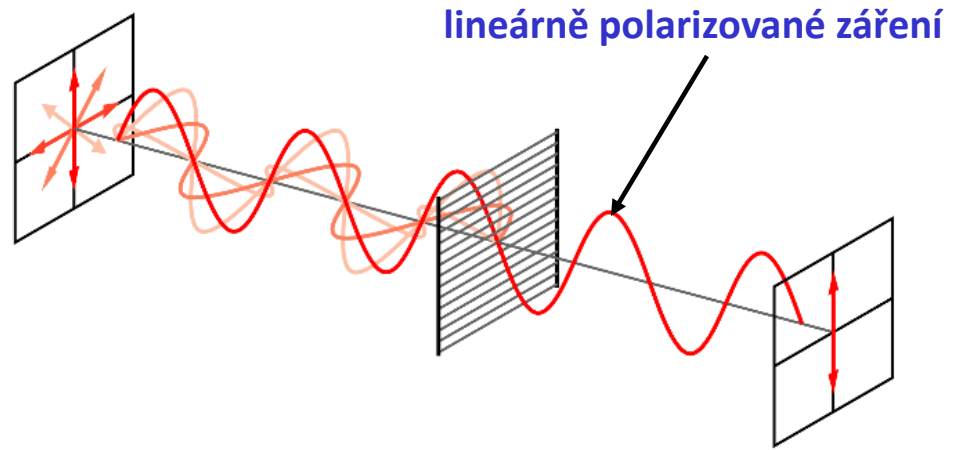
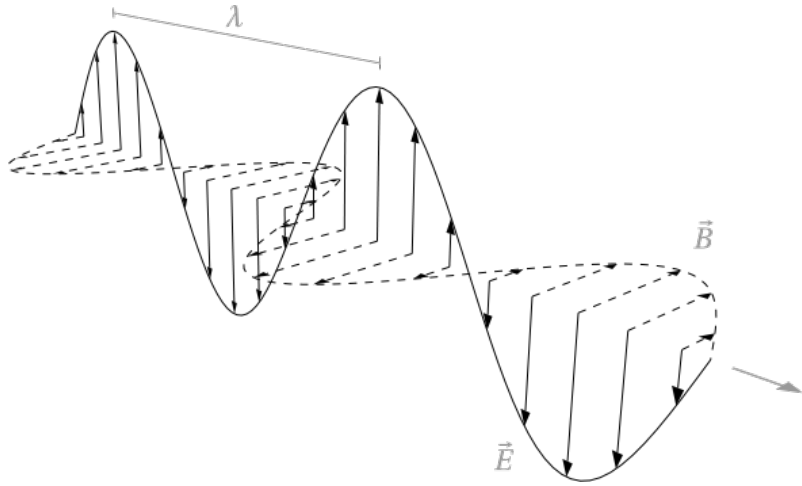
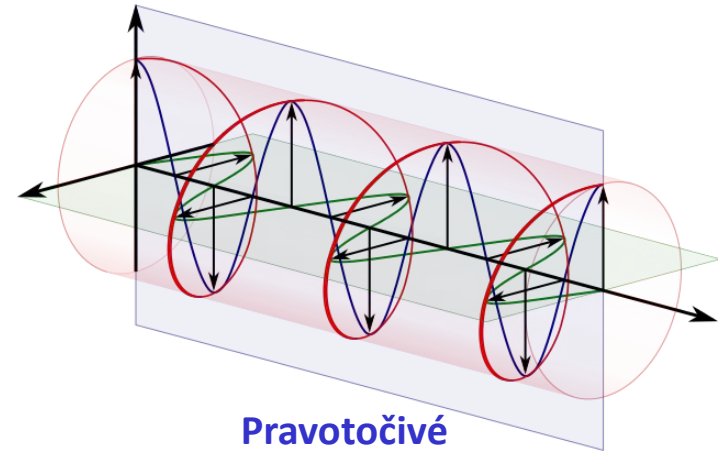
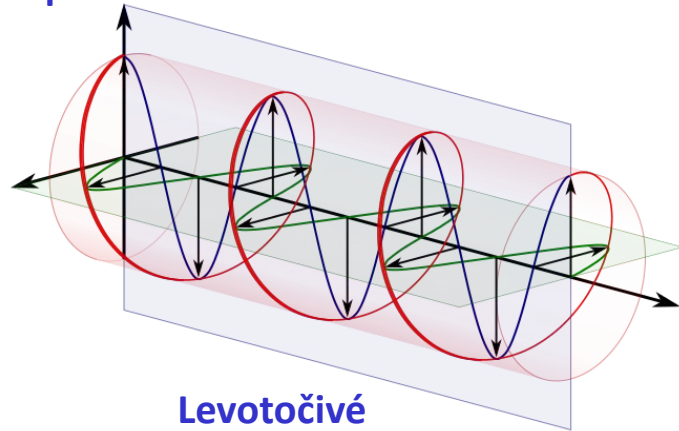


Elektromagnetické záření



Církulárně polarizované záření



Foton

Jakékoli elektromagnetické vlnění je kvantováno na fotony, charakterizované:

- Vlnovou délkou $\lambda (= cT)$

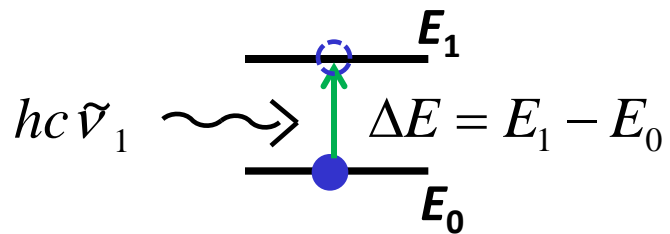
- Frekvencí $\nu \left(= \frac{1}{T} \right)$

- energií : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \tilde{\nu}$ vlnočet

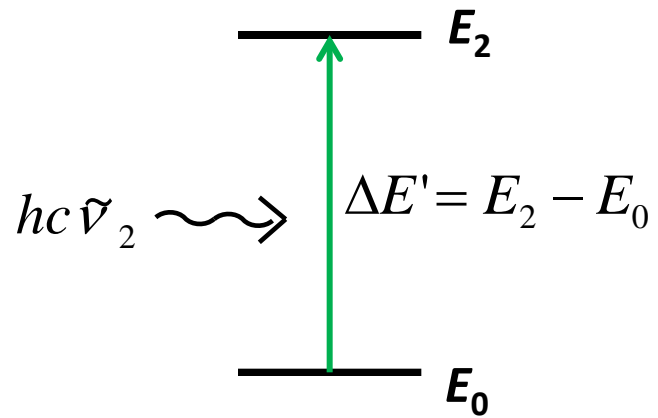
- hybností $p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

- Spinem: $S = 1$ (=boson)

- Nulovou klidovou hmotností



$$E_1 - E_0 = hc\tilde{\nu}_1$$



Příklad: $\Delta E' = 2 \times \Delta E$

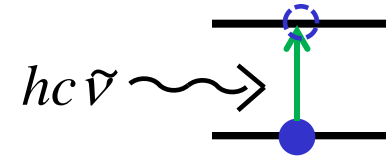
pak: $\tilde{\nu}_2 = 2 \times \tilde{\nu}_1$

Podmínka resonance:

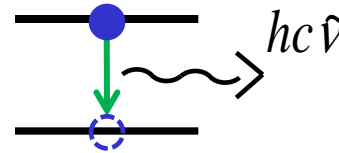
Energie fotonu je rovna rozdílu energií dvou kvantových stavů systému (molekuly)

Různé mechanismy interakce fotonu s atomem/molekulou

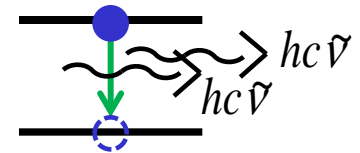
Jednofotonová absorpce (NMR, ESR, IČ, UV/vis absorpce)



Jednofotonová (spontánní vs. stimulovaná) emise
(Fluorescenční spektroskopie; FRET)

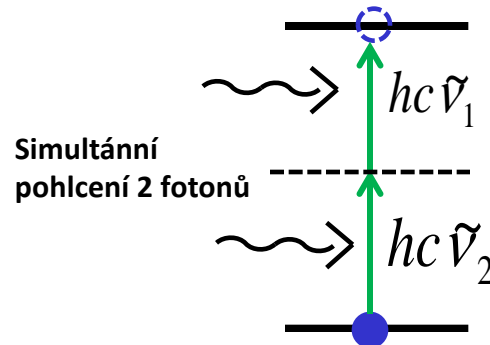


spontánní



stimulovaná

Dvoufotonová absorpce:

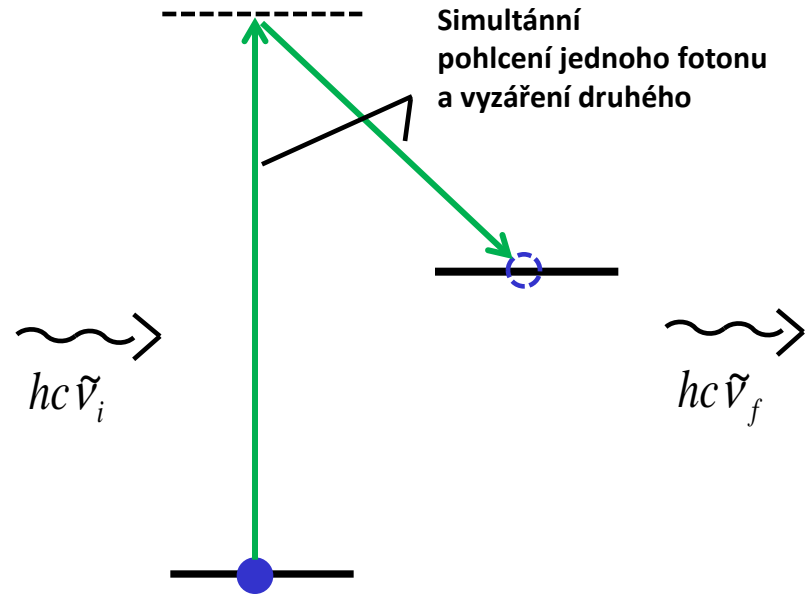


Simultánní
pohlcení 2 fotonů

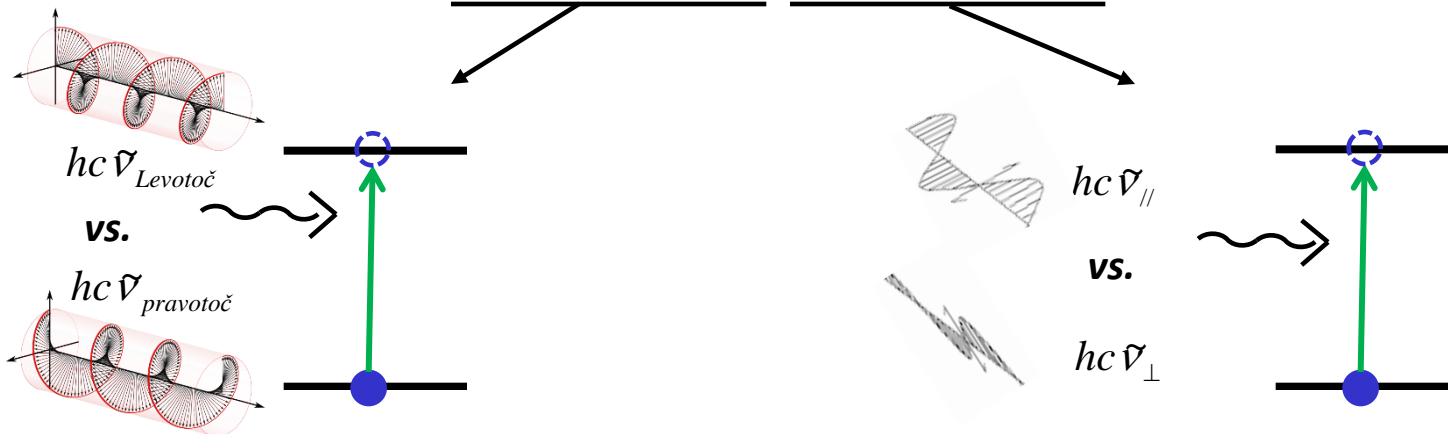
**Tento proces efektivní pouze
při vysoké intenzitě záření**

(Neelastický) rozptyl: (resonanční) Ramanova spektroskopie

- V principu jde o dvoufotonovou spektroskopii
- Elastický rozptyl : $\nu_i = \nu_f$
- Nelastický rozptyl : $\nu_i \neq \nu_f$



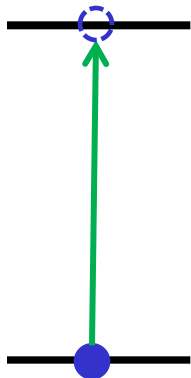
Stáčení polarizace fotonu: Cirkulární dichroismus; Lineární dichroismus



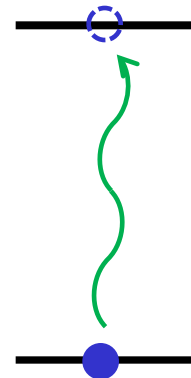
Pravděpodobnost absorpce pravotočivého záření se liší od pravděpodobnosti absorpce levotočivého

Pravděpodobnost absorpce // záření se liší od pravděpodobnosti absorpce záření \perp

**Excitace ze základního stavu
do vzbuzeého pohlcením fotonu
o energii $h\nu$**



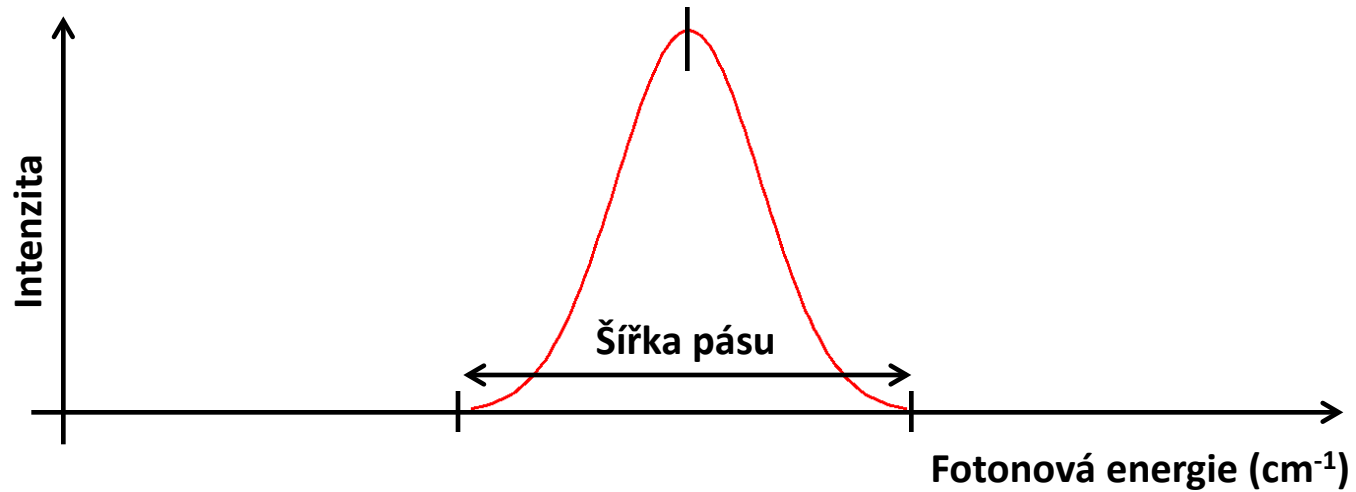
**Excitace ze základního stavu
do vzbuzeého v důsledku
molekulových kolizí**



Obdobně rozlišujeme : zářivé vs. nezářivé deexcitace

Základní principy spektroskopie

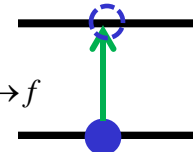
Idealizovaný obrázek:



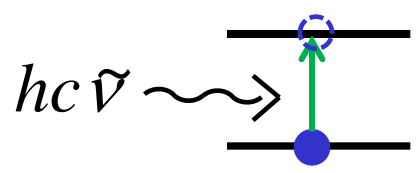
- Poloha spektrální křivky
- Integrovaná Intenzita : Plocha pod křivkou
- Šířka spektrální křivky
- Tvar spektrální křivky (např: Lorentzův nebo Gaussův profil)

Základní principy spektroskopie

- **Poloha pásu** : přechod mezi dvěma kvantovými stavy

$$hc\tilde{\nu} = \Delta E_{i \rightarrow f}$$


- **Intenzita** : pravděpodobnost přechodu mezi dvěma kvantovými stavy


$$P \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \right|^2 \equiv |\langle f | \mu | i \rangle|^2$$

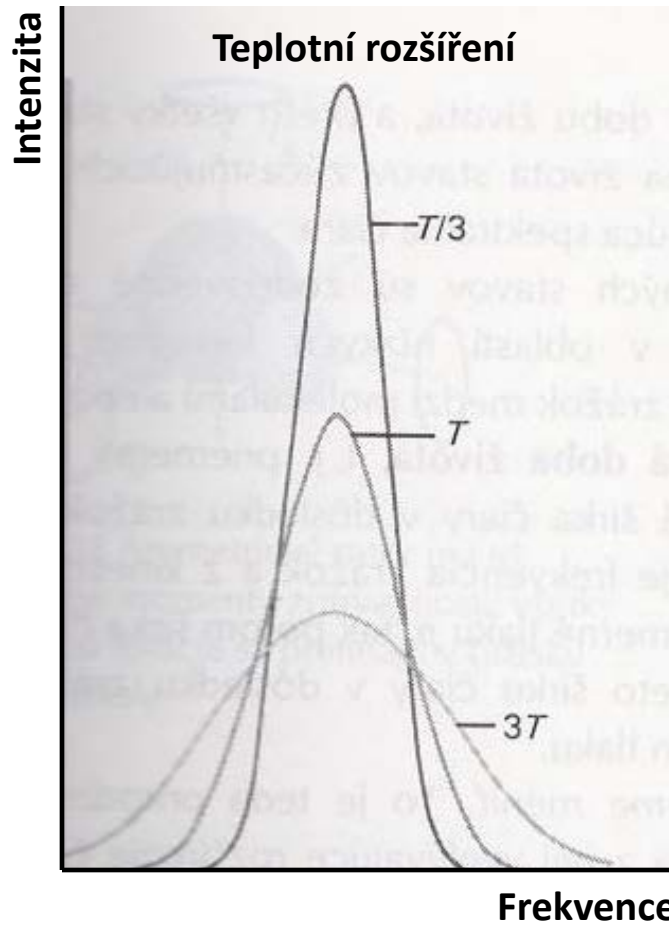
➔ **Výběrová pravidla**

- **Šířka pásu**

- ➔ Heterogenita prostředí (různé interakce s okolím: povrch/stěna kavity versus “bulk” atd)
- ➔ vliv rozpouštědla / silného externího elektrického či magnetického pole
- ➔ vliv konformací
- ➔ Dopplerovské rozšíření pásu (též vliv teploty ; především v plynné fázi)
- ➔ Rozšíření pásu v důsledku vysokého tlaku (reflektuje teplotu a hustotu částic)
- ➔ míchání pásů (line mixing) či jemná struktura pásu (např: vibrační struktura elektronového přechodu)
- ➔ přirozená šířka pásu : doba života excitovaného stavu

(rozlišovací schopnost přístroje)

Dopplerovské rozšíření pásu



Tvar dopplerovsky rozšířené spektrální čáry odráží Maxwellovu distribuci rychlostí ve vzorku při teplotě experimentu. Všimněte si, že čára se při zvyšování teploty rozšiřuje.

Dopplerův jev:

Když se zdroj/přijímač záření od sebe vzdalují rychlostí s :

$$\nu' \approx \frac{\nu_0}{1 + s/c}$$

Když se zdroj/přijímač záření k sobě přibližují rychlostí s :

$$\nu' \approx \frac{\nu_0}{1 - s/c}$$

Gaussův tvar spektrální křivky:

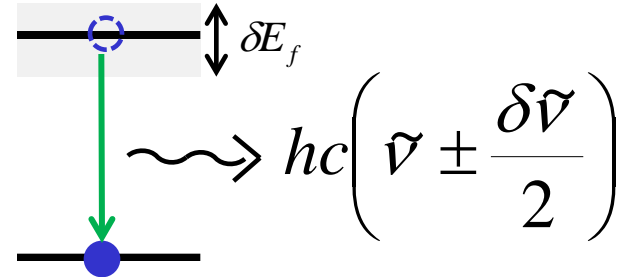
$$I_{Gauss}(\nu) = a e^{-b(\nu - \nu_0)^2}; \quad a, b, \nu_0 > 0$$

(rozšíření cca 0.005 cm^{-1})

Přirozená šířka pásu : doba života excitovaného stavu

Heisenbergův princip neurčitosti:

$$\delta E_f \delta t \approx \hbar$$



(pozorováno pouze jsou-li ostatní vlivy potlačeny a není žádná stimulovaná emise)

Lorentzův tvar spektrální křivky:

$$I_{Lorentz}(\nu) = \frac{a}{b^2 + (\nu - \nu_0)^2}; \quad a, b, \nu_0 > 0$$

Přirozená šířka pásu : doba života excitovaného stavu

$$\delta E_f \approx \frac{\hbar}{\delta t}$$

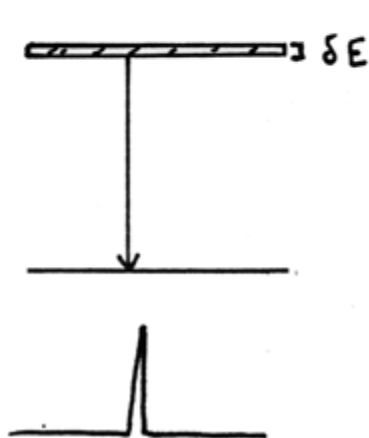
Přirozená šířka pásu

Doba života excitovaného stavu

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

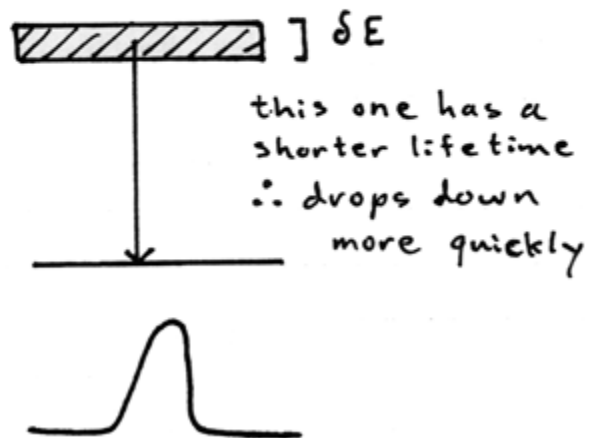
or in frequency

$$\delta \nu \approx \frac{1}{2\pi\tau}$$



excited state

ground state

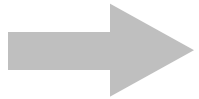


Rozšíření v důsledku vysokého tlaku – kolizní rozšíření

Konečná doba excitovaného stavu je také podmíněna frekvencí kolizí s ostatními molekulami

$$\delta E_{\text{kolize}} \approx \frac{\hbar}{\delta \tau_{\text{kolize}}}$$

Čas mezi dvěma kolizemi



$$\delta \tau_{\text{kolize}} = \frac{1}{z}$$

Frekvence srážek:

$$z = \frac{4\sigma}{\sqrt{\pi mkT}} p$$

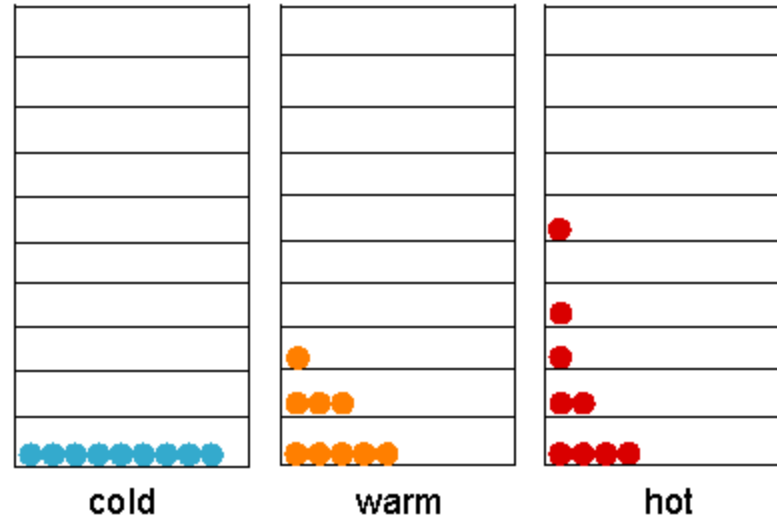
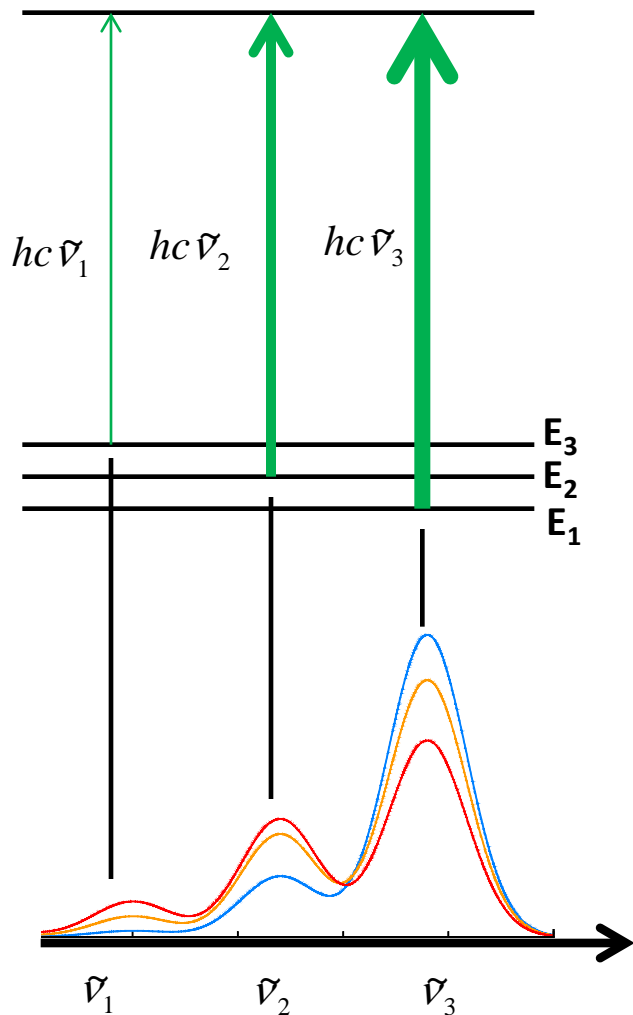
Srážkový průřez

tlak

Lorentzův tvar spektrální křivky

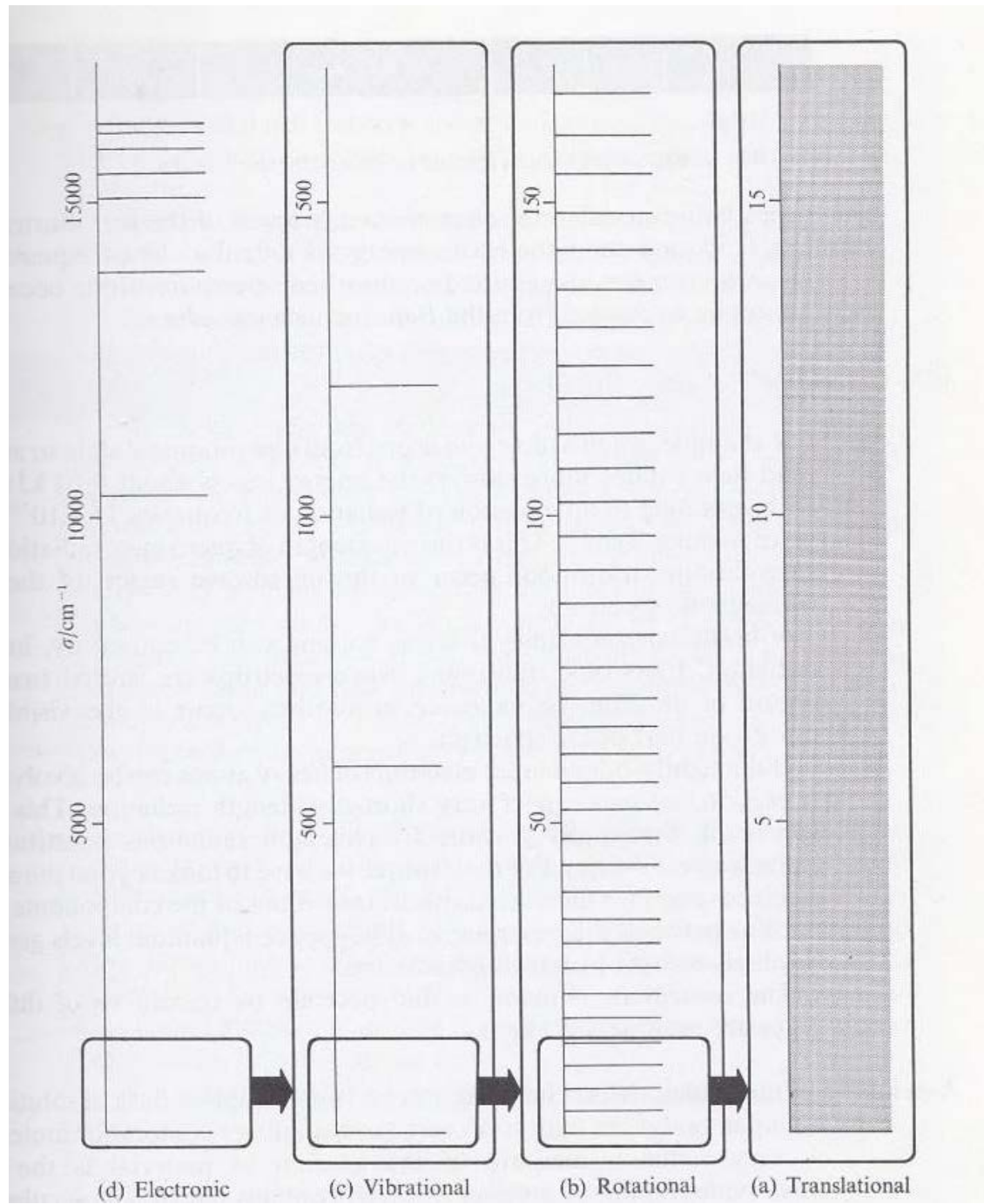
Teplotní závislost spekter

Populace stavů se řídí Boltzmannovým rozdělením:



Pravděpodobnost, že systém (složený z N molekul) se nachází ve stavu j o energii E_j :

$$P_j = \frac{N_j}{N_{tot}} = \frac{e^{-E_j/RT}}{\sum_i e^{-E_i/RT}}$$



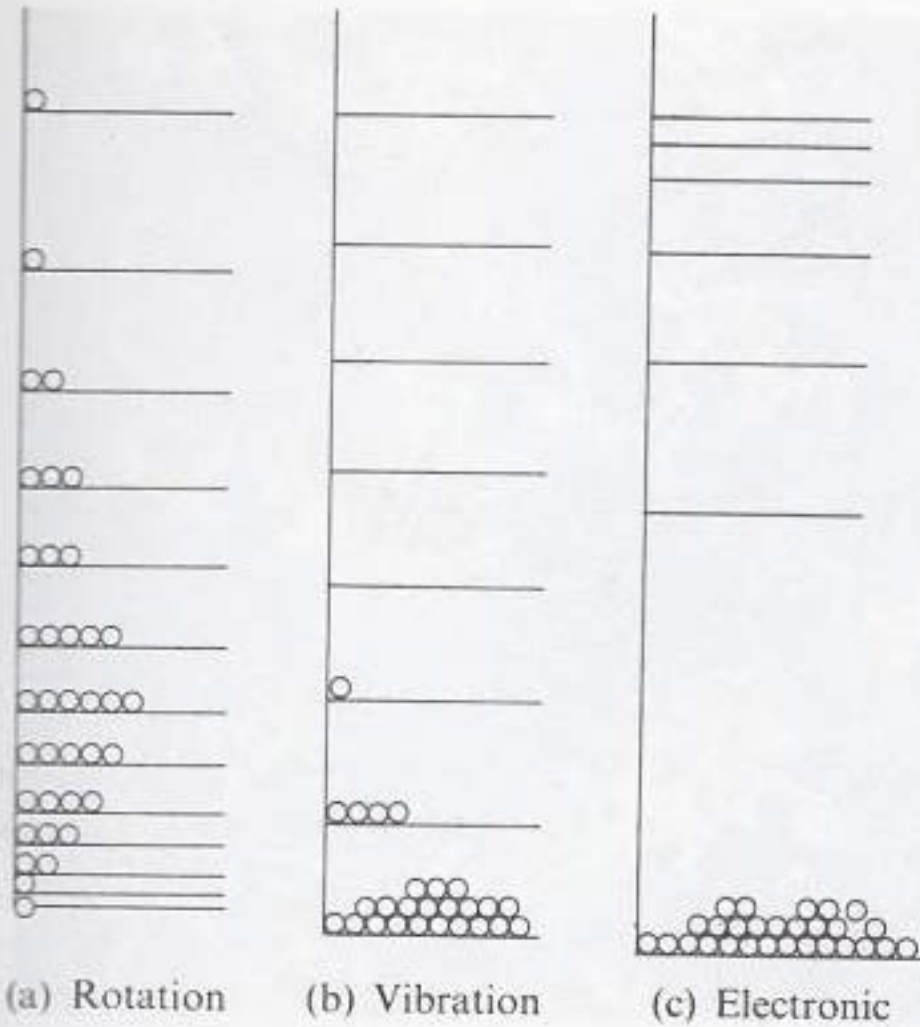


Fig. 0.12. The Boltzmann distribution for different types of energy level.

Boltzmannovo rozdělení

$$P_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{e^{-E_2/RT}}{e^{-E_1/RT} + e^{-E_2/RT}}$$

———— E_2

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{e^{-E_2/RT}}{e^{-E_1/RT}} = e^{-\Delta E/RT}$$

———— E_1

Populace stavů N_2/N_1 pro různé teploty a různé ΔE :

	$\Delta E \approx 10 \text{ cm}^{-1}$	200 cm^{-1}	1000 cm^{-1}	10000 cm^{-1}
$T_1 = 100 \text{ K}$	0.87	0.06	$6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-63}$
$T_1 = 300 \text{ K}$	0.95	0.40	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-21}$

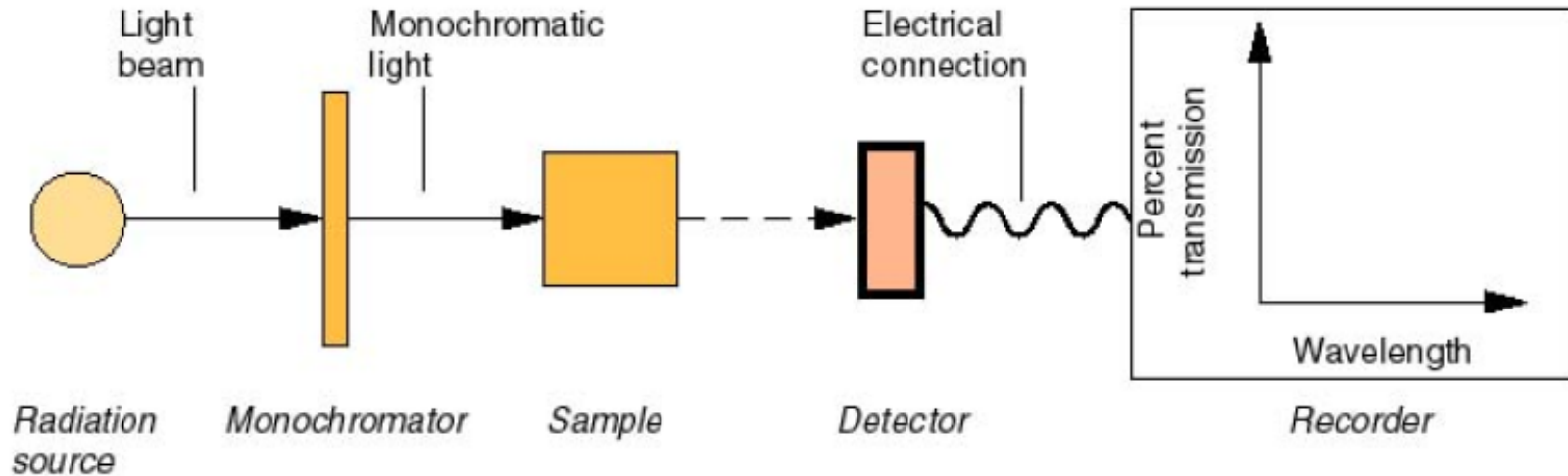
Třídění spektroskopií podle použitých fotonových energií

typ kvantové změny

	Změna spinu		rotace	vibrace	Změna elektronové konfigurace		Změna jaderné konfigurace	
	10^{-2}	1	10^2	10^4	10^6	10^8	Vlnčet /cm ⁻¹	
	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1000 nm	10 nm	10 pm	Vlnová délka
	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{18}$	Frekvence /Hz
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	10^9	Energie /J mol ⁻¹
Typ spektroskopie	NMR	ESR	Mikrovlnná	Infračervená	UV/vis	Röntgenová	γ (Mössbauerova)	

Spektroskopie – způsob měření

- Continuum-wave (CW) spektroskopie



- Fourier-transform spektroskopie

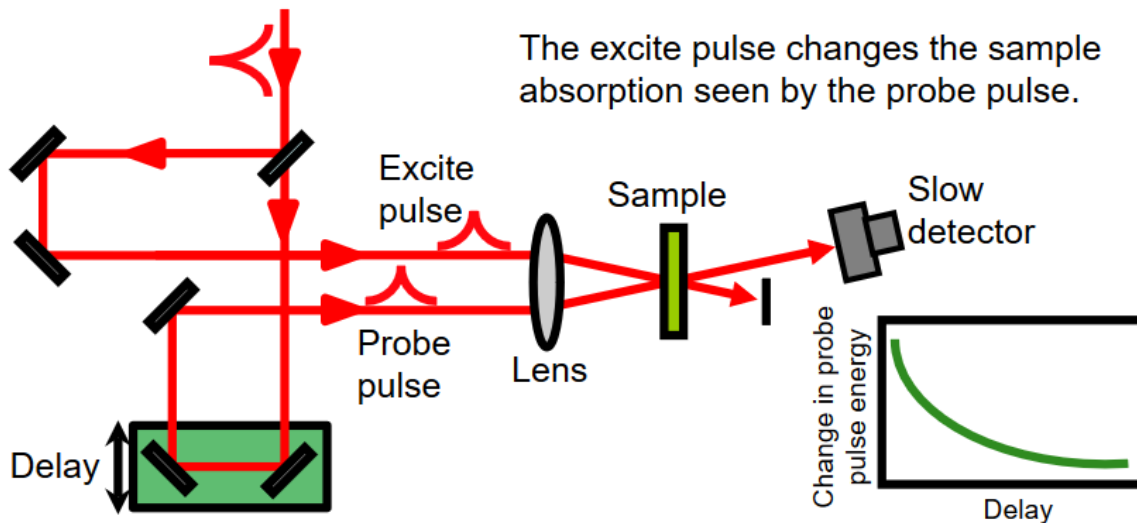
→ V jeden okamžik se ozáří vzorek světlem s širokým spektrem vlnových délek; poté se sleduje vývoj signálu v čase

→ Fourierova transformace: signál vs. čas → signál vs. frekvence

- Časově rozlišená spektroskopie – viz druhá strana

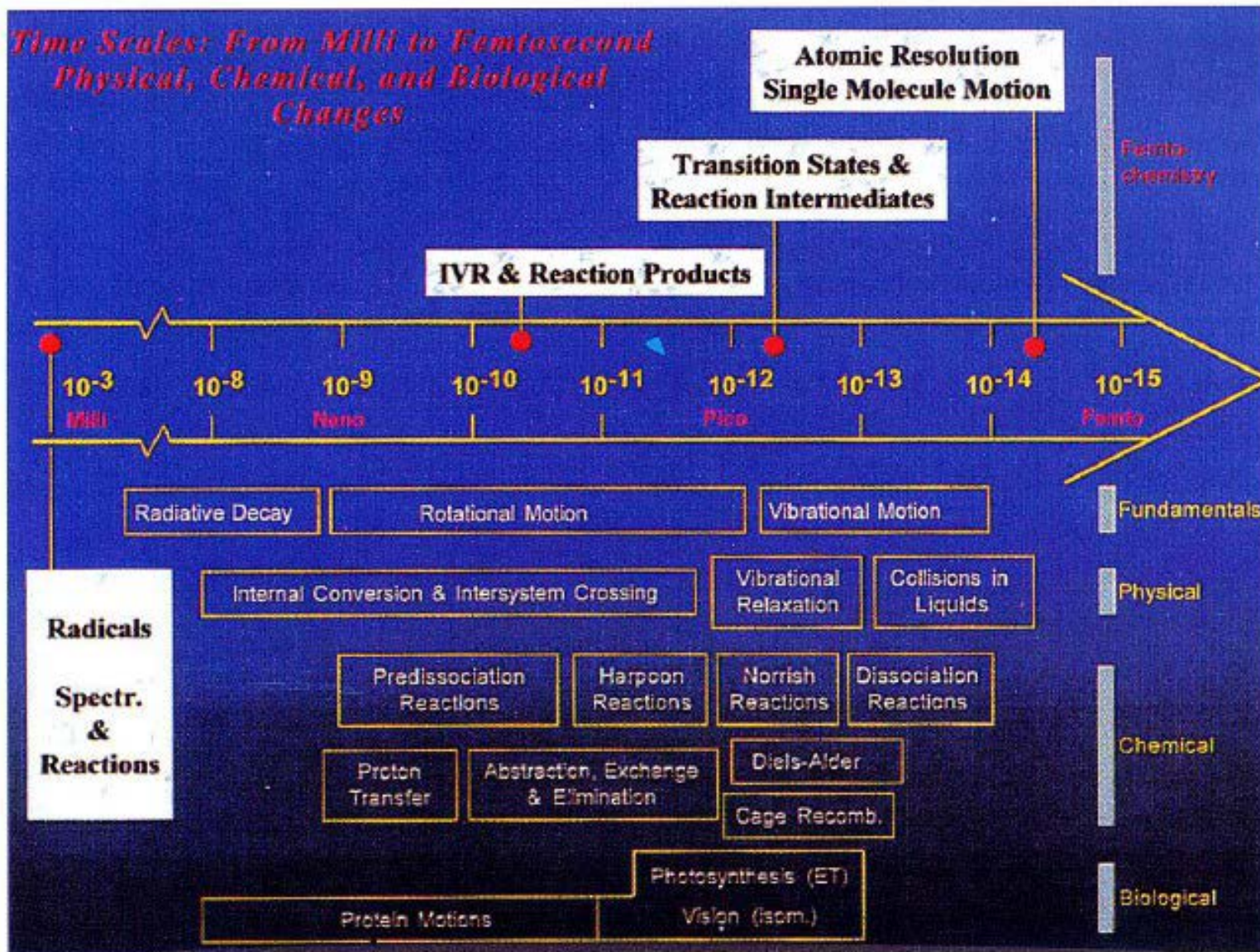
→ Studium změn v látce v průběhu času s použitím spektroskopických metod

Pump-Probe Experiment



R. Trebino

Časové škály v chemii



Zesilování světla stimulovanou emisí záření – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation LASER

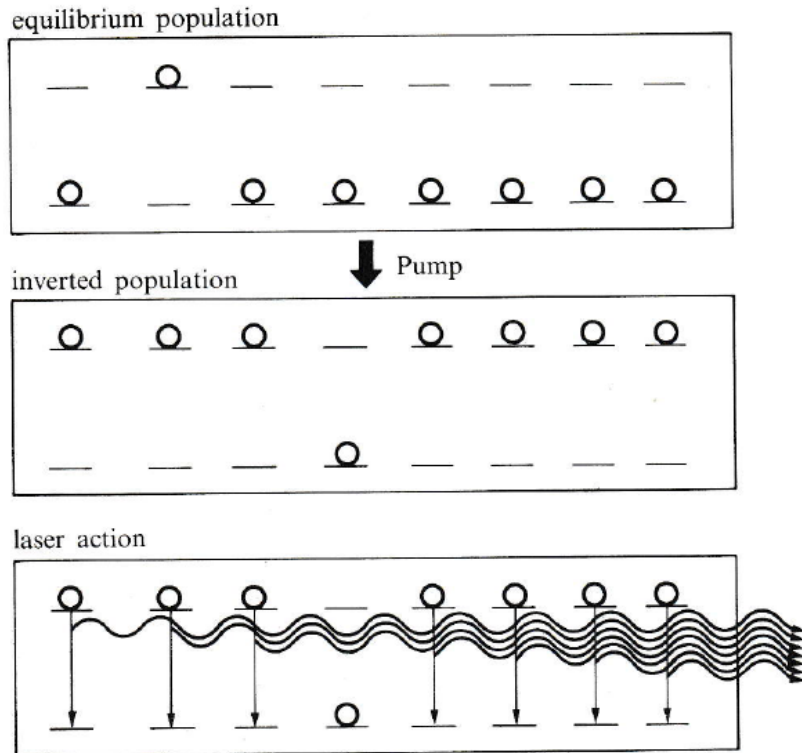


Fig. 18.12. The sequence of steps leading to laser action.

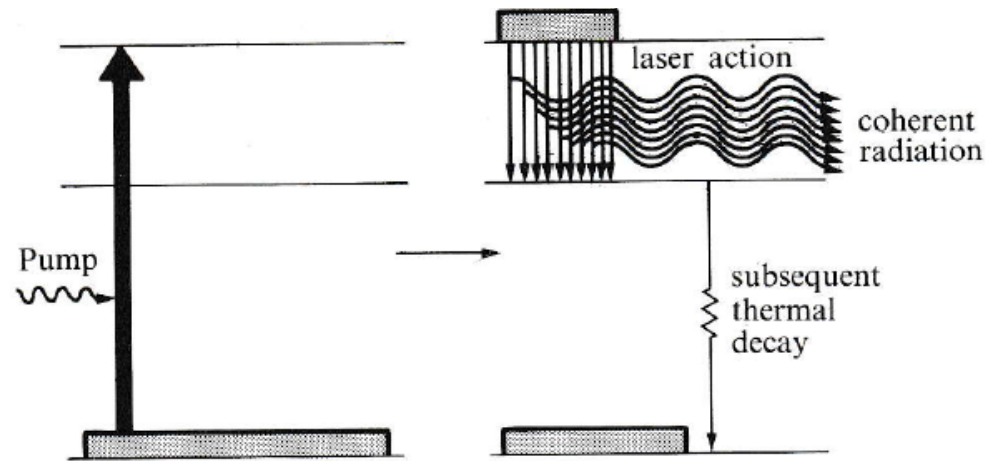


Fig. 18.13. A three-level laser system.