

Obsah druhé části



Polarizovaná vs. nepolarizovaná měření



Určení koncentrace absorbéru v anizotropních médiích



Princip určení strukturní orientace absorbéru pomocí IR spektroskopie



IR aktivita versus RAMAN aktivita

Výsledná absorbance coby výsledek úhlu kmitání elektrického vektoru (E) IR svazku vůči absorbéru

Absorpční polarizovaná IR spektra anizotropního uvarovitu ve směru paralelním s osami optické indikatrice. Andrut & Wildner & Beran (2002).

(či mech. kmity)

IR svazek

el. vektor)

OT

OH defekt

Vzdálenost O_D-O_A ~ 3,5Å

Největší rezonance pokud směr kmitů záření shodný se spojnicí O_D - O_A , v tom případě největší absorpce IR svazku. V jiných směrech slabší interakce záření-OH defekt- menší absorpce



Měření wulfenitu polarizovaným svazkem



Směr kmitání E

Amplituda (lineární absorbance) ostrého peaku na 3350 cm⁻¹ se silně mění v závislosti na úhlu kmitání E vůči krystalovým osám

a 90

PLEOCHROISMUS



Proč?



Při různých orientacích kmitů E pouze jeho část (E_{ef}) účinně interaguje a způsobuje rezonanci OH různou měrou \rightarrow různá míra absorpce \rightarrow pleochroismus





Zkoumaný wulfenit



















Příklad pleochroických obrazců - baryt Pohla, DE





Vzhled IR spekter podél jednotl. os krystalu Pleochroismus jednotlivých peaků

Příklad pleochroických obrazců - kalcit



Extrémní pleochroismus peaků v kalcitu (Libowitzky and Rossman 1996)

Výpočet koncentrace absorbéru v anizotropním médiu (krystalu) - problematika

Lambert-Beerův zákon (bez úpravy na c[wt%]) $c[1*mol^{-1}] = A_{tot}/(\epsilon*d)$



Různá A v různých krystalografických směrech!!!

Různý pleochroický obrazec pro rozdílné peaky !

Kterou hodnotu absorbance použít do Lambert - Beerova vztahu jako A_{tot} ???

Výpočet koncentrace absorbéru v anizotropním médiu (krystalu)

O



Délku tohoto vektoru chceme

<u>Vektor</u> celkové absorbance spjatý s daným OH defektem je roven součtu <u>vektorů</u> dílčích absorbancí podél hlavních os optické indikatrice minerálu!

<u>Délka</u> vektoru celkové absorbance rovna součtu <u>délek</u> dílčích vektorů podél optických směrů

Rovno součtu změřených hodnot absorbance podél hl. opt. směrů v krystalu !!!!!!

Změřená absorbance podél hlav. optických směrů krystalu

 $|\mathbf{A}_{\mathbf{v}}| + |\mathbf{A}_{\mathbf{v}}|$

Výpočet celkové absorbance v anizotropním médiu (wulfenitu)



 $A_x = A_y = 1,001$

Tetragonální minerál → hlavní opt. směry rovnoběžné s krystalovými osami, osy x a y <u>rovnocenné</u>

 $A_z = 0,015$

 $A_{tot} = A_x + A_y + A_z = 1,001 + 1,001 + 0,015 = 2,017$

Proč se to tak nedělá v izotropních minerálech ???

Indikatrice každého izotropního minerálu tvar koule \rightarrow stejná hodnota absorbance pro daný peak ve všech směrech

 $A_x = A_y = A_z = A_{libov směr}$

 $A_{tot} = A_x + A_y + A_z = 3 A_{libov směr}$

Lambert - Beerův vztah

 $c[1*mol^{-1}] = A_{tot} / (\epsilon*d)$ $c[1*mol^{-1}] = 3*A_{libov směr} / (\epsilon*d)$ $c[1*mol^{-1}] = A_{libov směr} / (\epsilon/3)*d$ $c[1*mol^{-1}] = A_{libov směr} / (\epsilon/3)*d$

Stačí použít třikrát menší hodnotu molárního absorpčního koeficientu a měřit jen jednou v libovolném směru !!!!

Výpočet úhlu vektoru A_{tot} k osám optické indikatrice

 A_{tot}

Skaláry Nesse (1991) $A_x = A_{tot} * cos^{2a}$

Úhel mezi vektorem celkové absorbance a osou x optické indikatrice

Délku jednotlivých komponent podél hlavních os optické indikatrice lze vyjádřit pomocí A_{tot} a úhlu k dané ose optické indikatrice !

Výpočet úhlu vektoru A_{tot}



Výpočet velikosti úhlu vektoru A_{tot} k hlavním osám optické indikatrice krystalu



 $\alpha = \arccos((\cos^2 \alpha)^{0,5})$ $\beta = \arccos((\cos^2 \beta)^{0,5})$ $\gamma = \arccos((\cos^2 \gamma)^{0,5})$

$$A_{x} = A_{tot} * \cos^{2}\alpha = A_{x} / A_{tot}$$
$$A_{y} = A_{tot} * \cos^{2}\beta = \frac{A_{y}}{A_{tot}}$$
$$A_{z} = A_{tot} * \cos^{2}\beta = \frac{A_{y}}{A_{tot}}$$

O_D

Získané úhly jednoznačně určují orientaci O-H spojnice vůči zbytku struktury minerálu !!!

Problémy spjaté s výrobou preparátů pro měření orientace absorbéru (především OH)

Ne vždy je známa orientace krystalu, v němž se koncentrace absorbéru měří

- monokrystalový RTG difraktometr pro orientaci vzorku
- krystal s jednoznačnou morfologií
- dostatečně velký vzorek
- dostatečně dobrý brusič
- dostatek času příprava vzorků atd.

Zkrátka...



Institut mineralogie a krystalografie, Vídeň

Výpočet koncentrace absorbéru v anizotropním médiu, kde neznáme optickou orientaci krystalu



Ne vždy je známa orientace krystalu, v němž se koncentrace absorbéru měří



Alternativní metoda vyžaduje, aby byl preparát měřen třemi vůči krystalu nahodile orientovanými směry, vůči sobě ale navzájem kolmými.



V rámci každého z daných tří směrů lze měřením s různě natočeným polarizátorem získat minimální a maximální hodnotu absorbance pro daný směr.



Celková absorbance je pak dána součtem všech takto získaných hodnot ze všech tří řezů



U takto zhotovených vzorků bez známé orientace krystalu nelze získat ani orientaci absorbéru.



IR aktivita versus RAMAN aktivita



Ne všechny typy pohybu dané molekuly je možno vybudit pomocí IR spektroskopie



Doplňující metoda k IR spektroskopii -RAMANovská spektroskopie

Princip metody snímání záření vznikajícího rozptylem laserového paprsku (scattering) v rámci povrchu (objemu) vzorku



Princip Ramanovské spektroskopie

Sample



Snímána část rozptýleného záření, která se šíří v opačném směru než příchozí laser (jde nazpět)



Princip Ramanovské spektroskopie



Většina zpětného záření má vlnovou délku (frekvenci, vlnočet, energie) rovnou vlnové délce (vlnočtu, frekvenci, energii) primárního laseru (Rayleighův rozptyl)



Část záření však vybuzuje rezonanci molekul ve struktuře a <u>mění tak svoji</u> <u>energii</u>

$$\mathbf{E} = \mathbf{h}\boldsymbol{\upsilon} = \mathbf{h}^* \mathbf{c}/\lambda = \mathbf{h}\mathbf{c}^* \mathbf{1}/\lambda = \mathbf{h}\mathbf{c}\boldsymbol{\upsilon}$$

Jiná energie – jiná vlnová délka = jiný vlnočet než primární laser !!!

Vznik peaků s rozdílem vlnočtu vůči vlnočtu původního laseru!! (např OH vibrace: pozice peaku = vlnočet laseru - 3600 cm⁻¹)

rovno vlnočtu stretching vibrace OH v rámci IR spektroskopie

RELATIVNÍ pozice Raman peaků v závislosti na vlnočtu primárního laseru umožňuje užití laserů ve viditelné či UV oblasti EM spektra

Princip Ramanovské spektroskopie



Schematické znázornění vzniku Raman spektra. Centrální peak odpovídá pozičně vlnočtu primárního laseru (Rayleigho rozptyl). Zrcadlově souměrně od něj jsou rozmístěny tzv. Stokes (vlnočet odpovídá vlnočtu laseru - vlnočet vybuzeného fononu) a antistokes (vlnočet laseru + vlnočet daného fononu - tzv. dvoufotonová interakce, jejíž pravděpodobnost je menší než pravděpodobnost Stokes \rightarrow nižší amplitudy). Normálně je filtrem odfiltrována celá část Antistokes a utlumen Rayleigho peak.

IR aktivita versus RAMAN aktivita



Pomocí IR spektroskopie lze vybudit pouze ty typy pohybu molekul (fonony), při nichž dochází ke změně CELKOVÉHO dipólového momentu molekuly (funkční skupiny)



Pomocí RAMANovské spektroskopie lze vybudit pouze ty typy pohybu molekul (fonony), při nichž dochází k VÝRAZNÉ změně polarizovatelnosti molekuly (funkční skupiny)

Určité fonony mohou být jak IR-aktivní, tak RAMAN-aktivní

Určité fonony nejsou ani IR-aktivní, ani RAMAN-aktivní

Dipólový moment

Každá molekula (funkční skupina) složena z kationtů a aniontů (kladný a záporný náboj). Jejich nerovnoměrné rozmístění může způsobit, že je molekula v určité části spíše kladně nabitá a jinde zase slabě záporně nabitá - vznik dvou elektrických pólů - dipólu

Nenulový celkový dipólový moment molekul H_2O způsobuje vznik slabých vazeb mezi kladnými a zápornými částmi molekul vodíkové můstky

Důsledek: vysoký bod varu vody, vysoké skupenské teplo výparu...



Odvození dipólového momentu



Vytyčit vektory vedoucí od kationtů k aniontům či naopak (všechny ale stejná varianta!) s poměrnou délkou v závislosti na počtu nábojů připadajících na danou chemickou vazbu



Vektorový součet všech dílčích vektorů odvozených v předešlém kroku poskytne výsledný vektor, jehož délka představuje CELKOVÝ dipólový moment dané molekuly

Odvození celkového dipólového momentu pro a) molekulu CO_2 , b) molekulu H_2O



Odvození změny dipólového momentu



Odvození změny celkového dipólového momentu pro **a**) symetrickou vibraci molekuly CO_2 , **b**) asymetrickou vibraci molekuly CO_2

Polarizovatelnost

Míra snadnosti změny prostorového rozložení záporných a kladných nábojů v rámci molekuly z normálního stavu (závislá mj. na vzdálenosti kationt-aniont (délce chem. vazeb) působením vnějšího elektrického pole (u nás el. vektor EM vlnění - neustále se měnící)

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha}^* \mathbf{E}$$
Intenzita el. pole
Dipólový moment

Tenzor 2.řádu – prostorový elipsoid, omezeně se mění při každém typu fononu – změna pozice jednotlivých atomů – problém

RAMAN - aktivní ten fonon, kde v rámci pohybu atomů dochází k <u>VÝZNAMNÉ</u> změně polarizovatelnosti

Jak poznat v rámci daného fononu, jestli je změna polarizovatelnosti významná?

Vylučovací pravidlo pro centrosymetrické molekuly a další pomůcky k rozeznání IR - či RAMAN - aktivnosti

Fyzikální výpočty pro naše účely (kvalitativní zhodnocení ano/ne) složité



Vylučovací pravidlo pro centrosymetrické molekuly

Je-li molekula (funkční skupina) centrosymetrická (má střed souměrnosti), pak může být libovolný fonon pouze IR-aktivní, či pouze RAMAN-aktivní, nemusí však vykazovat ŽÁDNOU aktivitu!



U molekul (funkč. skupin), jenž i v klidovém stavu vykazují nenulový CELKOVÝ dipólový moment, jsou všechny fonony IR-aktivní



Mění-li se při určitém fononu PRŮMĚRNÁ vzdálenost kationt/aniont v rámci celé molekuly, je daný fonon RAMAN-aktivní.



I - IR-aktivní, R - Raman-aktivní

Odvození RAMAN-aktivnosti fononu



Odvození RAMAN-aktivity pro a) symetrickou vibraci molekuly CO_2 , b) asymetrickou vibraci molekuly CO_2

IR- a RAMAN-aktivnost jednoduchých molekul (strukturních polyedrů)



Příklad - srovnání IR spektra a RAMAN-spektra sádrovce (CaSO₄) - fonony SO₄²⁻ skupiny



Přínos kombinování IR- a RAMAN-spektroskopie



Identifikace dané fáze fingerprintingem - RAMAN mnohdy lepší výsledky než IR spektra

Možnost výzkumu IR-neaktivních fononů - doplňující informace o látce

OMEZENÍ RAMAN



Nemožno stanovit koncentraci absorbéru pomocí Beer-Lambertova zákona Proces rozptylu laserového záření, jeho intenzita a míra interakce s látkou pro vznik RAMAN-spektra různá pro odlišné fáze - nelze matematicky vyjádřit



Nebezpečí koincidence RAMAN-peaků a luminiscence Peaky RAMAN-spektra vždy v tomtéž odstupu od vlnočtu Rayleighovy čáry (vlnočet laseru), luminiscence na jedné konkrétní hodnotě vlnočtu.

Řešení - měřit více lasery o různých vlnových délkách (vlnočtech)

Problém koincidence s luminiscencí - příklad monazit



RAMAN spektrum monazitu (Nasdala)



Wavelength [nm]

Reference: Gaft, Reisfeld & Panczer (2005): Luminescence spectroscopy of Minerals and Materials, Springer, Berlin Heidelberg, 356 p.

RAMAN spektrum monazitu v kombinaci se silnou luminiscencí Nd³⁺

Cvičení II

Stanovení orientace OH defektu náležícího hlavnímu peaku v IR spektru xenotimu

Výpočet množství vody v daném xenotimu

Zhotovení pleochroického obrazce peaků v OH absorpční oblasti IR spektra barytu - boj s pozadím

Postup



Fitujte sérii IR spekter od 0 do 90° vůči ose *c* vzorku xenotimu

Šetřete čas! Použijte jako výchozí bod fitu pro xenotim za 298K z minula rovnoběžně s osou *c*, který posléze upravte.



Pro každý fit vytvořte numerický výstup, obsahující mj. lineární absorbanci (amplitudu spektr. peaků)



Xenotim - Ibitiara, BRA, s označením hlavního peaku



Sestrojte polární diagram s užitím úhlu vůči ose c jako x hodnot (úhel), a lineární absorbance peaku na 3519 cm⁻¹ z numerického výstupu jednotlivých spekter jako y hodnot (poloměr).

Postup - pokračování



Vypočtěte úhel spojnice O-H v rámci studovaného defektu vůči krystalové ose c.

Pro vzorec na výpočet kosinu úhlu O-H spojnice k dané ose je nutno zjistit totální absorbanci pro peak na 3519 cm⁻¹ (A_{tot}).

 $\cos^2 \gamma = A_z / A_{tot}$

Xenotim je tetragonální - osy x a y jsou si rovnocenné, stejně jako absorbance podél nich - obě jsou rovny lineární absorbanci peaku na 3519 cm⁻¹ ve směru kolmém na osu c.

$$\mathbf{A}_{tot} = \mathbf{A}_z + \mathbf{A}_x + \mathbf{A}_y = \mathbf{A}_{//c} + 2^* \mathbf{A}_{\perp c} \qquad \mathbf{A}_x = \mathbf{A}_y$$

Dosaď te do výše uvedeného vzorce a získejte druhou mocninu kosinu daného úhlu.

Přepočtěte získanou hodnotu na vlastní úhel γ ve stupních pomocí níže uvedeného vzorce.

 $\gamma = \arccos((\cos^2 \gamma)^{0,5})$



Výsledný úhel by měl činit cca. 20°.

Fitování IR spektra xenotimu měřeného rovnoběžně s osou *c*



Fitování IR spektra xenotimu měřeného kolmo na osu *c*



Výsledky - pleochroický obrazec peaku na 3500 cm⁻¹



.

Zkoumaný xenotim - fakta



Anizotropní minerál, vedlejší osy rovnocenné



Tloušťka leštěného preparátu 1080 µm = 0,108 cm

Anizotropní minerál (nutno stanovit hodnotu integrální absorbance podél všech hlavních optických směrů)

Nutno fitovat pomocí PeakFitu a extrahovat numerická data ohledně plochy celého spektra. Hlavní optické směry jsou totožné s krystalovými osami!!



Hustota xenotimu 4,8 gcm⁻³ (4,4 - 5,1 - www.mindat.org)



Molární hmotnost H₂O cca. 18 gmol⁻¹ M(H₂O) = M(H₂) + 0,5M(O₂) = 2 gmol⁻¹ + 16 gmol⁻¹ = 18 gmol⁻¹

Výpočet koncentrace H₂O - co již známe

Chceme

Molární absorpční koeficient

$\mathbf{c}[\mathbf{wt}^{0}] = \mathbf{A}/(\varepsilon^{*}d) * (0,1*\mathbf{M}_{\text{specie}})/\rho_{\text{min}}$

Celková absorbance spojená s OH absorpcemi INTEGRÁLNÍ VARIANTA !!!! Podél všech kryst. os stanovit a sečíst !!! $A_{tot} = A_x + A_y + A_z$

Odvození molárního absorpčního koeficientu

Podle všeobecného trendu vlnočet - ε (Libowitzky & Rossmann 1997)



 $\varepsilon_i = 246,6*[3753 - \ddot{\upsilon}(cm^{-1})]$ (Libowitzky & Rossman 1997) $\ddot{\upsilon} - vlnočet$

- Stanovit pozici "těžiště" IR spektra xenotimu na ose vlnočtu
- Pro daný vlnočet odvodit hodnotu molárního absorpčního koeficientu ε z korelace Libowitzkyho a Rossmana (1997) 62400

Výpočet obsahu vody ve zkoumaném xenotimu



Sečíst integrální absorbance (plochy spektra) podél všech tří hlavních krystalových os a získat tak totální absorbanci A_{tot}

$$\mathbf{A}_{tot} = \mathbf{A}_z + \mathbf{A}_x + \mathbf{A}_y = \mathbf{A}_{//c} + 2 \mathbf{A}_{\perp}$$

$$A_x = A_y$$



Dosadit náležité hodnoty do upraveného Beer-Lambertova vztahu (pro výpočet koncentrace H_2O ve wt%

 $c[wt\%] = A/(\epsilon^*d) * (0,1*M_{specie})/\rho_{min}$

Výsledek něco kolem 100 ppm H₂O

Zhotovení pleochroického obrazce peaků v OH absorpční oblasti IR spektra barytu



Pro sérii IR spekter barytu zhotovte fity. Postupujte stejně jako v případě xenotimu - po nafitování zhotovte numerický výstup a odečtěte pro každé spektrum výšku (lineární absorbanci) všech peaků.



Vyneste amplitudy (lin. absorbance) všech peaků v závislosti na úhlu vůči krystalovým osám do polárních diagramů v Excelu, používaje úhel vůči stanovené ose jako hodnoty x (úhlová data) a lineární absorbance jako data Y. Zhotovte pleochroický obrazec pro řezy AB a BC (A, B, C - osy)

Silné pozadí !!!



Zkoumané peaky zde

Výsledek - baryt Pohla, DE



Vzhled IR spekter podél jednotl. os krystalu



Pleochroismus jednotlivých peaků

Děkuji Vám

za pozornost!