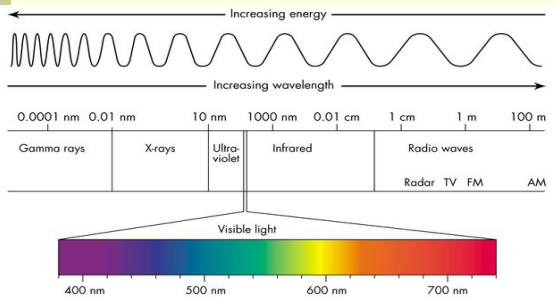


Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Prof. J. Krustok

Lainepikkuste skaala



IP spektroskoopia: lainearvud

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \tilde{\nu}(cm^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu m)}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 0.12397 \text{ meV}$$

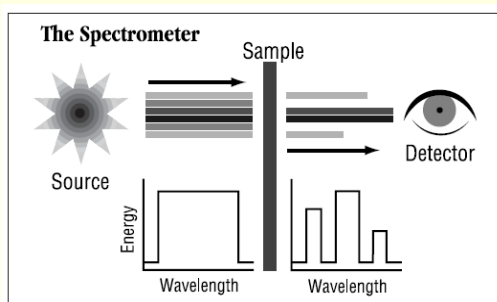
Infrapuna laineala

Piirkond	Lainepikkus (μm)	Lainearv (cm^{-1})
LÄHI-IP (NIR)	0.7-2.5	14000 - 4000
KESK-IP (MIR)	2.5-40	4000-300
KAUG-IP (FIR)	40-500	300-20

FTIR-i eelised

1. Hea lahutusvõime
2. Lühike mõõtmisaeg
3. Kõrge signaal-müra suhe
4. Saab kasutada väikeseid proovi koguseid
5. Lainepikkuste skaala on väga usaldusväärselt paigas
6. Spektrites puuduvad katkestused

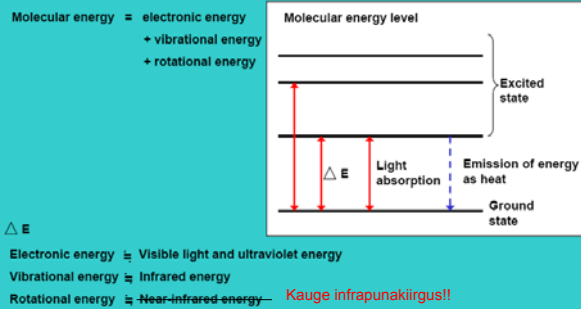
Analüüsi põhimõte



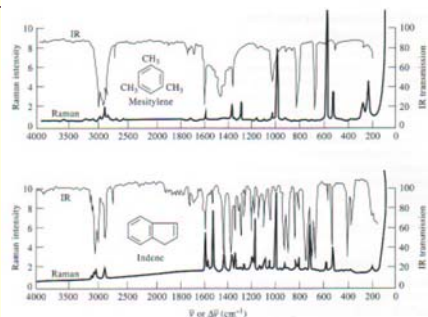
IP spektroskoopia- võnkespektroskoopia

- Infrapunane kiirgus **põhjustab molekulide liikumist**
- Molekulide vahelised sidemed vibreerivad ning võnguvad IP kiirguse toime all.
- **Neeldumised spektris vastavad** molekulide üleminekule madalaimalt võnkenivoolt kõrgematele.
- Igale molekulstruktuuri fragmendile on iseloomulik **talle omane** võnkumine ja seega ka neeldumisala IP spektris.
- Neeldumiste põhjal on võimalik avastada erinevate **funktsionaalrühmade esinemist** uuritavas proovis.
- Ka **Raman spektroskoopia** on tundlik võnkespektritele

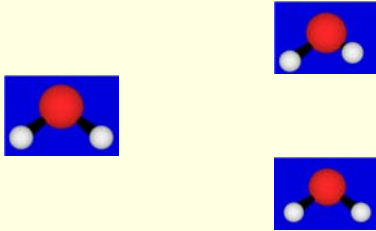
Molekulide energiatasemed



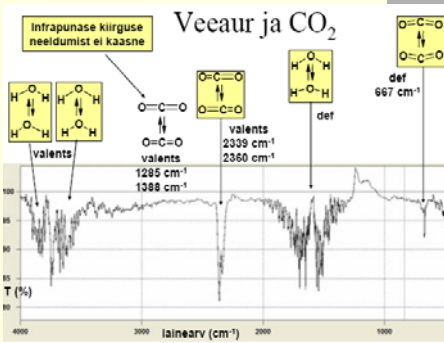
FTIR vs. Raman spektroskoopia



H₂O molekuli võnkumised

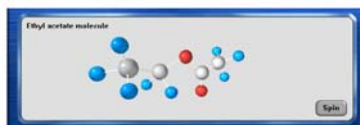


Näide veeauru ja CO₂ võnkumistest

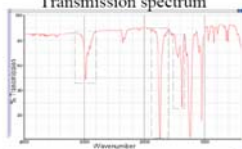


Veel üks näide

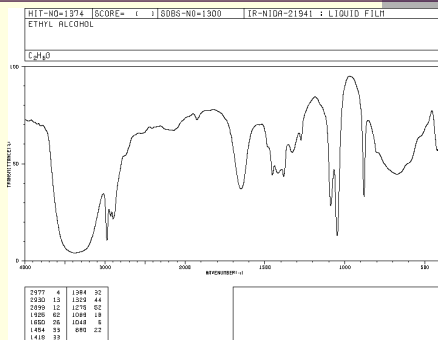
Ethyl acetate: C₄H₈O₂, 14 atoms, 13 bonds



Transmission spectrum

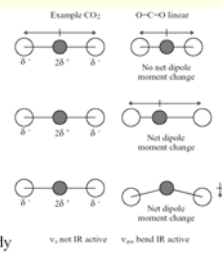


Etanooli neeldumisspekter



Teoria (klassikaline)

- Ainult mõned moodid (**kui muutub dipoolmoment**) on IR aktiivsed
- Klassikaline mudel Hooke seadusest
 - $F = -ky$
 - $F = j\text{õud}$, $k = \text{konstant}$, $y = \text{nihke suurus}$
 - Energia muutus sõltuvalt nihkest \rightarrow



$$dE = -Fdy$$

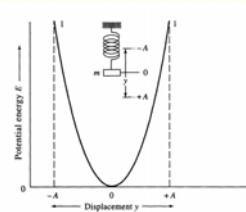
$$dE = kydy$$

$$\int_0^E dE = k \int_0^y ydy$$

$$E = \frac{1}{2}ky^2$$

Teoria (klassikaline)

- Harmooniline ostsillaator
- Võnkumise sageduse leidmine:
 - $F = ma$
 - $a = d^2y/dt^2$
 - $md^2y/dt^2 = -ky$
 - asendame $y = A \cos 2\pi\nu_m t$
 - m asemel taandatud mass $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$



$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Teooria (kvantfüüsikaline)

Kvantfüüsikast:

- h Plancki konstant
- v võnkumiste kvantarv
 - Täisarv ≥ 0

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h \nu_m$$

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Lahendades v suhtes

$$E_0 = \left(\frac{1}{2}\right) h \nu_m, E_1 = \left(\frac{3}{2}\right) h \nu_m, \Delta E = h \nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Lainearvudes:

- cm^{-1} , k dimensioon N/m, c : m/s, μ : kg $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3E-12 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
- K = 3-8E2 ühekordsele sidemele**
 - 1e3 kahekordsele, 1.5e3 kolmekordsele

Teooria

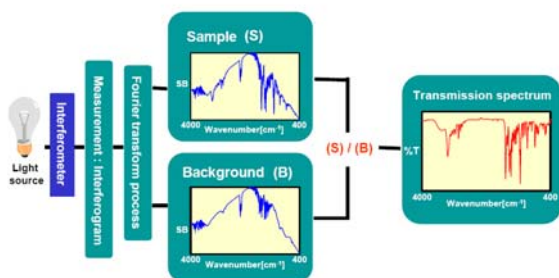
Arvutada C=O sideme võnkesagedus

- mass -> kg
 - $m_c = 2e-26$ kg
 - $m_o = 2.7e-26$ kg
 - $\mu = 2.7 \times 2 \times 1e-26 / (2.7 + 2) = 1.1E-26$ kg

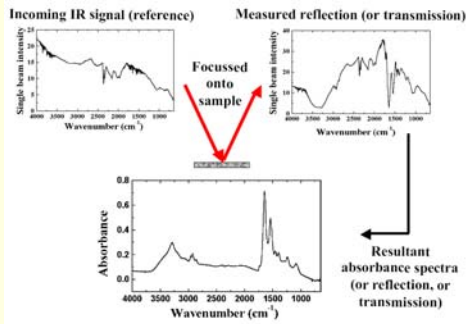
$$\bar{\nu} = 5.3E-12 \sqrt{\frac{1E3}{1.1E-26}} = 1.6E3 \text{cm}^{-1}$$

- Eksperimentaalselt leitud sagedused $1600 \text{cm}^{-1} - 1800 \text{cm}^{-1}$
- Tegelik molekul on mitteharmoniline!
 - Valikureeglid $\Delta v = \pm 2$ ja 3 on samuti esindatud

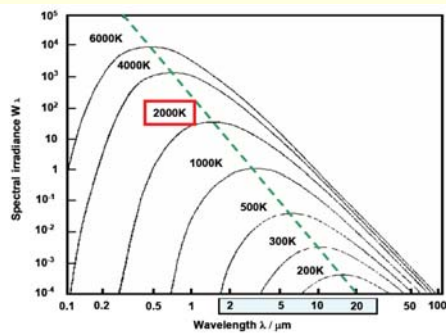
FTIR põhimõte



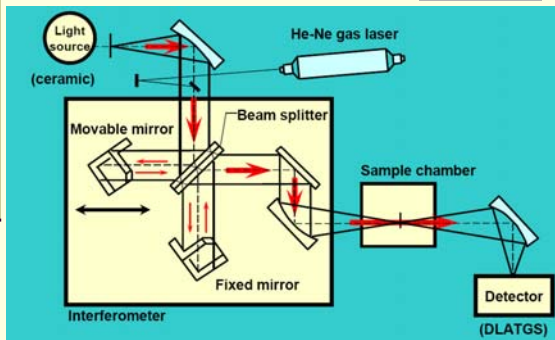
Fooni arvestamine



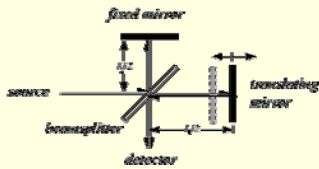
Absoluutselt musta keha kiirgus



FTIR optiline skeem



Interferomeeter- FTIR süda



Interferentsi maksimumi tingimus: $x = n \cdot \lambda$

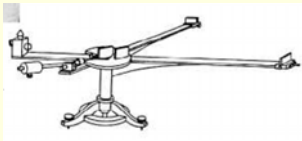
x – käiguvahe ($l_2 - l_1$)

λ – lainepikkus

n – täisarv

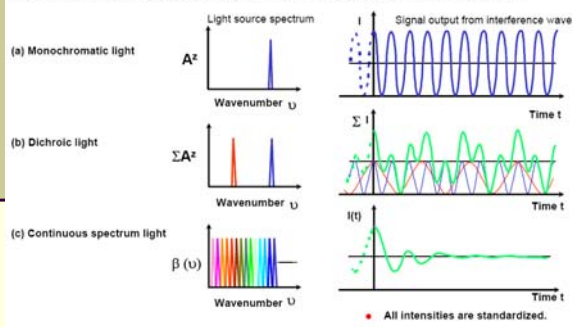
Albert Michelson (1852-1931)

Michelsoni interferomeeter aastast 1881



Spekter vs interferents

Relationship between light source spectrum and the signal output from interferometer



Veel interferentsist....

Ühe monokromaatse signaali puhul, s.t. kui meil on vaid üks allikas intensiivsusega B ja lainearvuga ν , saame koosinusfunktsiooni sarnase interferentsipildi $I(x)$:

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi x/\lambda)$$

Arvestades, et

$$\nu = 1/\lambda$$

saame interferentsipildi kujul:

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi x \nu)$$

Veel interferentsist.....

Mitme erineva lainepikkusega (sagedusega) allika puhul tuleb interferentsipilt keerukam ja sisaldab erinevate allikate summat:

$$I(x) = \sum B(\nu_i) \cos(2\pi \delta \nu_i)$$

Üldjuhul tuleb summeerimine asendada integraaliga üle kõigi võimalike sageduste:

$$I(x) = \int B(\nu) \cos(2\pi \delta \nu) d\nu$$

Veel interferentsist.....

Üldiselt ei saa interferomeeter tekitada lõpmatult suurt käiguvahet. Maksimalne käiguvahe sõltub interferomeetri ehitusest ja tähistatakse teda:

$$\Delta = x_{(\max)}$$

Maksimalne käiguvahe määrab ka interferomeetri lahutusvõime:

$$\Delta \nu = 1/\Delta \quad \text{cm}^{-1}$$

NB! Mida suurem spektromeeter, seda suurem lahutusvõime!

Veel interferentsist.....

Interferentsipildist spektri saamiseks tuleb kasutada nn. Fourier teisendust:

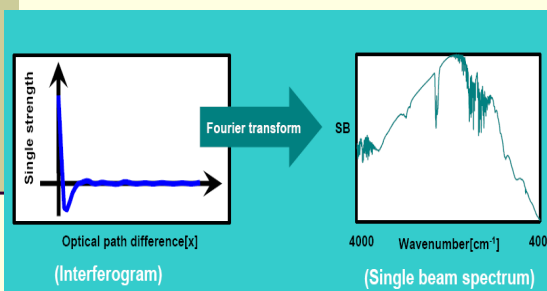
$$B(\nu) = \int I(x) \cos(2\pi x\nu) dx$$

Tulemuseks on interferentsipildist $I(x)$ saadud spekter $B(\nu)$

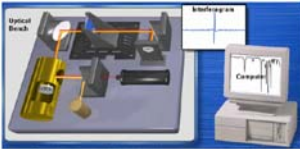
Spektrite saamine

- Mõõdetakse $I(x)$, s.t. intensiivsuse sõltuvus käiguvahest, muutes liikuva peegli kaugust.
- Määratakse $I(0)$, s.t. intensiivsus kohal, kus käiguvahe on 0
- Iga lainearvu ν jaoks arvutatakse integraal $B(\nu) = \int I(x) \cos(2\pi x\nu) dx$
- Mõõdetakse ka foon, s.t. kiirgus ilma objektita.
- Joonistatakse välja spekter

Spektrite saamine:



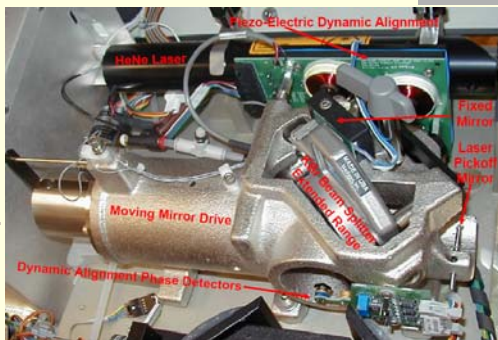
FTIR spektromeeter



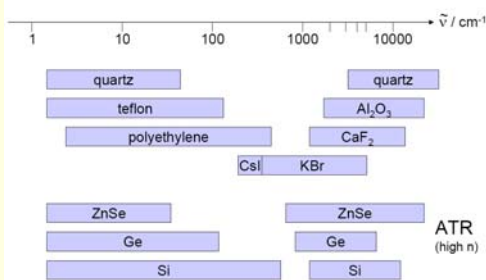
Liikuva peegli paralleelsuse tagamiseks kasutatakse tihti laserit.



FTIR spektromeeter



IR piirkonnas kasutatavad materjalid

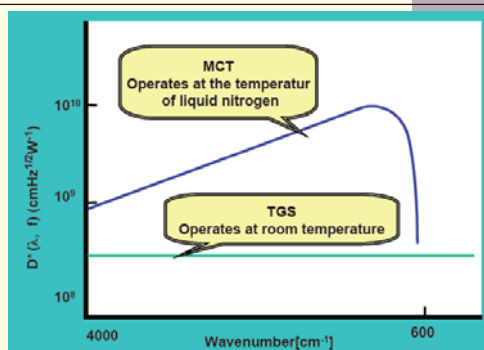


Poolläbilaskev plaat ja objekti hoidja- seal on need tähtsad!!

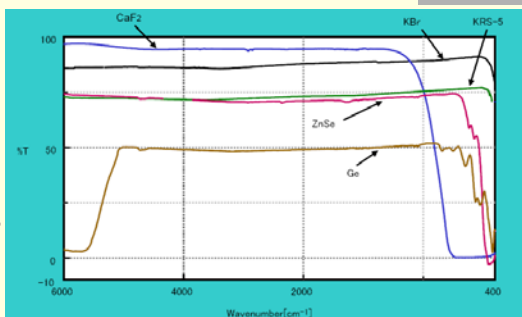
Detektorid

- Termopaar
- Bolomeeter
 - Ni, Pt takistustermomeeter (termistor)
- Püroelektriline detektor
- Pooljuhtdetektor
 - PbS, HgCdTe

Detektorite omadused



Mõningate materjalide läbilaskvus IR piirkonnas



KVANTITATIIVNE ANALÜÜS

Lambert-Beer's seadus

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot c \cdot l$$

A – lahuse neelduvus

c – aine molaarkontsentratsioon, Mol/l

ε – antud ainele iseloomulik molaarne neeldumiskoeffitsient l/Mol·cm

l – küveti laius, tavaliselt 1 cm

I₀ – pealelangeva valguse intensiivsus

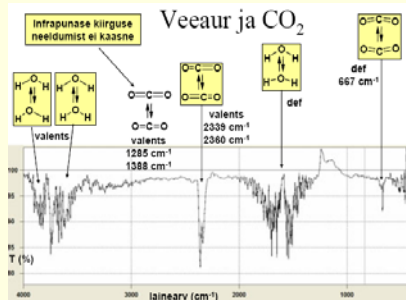
I – neeldunud valguse intensiivsus

SPEKTRITE INTERPRETATSIOON

1. Raamatud
2. Internet
<http://infrared.als.lbl.gov/IRbands.html>
<http://webbook.nist.gov/>
<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>
3. Merck IR atlas
4. Schrader IR atlas

PROOVI ETTEVALMISTAMINE

KUIVAD NII PROOVID KUI KA ÕHK – VÄLTIDA NIISKUST !!!



PROOVI ETTEVALMISTAMINE

IP kiirgusele läbipaistvad alused, hoidjad

- ❖ Tabletid: KBr
- ❖ Si, Ge alused
- ❖ Küvetid
- ❖ Soolased plaadid
- ❖ Lahustid: CCl_4 , CS_2

TTÜ FTIR

IV B korpuse
II korrus



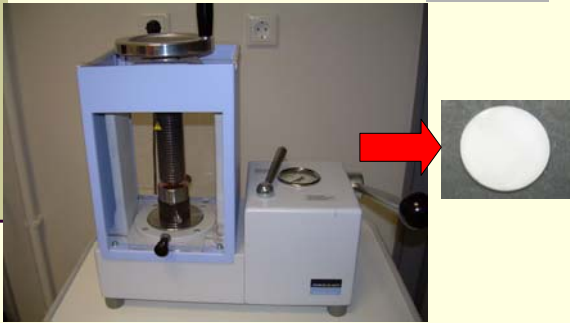
TTÜ FTIR



Spectrum GX
FTIR Spectrometer
Lahutusvõime 0.3 cm^{-1}



KBr PELLET (TABLETT)



TTÜ FTIR spektromeetri objekti kamber



IP kiirgus



PROOVI KÄSITLEMISE MOODSAD VÕIMALUSED

ATR

