkách (μm)
AgCl	0,4 - 28
BaF ₂	0,25 - 15
CaF ₂	0,13 - 12
CsI	0,25 - 80
GeAs	1 - 15
InSb	3 - 15
kalcit	0,2 - 5,5
KBr	0,21 - 38
KCl	0,21 - 30
KI	0,25 - 45
křemen tavený	0,14 - 4,5
LiF	0,11 - 9,0
MgF ₂	0,11 - 7,5
MgO	0,25 - 8,5
NaCl	0,21 - 26
polyetylen	35 - 600
polystyren	120 - 600
safír	0,14 - 6,5
	125 - 1000
sklo korunové	0,35 - 3,5
sklo flintové	
těžké	0,4 - 2,0
ThBr+ThI/KRS-5/	0,4 - 48

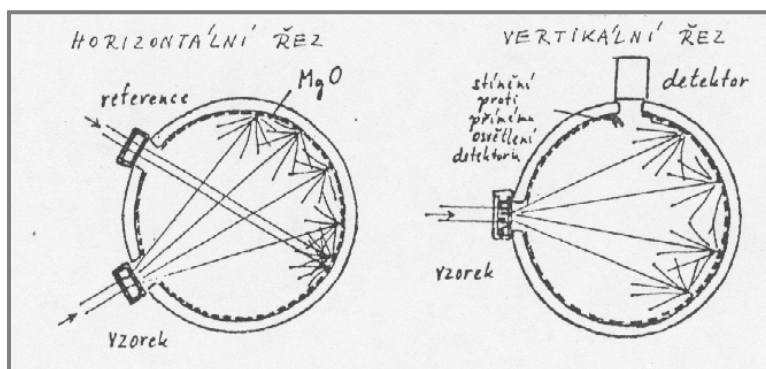
* pozn. mívá se oblast vln. délek,
kde materiál o tloušťce 2mm
propouští více než 10%

Obtíže při určování absorpance z propustnosti:

- Vzorek rozptylující záření = např. nehomogenní vzorky, suspenze, emulze
- Vzorek s příliš malou propustností = např. pevné vzorky (krystaly), vysoce koncentrované roztoky
- Vzorek s příliš velkou propustností = velmi zředěné vzorky, slabě absorbující vzorky

Řešení ad a) – Integrační (Ulbrichtova) koule

Lze použít v UV-VIS (pokrytí MgO) a NIR (pokrytí sírou)



Pokud nelze použít, může pomoci umístění vzorku těsně k detektoru

5. Reflexní metody

V případech, kdy nelze měření propustnosti vůbec použít, lze získat údaje o absorpaci z měření jiných charakteristik. Nejčastější jsou měření reflexe (odrazivosti).

Tři typy reflexních měření:

- „Kolmá“ zrcadlová reflexe
- Zeslabený úplný odraz (ATR)
- Difuzní odrazivost

„Kolmá“ zrcadlová reflexe

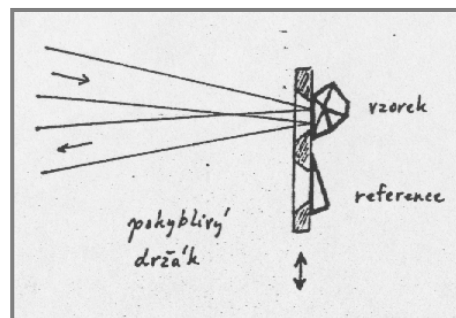
Je vhodná pro opticky dokonalé povrchy (krystaly). Umožňuje určit index absorpce pomocí Kramers-Kronigových relací

$$I_{\text{refl}} = RI_{\text{dop}} \quad , \quad R = rr^* \quad , \quad r = \frac{n_0 - \tilde{n}_{vz}}{n_0 + \tilde{n}_{vz}} = \frac{n_0 - n_{vz} + iK}{n_0 + n_{vz} - iK}$$

Změříme R , potřebujeme určit $r = \sqrt{R} e^{i\varphi}$.

Spektrální průběh fáze reflexního koeficientu lze získat

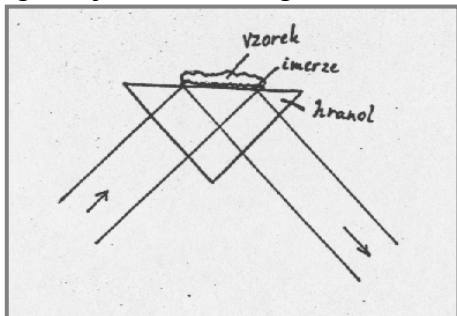
z Kramers-Kronigova vztahu $\varphi(\nu) = \pi - \frac{\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu'$.

**Zeslabený úplný odraz (ATR = attenuated total reflection)**

Je vhodný pro vzorky, které mohou přilnout k povrchu (kapaliny, gely, jemné prášky).

V měřené spektrální oblasti musí být zachována podmínka úplného odrazu – obtížně splnitelné v UV-VIS, proto používané hlavně v IR.

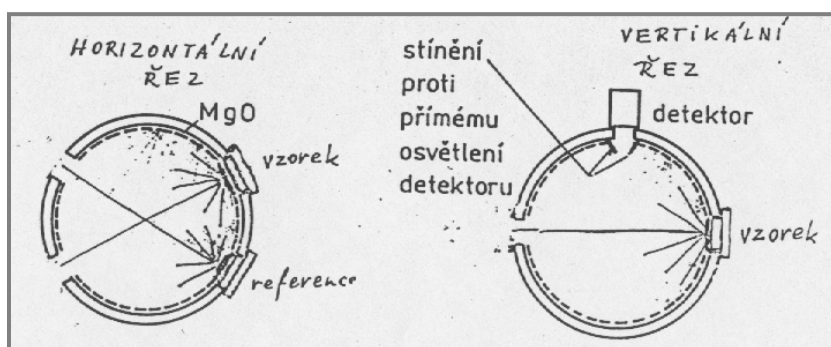
Zeslabení signálu je úměrné imaginární složce dynamické permitivity.



Pro absorbující látku v neabsorbujícím nosiči je tedy zeslabení úměrné indexu absorpce.

Difuzní odrazivost

Vhodné pro difuzně odrážející vzorky (prášky). Měří se pomocí integrační koule nebo přibližně detekcí části difuzně odraženého záření.



Difuzní odrazivost souvisí s absorpčním koeficientem pomocí Kubelkovy-Munkovy funkce

$\frac{1-R_D}{2R_D} = \frac{b}{b_s}$, kde b_s je koeficient rozptylu. Pro absorbující látku v neabsorbujícím nosiči je K.-M.fce

úměrná koeficientu absorpce.

6. Slabě absorbující vzorky

Relativní změna procházejícího nebo odraženého záření vyvolané absorpcí je velmi slabá. Potom je vhodnější vycházet z energie záření zachyceného ve vzorku. Při velmi

slabé absorpci platí: $I = I_0 10^{-A} \Rightarrow \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - 10^{-A} \approx 2,303 A \Rightarrow \frac{\Delta I}{I_0} \approx A$.

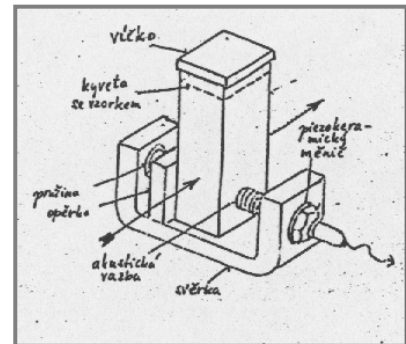
Tři metody měření podle typu přeměny absorbované energie:

- 1) Luminiscence – Měření excitačního spektra
- 2) Zvýšení tlaku – Přímý fotoakustický jev
- 3) Zvýšení teploty – Nepřímý fotoakustický jev

7. Fotoakustické metody

Přímá fotoakustická metoda

Měří se amplituda tlakových vln indukovaných přerušovaným optickým zářením. Citlivost úměrná intenzitě dopadajícího záření. Při užití laserových zdrojů záření lze měřit absorpční koeficienty až 10^{-6} cm^{-1} .



Nepřímá fotoakustická metoda

Měří se amplituda změn teploty na povrchu vzorku pomocí tlakových změn kontaktního plynu. Změny teploty se šíří difuzně; při šíření periodických změn teploty se amplituda ΔT tlumí s

koeficientem $b_T = \sqrt{\frac{\zeta}{\pi \rho X f}}$, kde ζ je tepelná vodivost, ρ hustota, C

měrná tepelná kapacita a f frekvence přerušování záření.

Nepřímá fotoakustická metoda je použitelná ve dvou mezních případech:

Pro A velmi malé – pak $\Delta T \approx A$

Pro A velmi velké – pak $\Delta T \approx 1/A$.

