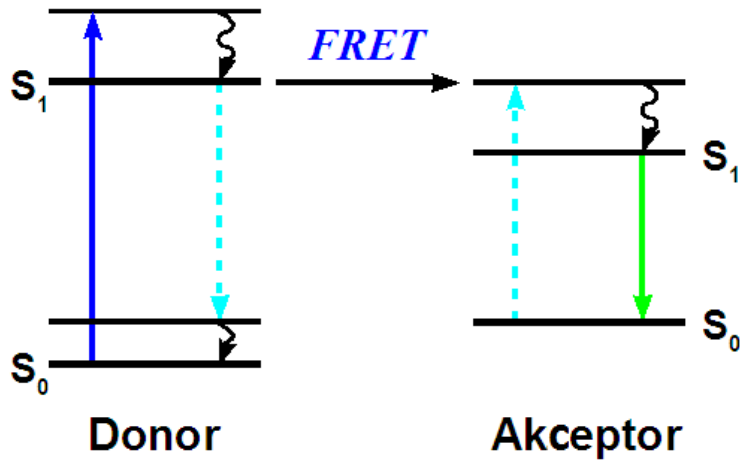


Přednáška IX: Elektronová spektroskopie II.

Försterův rezonanční přenos energie



Pravděpodobnost (rychlost) přenosu je určena jako:

$$k_{ret} = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6$$

τ_D^0 — Doba života donoru v excitovaném stavu

R_0 — vzdálenost při které rychlost rezonančního přenosu energie a rychlost spontánního zániku excitovaného stavu donoru jsou stejné.

r — aktuální vzdálenost

- Resonanční přenos energie mezi donorem a akceptorem pouze, když absorpční pás akceptoru má překryv s fluorescenčním pásem donoru (rezonanční podmínka = viz světle modré šipky).

Försterův rezonanční přenos energie – Dodatek a příklad

Rychlost přenosu energie závisí na interakci **transitních dipólových momentů**

donoru a akceptoru μ_A a μ_D .

To je reflektováno v rovnici na předešlé straně jako závislost na $(1/r)^6$ -- platí pro dipól-dipól interakci (vzájemná orientace dipólů též důležitá - shodně orientované znamená vysokou pravděpodobnost přenosu)

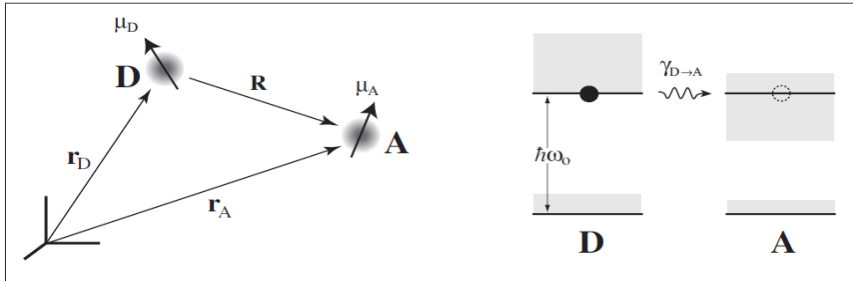
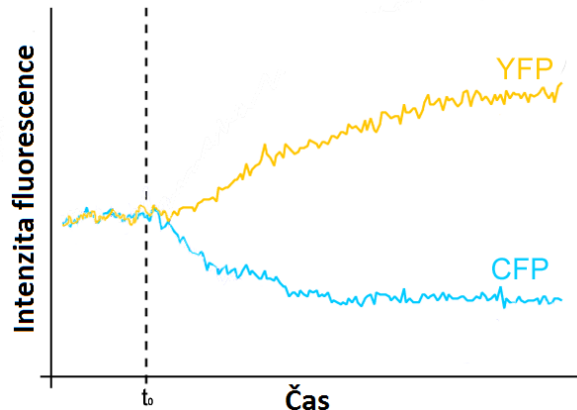


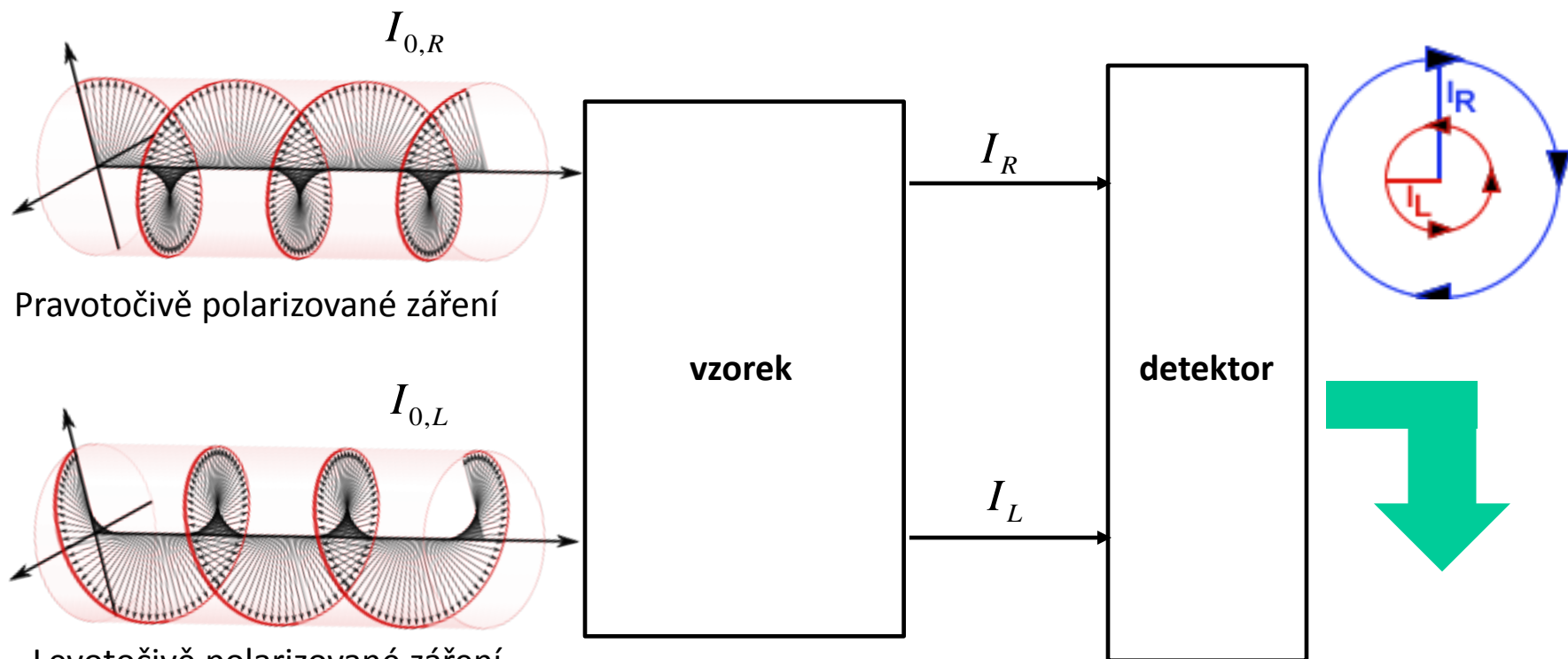
Figure 8.10: Energy transfer between two particles **D** (donor) and **A** (acceptor). Initially, the donor is in its excited state whereas the acceptor is in its ground state. The transition rate $\gamma_{D \rightarrow A}$ depends on the relative orientation of the transition dipole moments and the distance R between donor and acceptor.

Příklad:

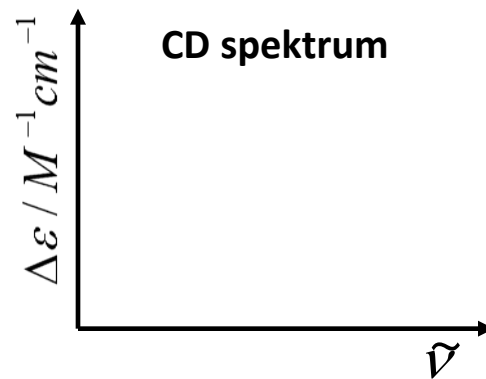


Pokles fluorescence donoru CFP
a nárůst fluorescence akceptoru YFP v
důsledku jejich přibližování

Cirkulární dichroismus



$$\left. \begin{aligned} A_R &= \varepsilon_R \times c \times l = -\log \frac{I_R}{I_{0,R}} \\ A_L &= \varepsilon_L \times c \times l = -\log \frac{I_L}{I_{0,L}} \end{aligned} \right\} \Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$$



Cirkulární dichroismus

- Chirální záření → studium elektronové struktury chirálních molekul

Pravděpodobnost přechodu:

$$P \propto \text{Im} \left\{ \langle f | \hat{\mu}_{elec} | i \rangle \langle i | \hat{\mu}_{mag} | f \rangle \right\}$$

Transitní elektrický dipólový moment

Transitní magnetický dipólový moment

$$\Delta \varepsilon \propto P_L - P_R$$

- Transitní elektrický dipólový moment : míra lineárního přesunu náboje (elektronové hustoty) při přechodu
- Transitní magnetický dipólový moment : míra cirkulace elektronové hustoty při přechodu

=> $P \neq 0$, když helikální přesun elektronové hustoty při elektronovém přechodu

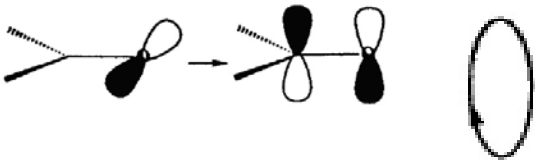
Cirkulární dichroismus - Příklad I.

Dva různé typy přesunů elektronové hustoty při přechodu

Lineární přesun elektronové hustoty



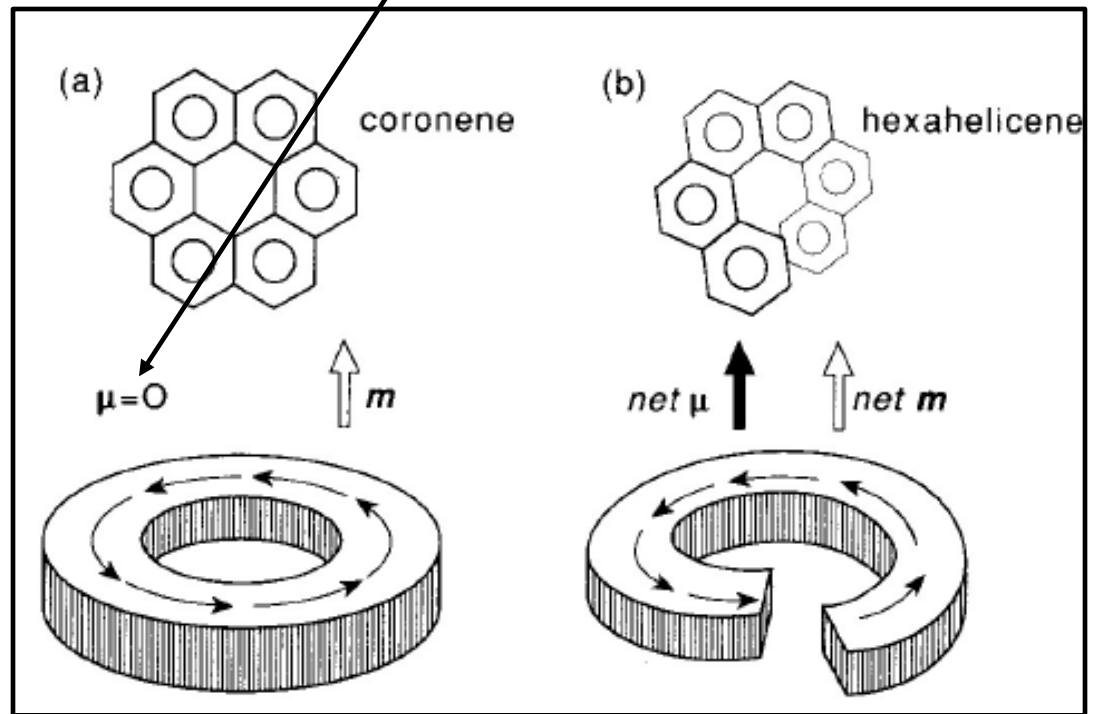
Cirkulární přesun elektronové hustoty



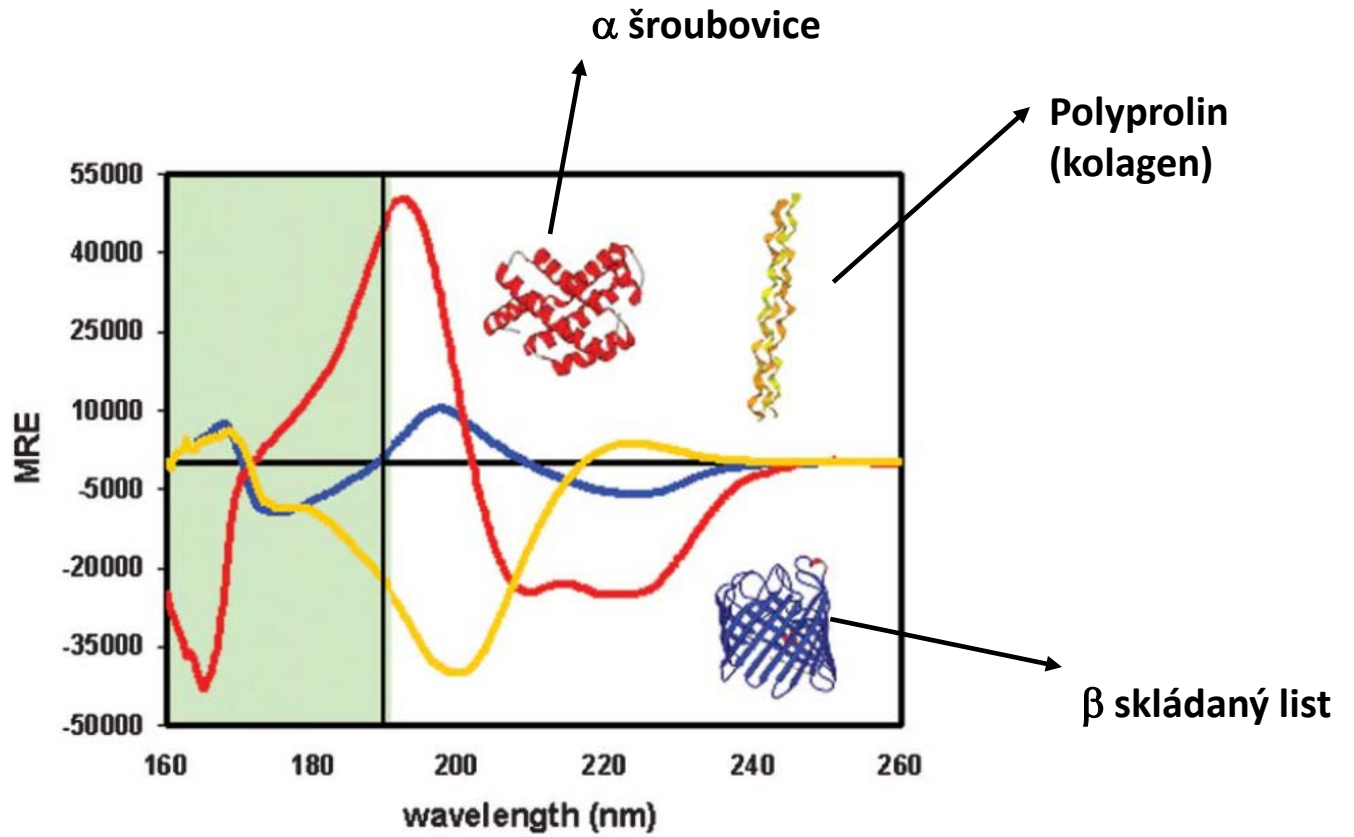
$$P \propto \text{Im} \left\{ \langle f | \hat{\mu}_{elec} | i \rangle \langle f | \hat{\mu}_{mag} | i \rangle \right\}$$

CD ne

CD ano



Cirkulární dichroismus - Příklad II.



Lineární dichroismus (LD)

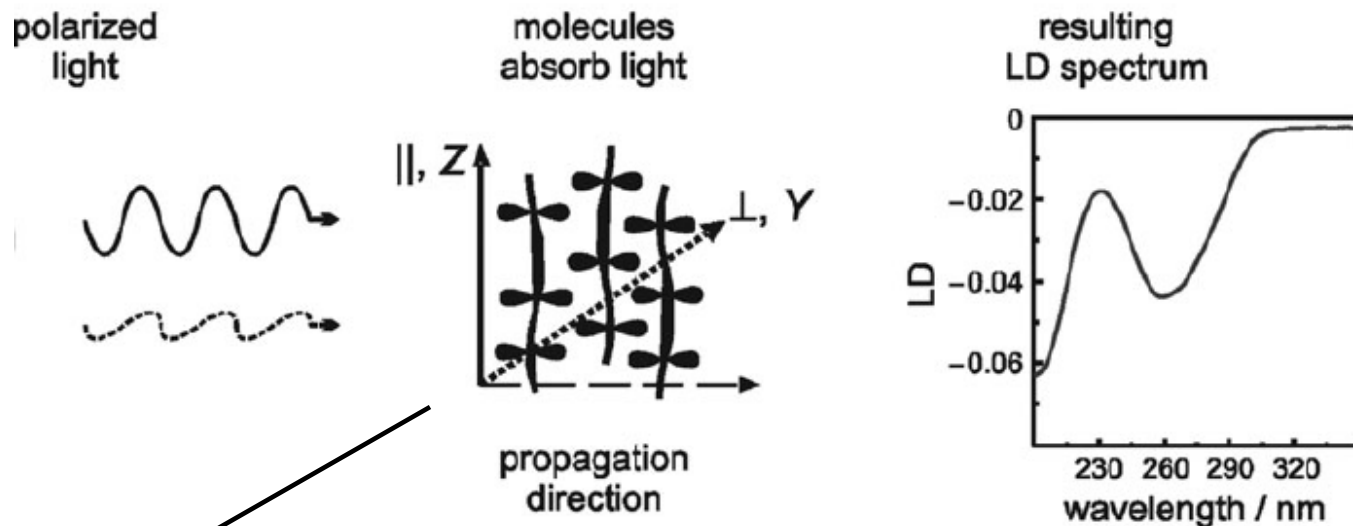


Fig. 13 Schematic illustration of an LD experiment.

Obecně pravděpodobnost přechodu: $P \propto \left| \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle \right|^2$

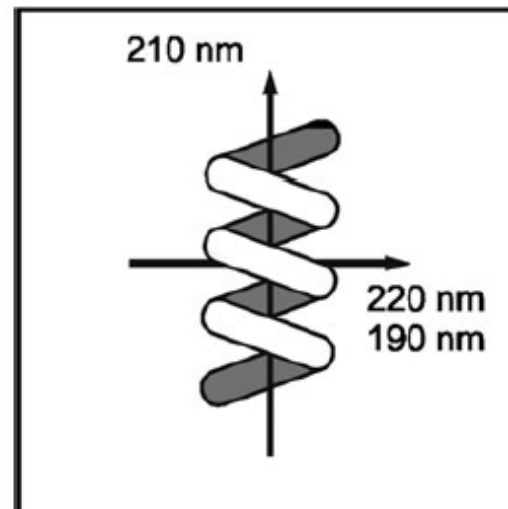
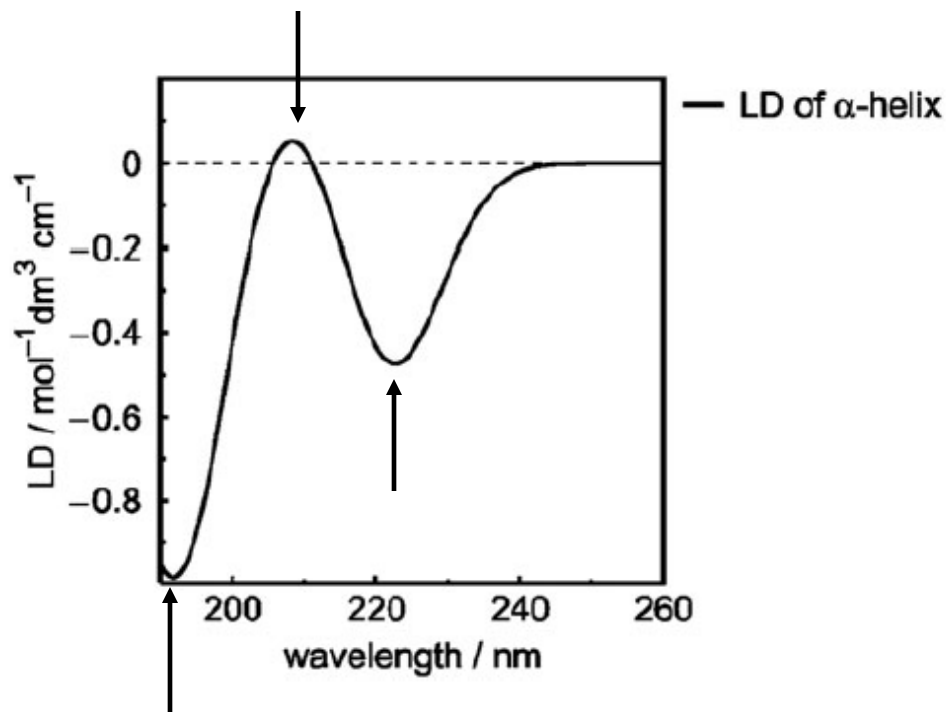
kde

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z = -e(x + y + z)$$

$$LD \text{ intenzita} = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp} \propto P_z - P_y \propto \left\{ -e \langle f | z | i \rangle \right|^2 - \left| -e \langle f | y | i \rangle \right|^2 \right\}$$

- Nutné orientování molekul do kýžených směrů (orientování vzorku)

Lineární dichroismus (LD) – Příklad



Depolarizace fluorescence

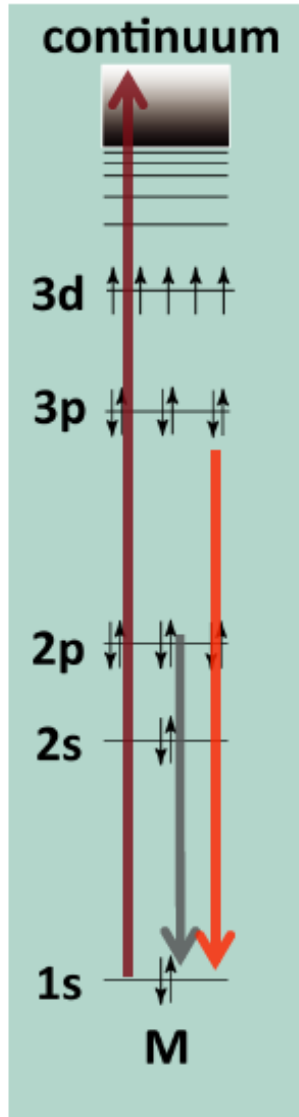
- excitace lineárně polarizovaným zářením
- detekce fluorescence ve směru \parallel a \perp
- rotací chromoforu dochází k depolarizaci fluorescence

- τ doba života excitovaného stavu, η viskozita
- zavedení fluorescenční značky umožňuje měřit mikroviskozitu prostředí, například v buněčných membránách

Röntgenová spektroskopie

Röntgenová emisní spektroskopie
(X-ray emission spectroscopy, **XES**)

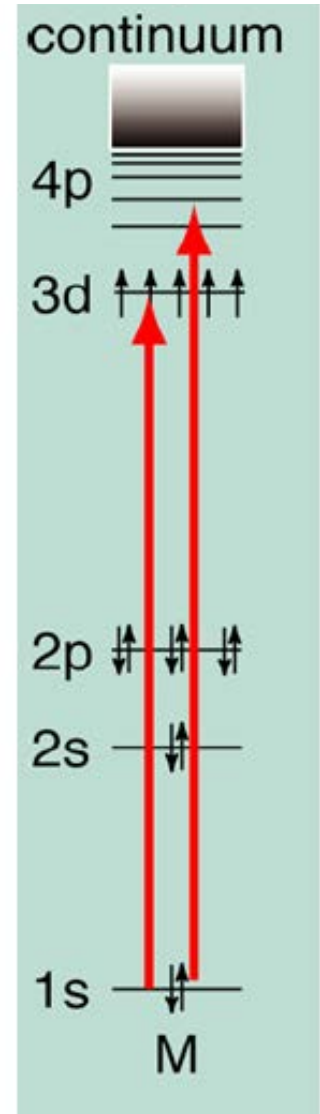
- Rozliší jednotlivé prvky
- Lokální vlastnosti elektronové struktury
- Přechody v zamrzlé geometrii
(rychlost přechodu $\sim 10^{-18}$ s)
- Citlivost k:
 - chemickému okolí
 - oxidačnímu stavu/valenci
 - symetrii
 - spinu



$2p / 3p \rightarrow 1s$
(orbitalově dovolené)

$1s \rightarrow 4p$
 $1s \rightarrow 3d$
(p/d míchání umožňuje také přechod z s do d orbitalu)

Röntgenová emisní spektroskopie
(X-ray absorption spectroscopy, **XAS**)



Röntgenová absorpční spektroskopie (XAS) - Příklad

K,L,M slupky vnitřních elektronů

K slupka:

orbitaly s kvantovým číslem $n = 1$

L slupka:

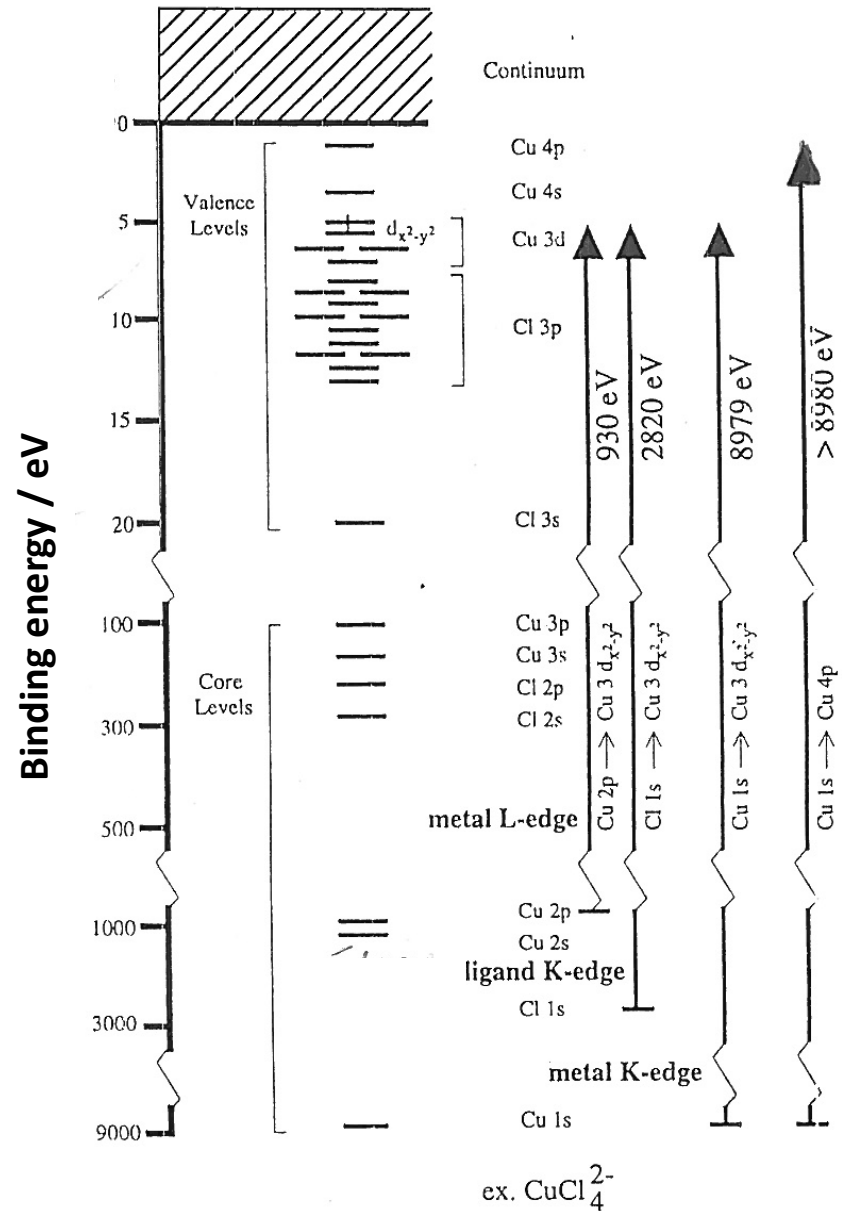
orbitaly s kvantovým číslem $n = 2$

“Metal K-edge” absorpce:

elektron je excitován z 1s orbitalu kovu

“Metal L-edge” absorpce:

elektron je excitován z 2p orbitalu kovu



Röntgenová absorpční spektroskopie (XAS) - Příklad

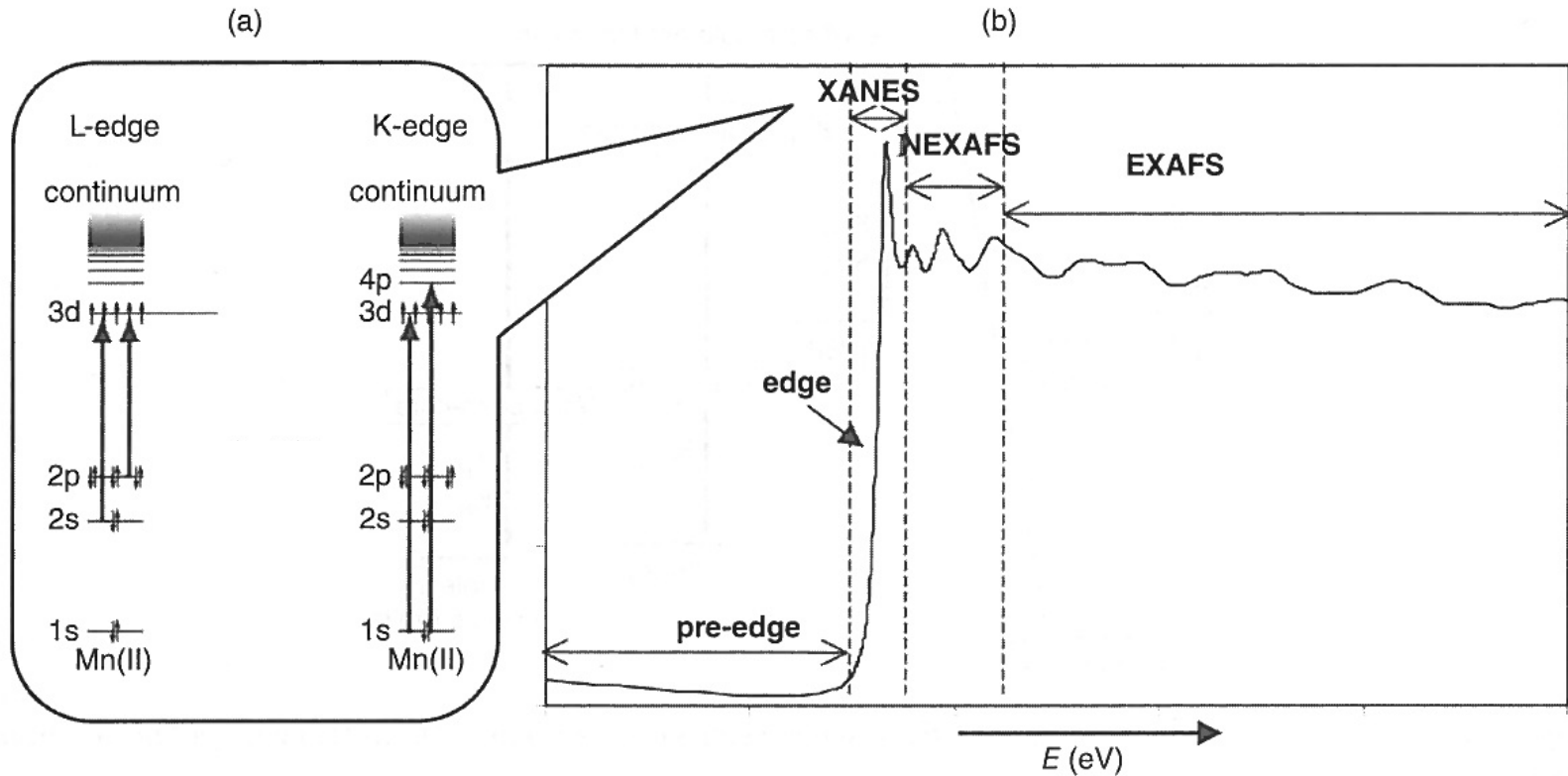


Figure 4.10 (a) Energy level diagrams for L-edge and K-edge transitions for Mn(II). Note that the energy levels are not drawn to scale. Reproduced from [27]. (b) An X-ray absorption spectrum showing the pre-edge, XANES, and EXAFS regions.

XANES (X-ray absorption near-edge structure)

EXAFS (extended X-ray absorption fine structure structure) – není v kurzu rozebíráno

Röntgenová absorpční spektroskopie (XAS) – Příklad II.

Příklad elektronové spektroskopie I:

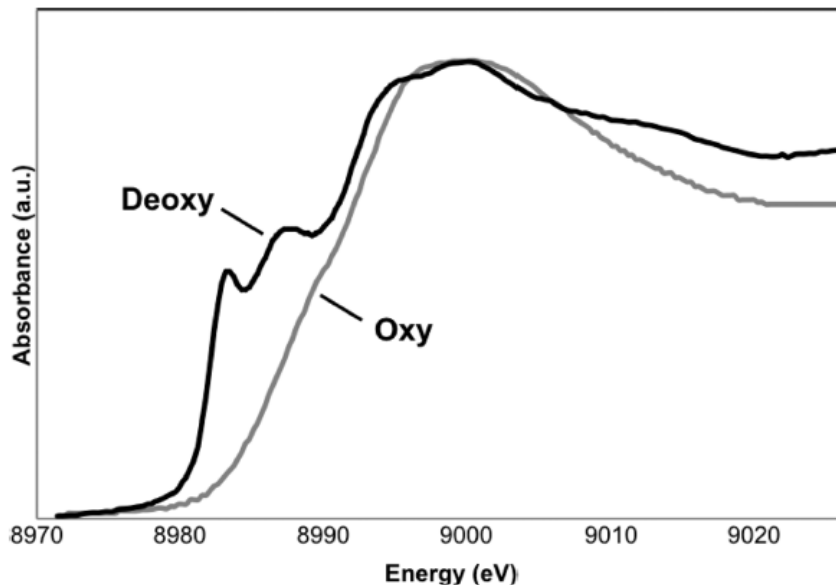
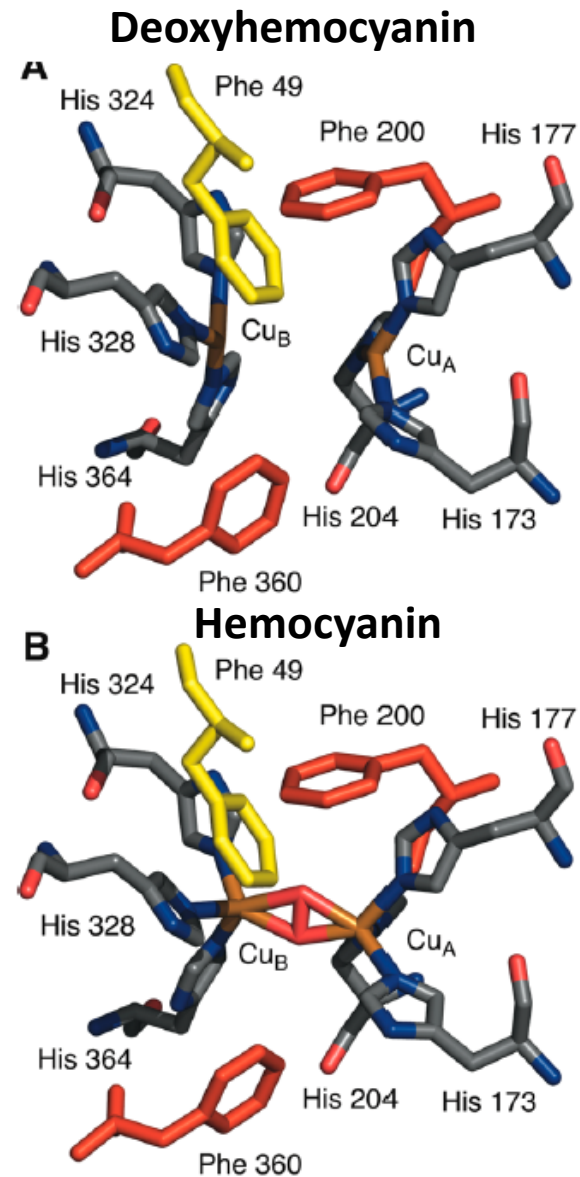


Figure 37. Cu K-edge XAS spectra of deoxy-Hc (black) and oxy-Hc (gray).

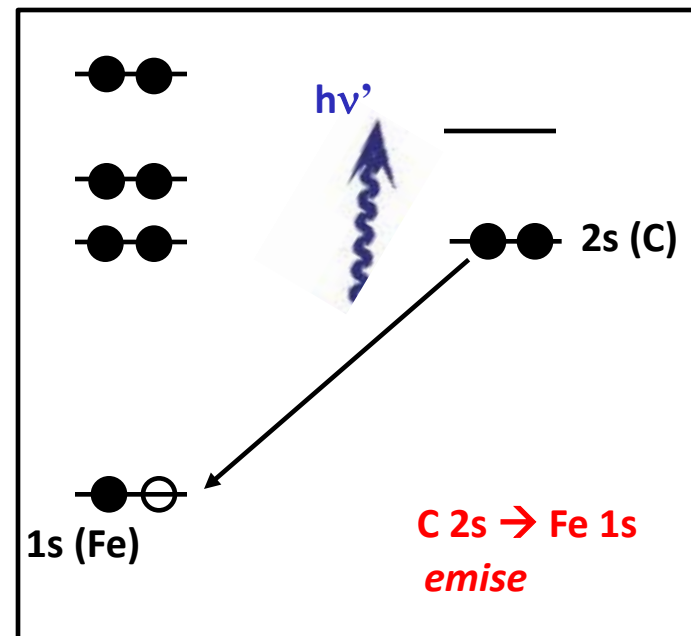
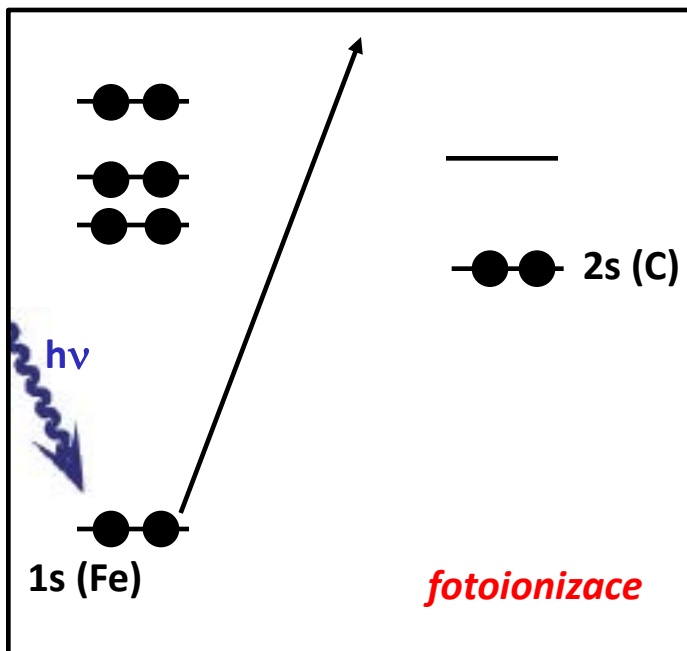
$1s \rightarrow 4p$ přechod v Cu(I) (Deoxy)

(při 8984 eV – typicky pro Cu(I))

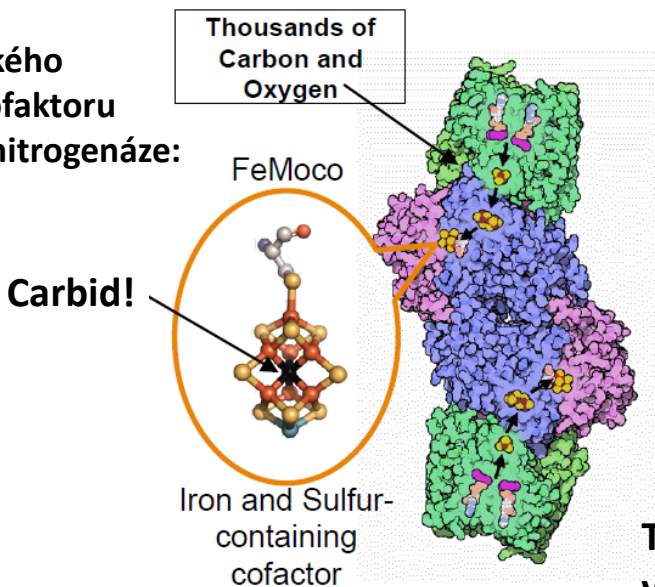


Röntgenová emisní spektroskopie (XES)

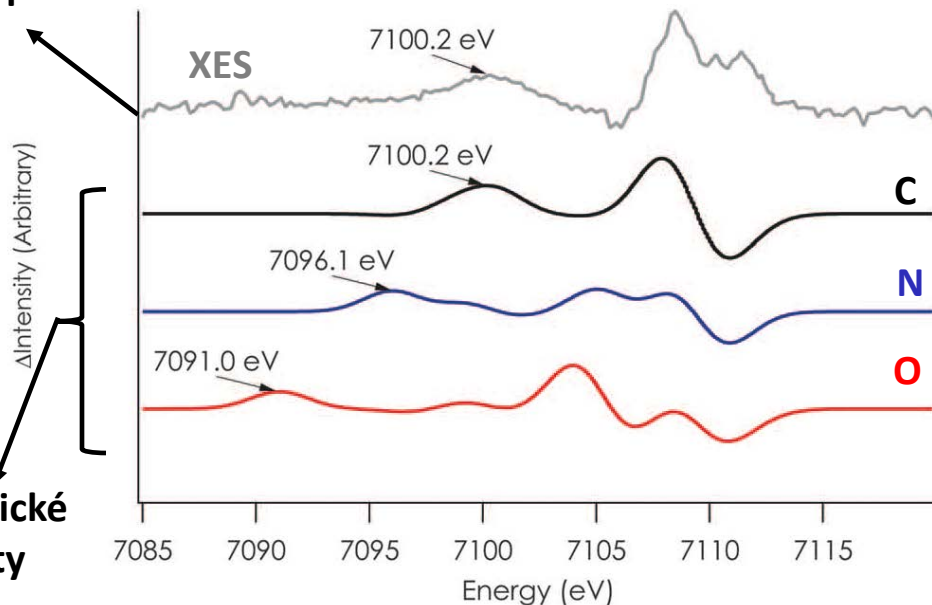
– Příklad – Určení lehkého iontu uvnitř kofaktoru FeMoco v nitrogenáze



Určení lehkého atomu v kofaktoru FeMoco v nitrogenáze:



Expt.



Teoretické výpočty

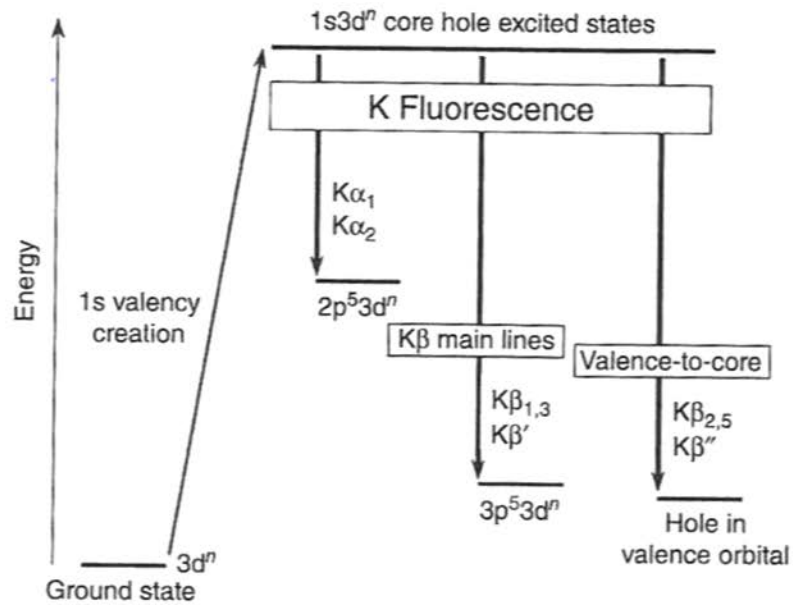
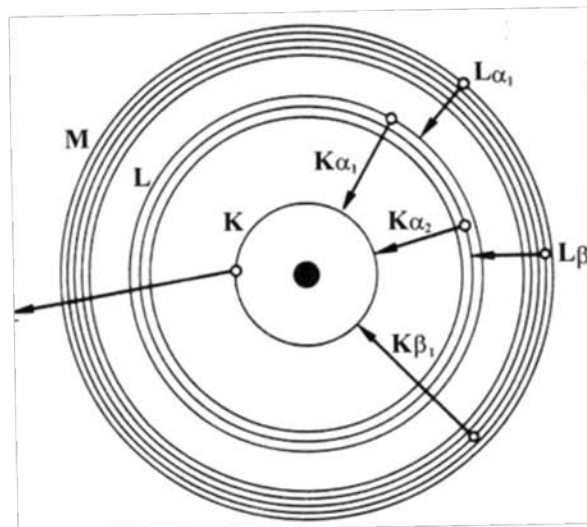
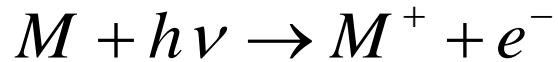


Figure 4.11 Simplified energy scheme for K fluorescence emission. Reproduced from [17] with permission from Elsevier.



Fotoelektronová spektroskopie v UV a Röntgenově oblasti (UPS/XPS)

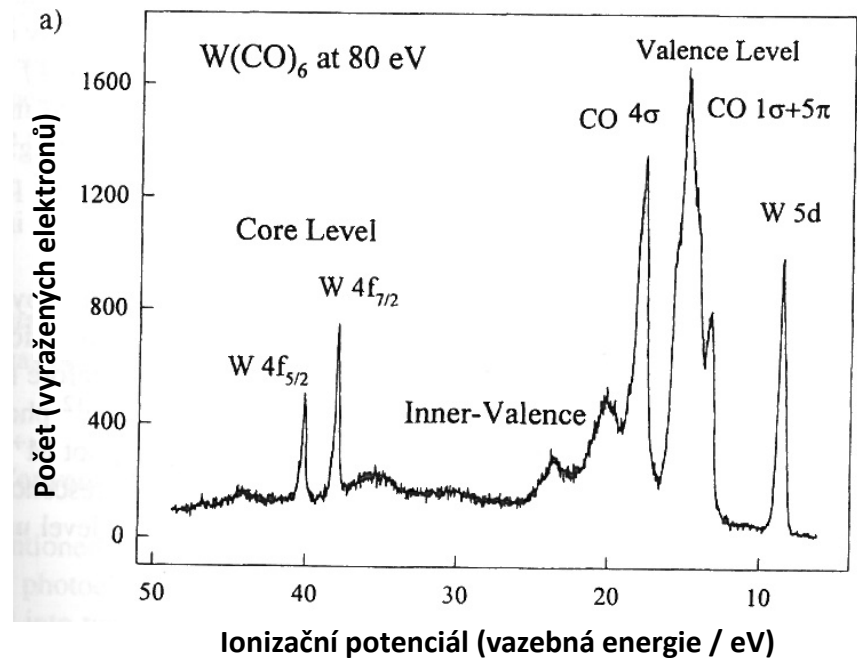
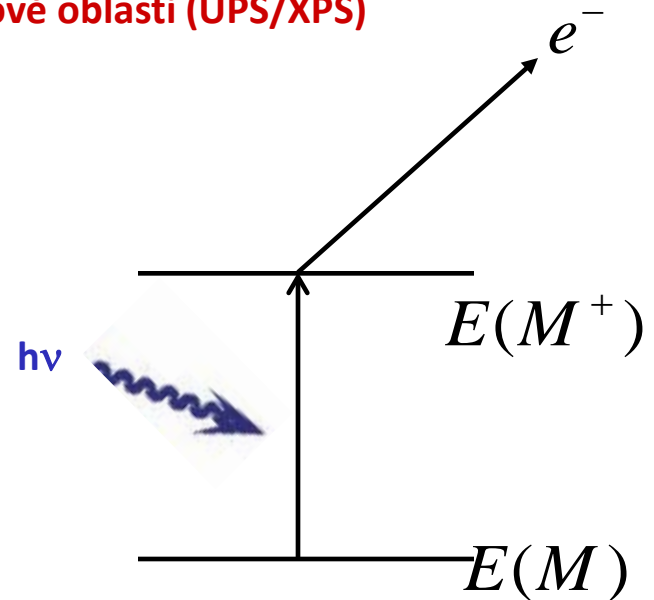


$$E_k(e^-) = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu + \underbrace{E(M) - E(M^+)}_{I_i + E_{vib}^+}$$

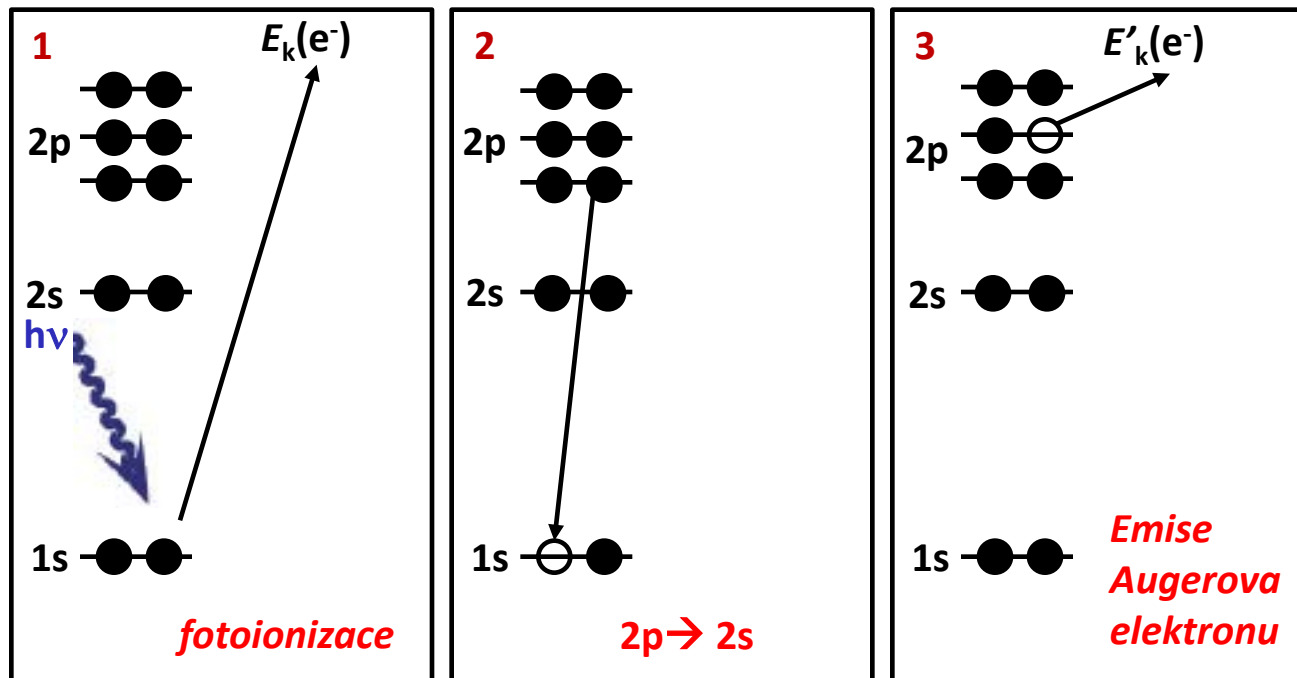
ionizační potenciál
(vytržení elektronu
z i-tého molekulového orbitalu)

Energie
spotřebovaná na excitování
iontu do vyššího vibračního stavu
(může být =0)

Příklad
spektra:



Augerův proces: Augerova elektronová spektroskopie (AES)



Augerův jev je základem AES. Tato spektroskopie se používá především pro analýzu povrchových vrstev. Jde o velmi citlivou metodu pro kvantitativní i kvalitativní analýzu lehkých prvků jako je C nebo N, případně i B, i když takto lze detekovat všechny prvky těžší než He.

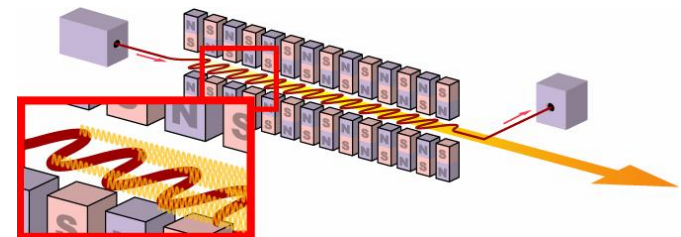
Synchrotron jako zdroj tvrdého (Röntgenova) záření

- Lorentzova síla : urychlování nabité částice v elektrickém a magnetickém poli

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

- Elektricky nabitý elektron ve zrychlení emituje elektromagnetické záření
- Synchrotron: zařízení prstencového tvaru, ve kterém kolují shluky elektronů rychlostí blízké rychlosti světla.

- Undulátor: struktura periodicky se střídajících magnetů:



→ V undulátoru se generuje záření o vysoké energii – zdroj Röntgenova a γ záření