

FT-IR spektroszkópia

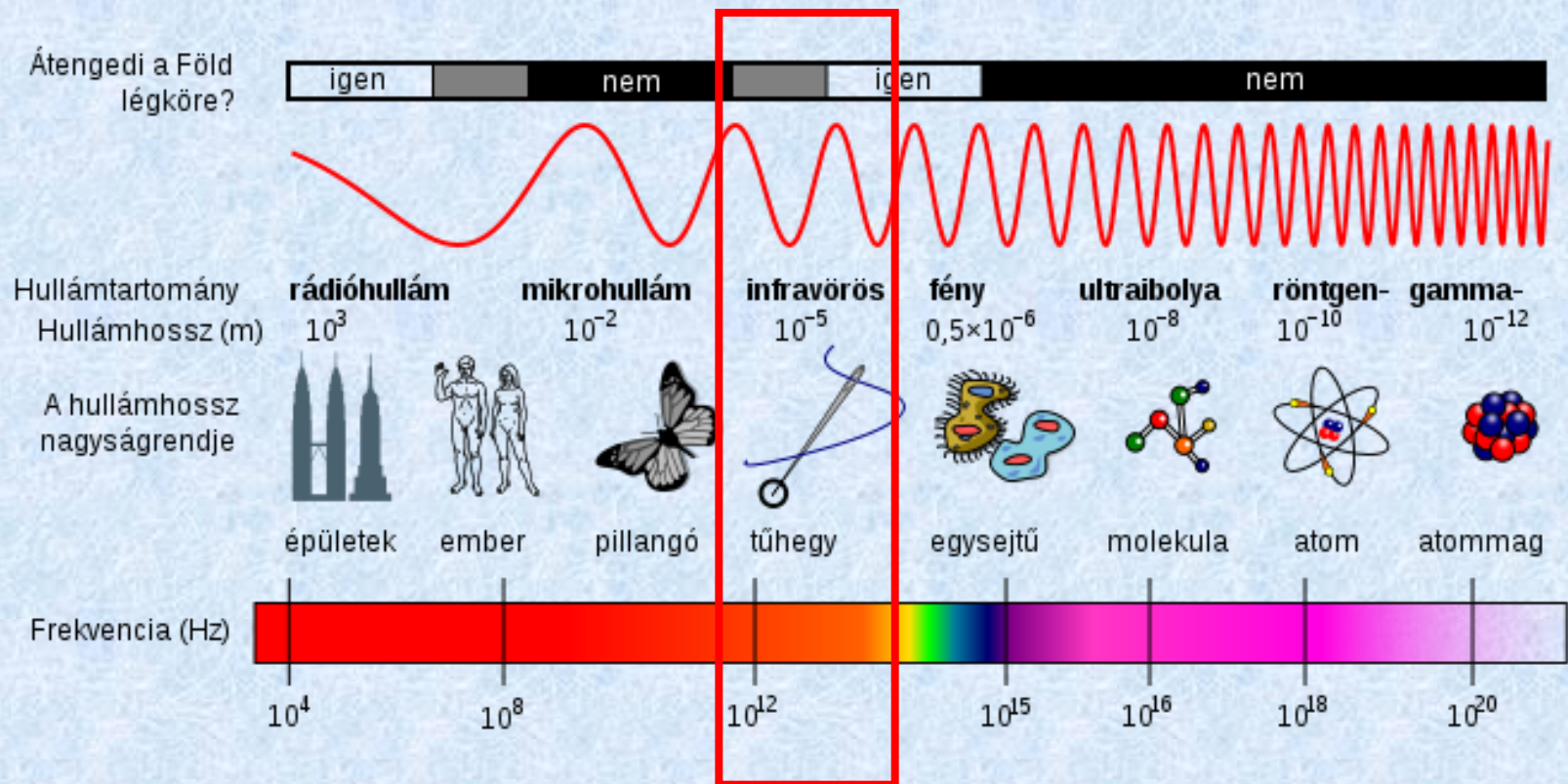
Kovács Attila

European Commission, Joint Research Centre,
Karlsruhe

BME, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

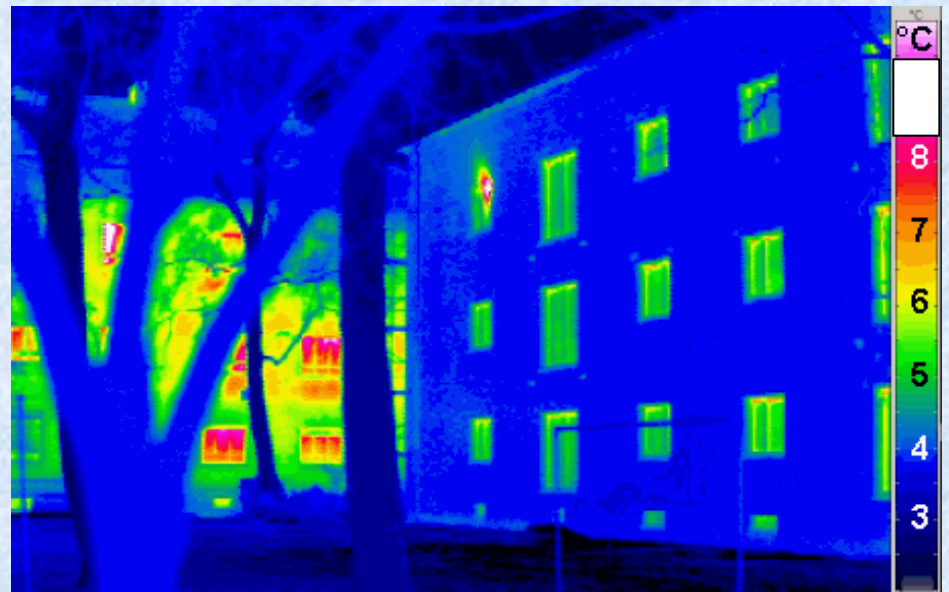
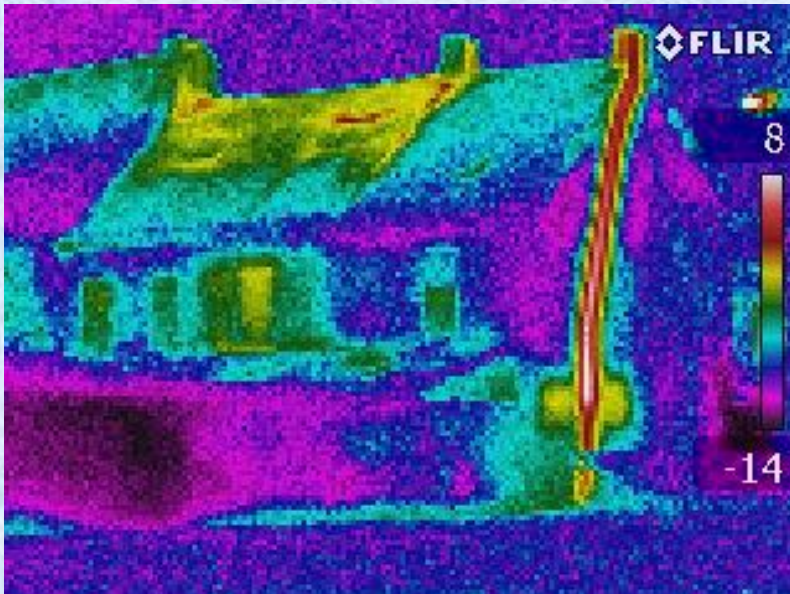
[**attila.kovacs@ec.europa.eu**](mailto:attila.kovacs@ec.europa.eu)

Az infravörös (IR) sugárzás



Termografikus fényképek

(házak hőterképe)



IR spektroszkópia

- Tartomány: $10 - 12800 \text{ cm}^{-1}$ (ill. $780 - 10^6 \text{ nm}$)
 - közeli (fényhez) IR: $4000 - 12800 \text{ cm}^{-1}$
 - közép vagy analitikai IR: $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
 - távoli IR: $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$

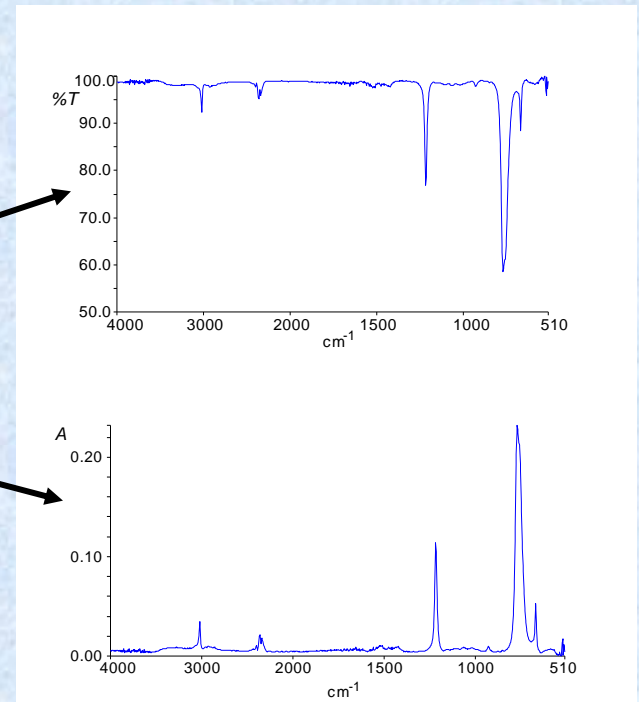
- Abszorpciós IR spektrum:

- $x =$ hullámszám: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ill. ν/c (cm^{-1})
- $y =$ transzmittancia: $T = I/I_0 \cdot 100$ (%)

$I_0 =$ referenciából kijövő intenzitás!

$y =$ abszorbanca: $A = -\lg T$

- Abszorpciós sávok = foton elnyelés:
rezgések gerjesztődnek
(rezgési energia nő = amplitúdó nő)

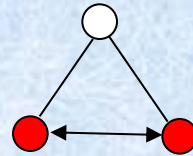


Rezgések

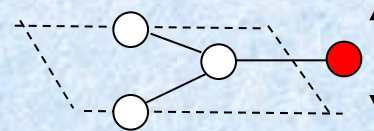
Belső koordináta változások (primitív rezgések):

- vegyértékrezgés/nyújtási rezgés (kötéshossz változás)
- deformációs rezgések (kötésszög változás)

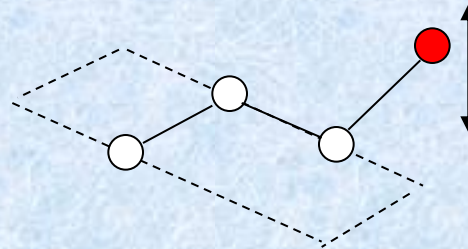
- síkbeli deformáció



- síkra merőleges deformáció



- torziós rezgés



Rezgések

Belső koordináta változások (primitív rezgések):

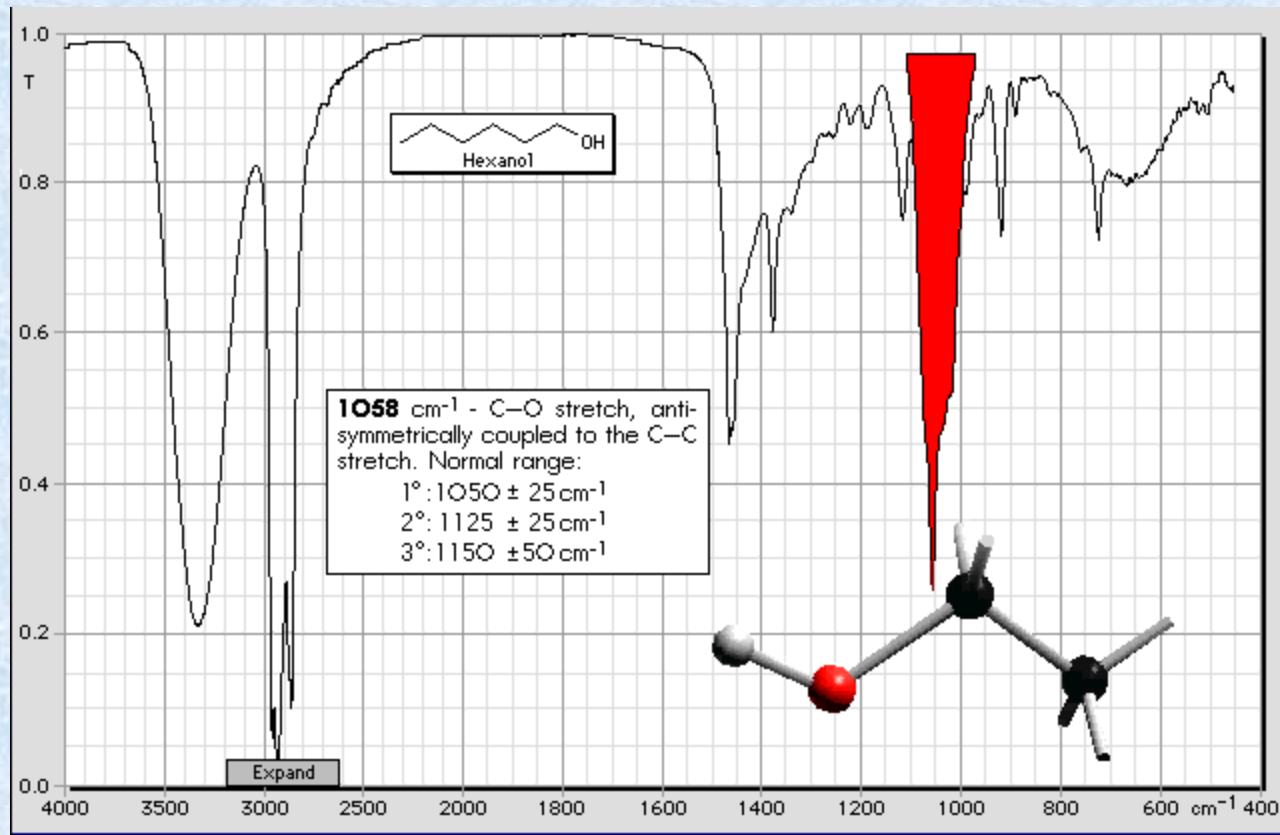
- vegyértékrezgés/nyújtási rezgés (kötéshossz változás)
- deformációs rezgések (kötésszög változás)
 - síkbeli deformáció
 - síkra merőleges deformáció
- torziós rezgés

Ekvivalens atomok esetén:

- szimmetrikus (azonos fázis)
- aszimmetrikus (180° -os fáziskülönbség)

Egy rezgésben különböző kötéshossz illetve kötésszög változások is kombinálódhatnak!!

Hexanol: CO+CC vegyértékrezgés (kb. 50% - 50%)



Molekularezgések

- **Normálrezgés (alaprezgés)**
 - ezek adják az abszorpciós sávokat a spektrumban
 - $3N-6(5)$ db/molekula** (N=atomok száma)

Benne az előbbieken bemutatott belső koordináta változások (=komponensek) keverednek.

Egy normálrezgés során a molekula minden atomja mozog ugyanazzal a frekvenciával (=normálfrekvencia). Egy részük azonos, a többi pedig az előzőkkel ellentétes fázisban.

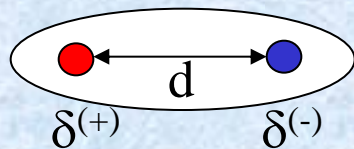
Az egyes komponensek (belső koordináta változások) amplitúdói jelentősen eltérhetnek.

Rezgések vs. IR spektrum

- Normálrezgés (alaprezgés) → sávok a spektrumban
- Csoportrezgés → karakterisztikus csoportfrekvencia:
Olyan normálrezgés, amelyben csak egy funkciós csoport atomjainak mozgása dominál.

Rezgések vs. IR spektrum

- Felhang: magasabb rezgési nívóra ($v = 2, 3, 4, \dots$) gerjesztés
- Kombinációs sáv: egy foton energiája megoszlik két normálrezgés gerjesztése között.
- Sávintenzitás = elnyelt fotonok száma: rezgés során bekövetkező dipólusmomentum változás függvénye



$$\mu = \delta \cdot d \text{ (Debye)}$$

Poláros csoportok (nagy parciális töltésű atomok mozognak) IR sávjai általában intenzívek!

- Erőállandó (k): $\nu = 1/(2\pi c) (k/m)^{1/2}$

a kötés erősségét fejezi ki

ahol ν = frekvencia

c = fénysebesség

m = redukált tömeg

$m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

Miért sávós az IR spektrum?

Rezgés gerjesztése: jól definiált energia

$$\Delta E_v$$

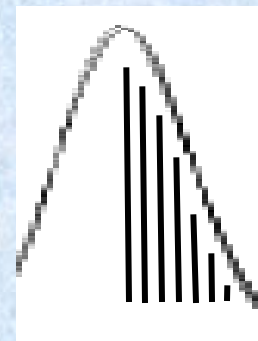
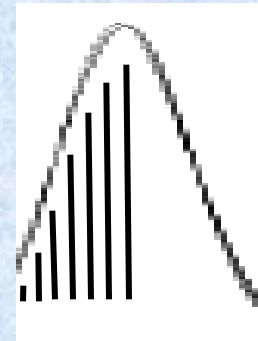
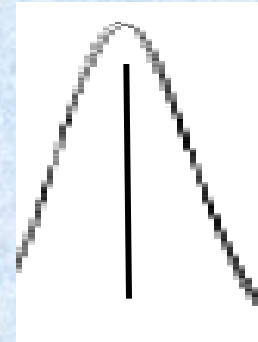
Környezet változtatja a nívókat és

Rezgés gerjesztés + forgás gerjesztés

$$\Delta E_v + \Delta E_r$$

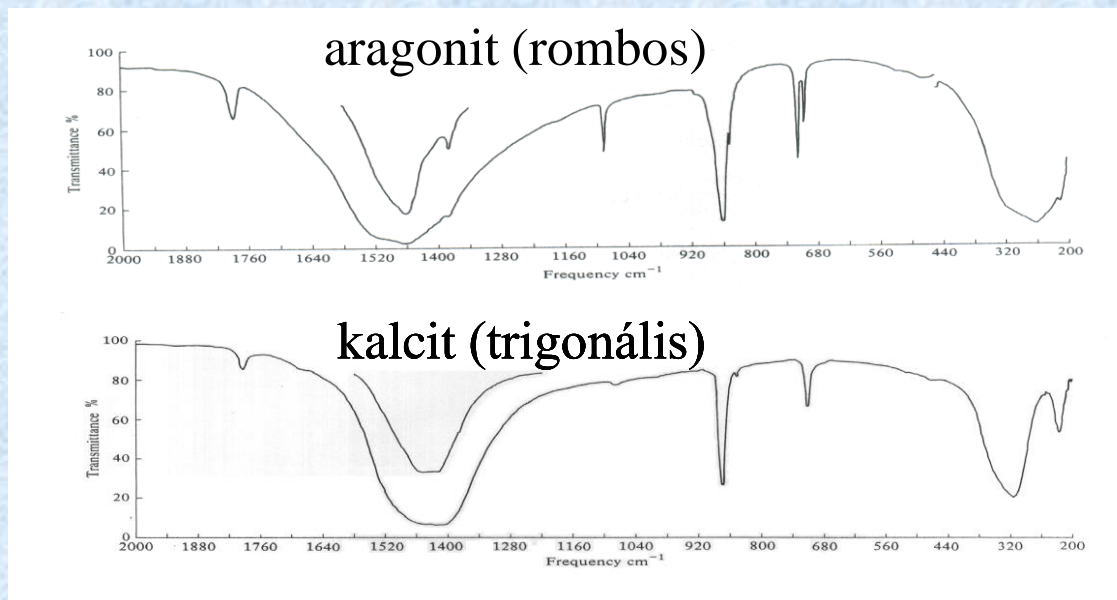
Rezgés gerjesztés + forgási energia leadás

$$\Delta E_v - \Delta E_r$$



IR spektroszkópia alkalmazásai

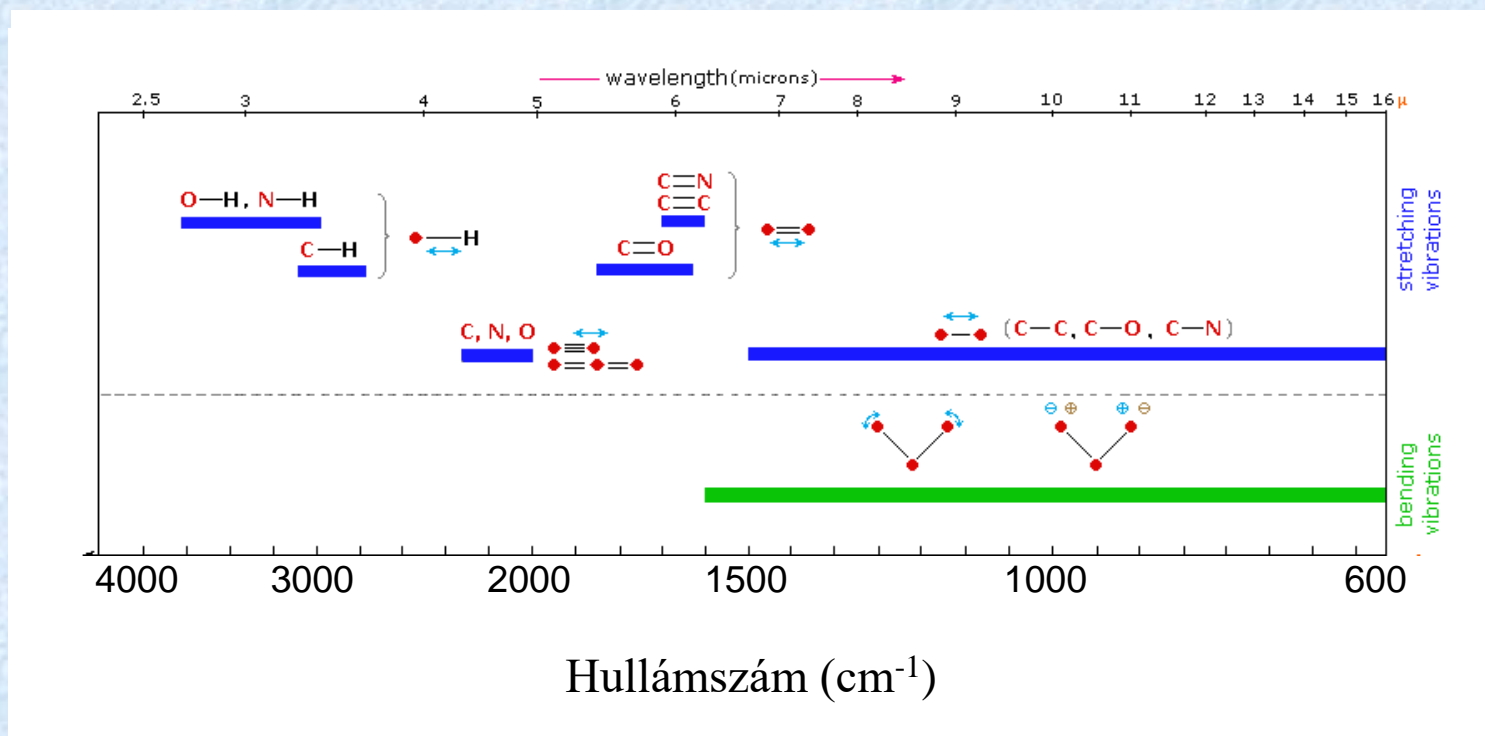
- **Minőségi analízis:**
 - azonosítás: minden vegyületnek más az IR spektruma:
pl. a CaCO_3 különböző kristálmódosulatai



IR spektroszkópia alkalmazásai

- **Minőségi analízis:**

- azonosítás: minden vegyületnek más az IR spektruma: pl. CaCO_3
- szerkezetmeghatározás: a funkciós csoportok jellemző sávjai (karakterisztikus csoportrezgések) alapján



IR spektroszkópia alkalmazásai

- **Minőségi analízis:** néhány jellemző csoportrezgési tartomány

OH vegyértékrezgés: 3670-3500 cm^{-1} (hidrogénkötés: akár 2500 cm^{-1} -ig)

NH vegyértékrezgés: 3500-3400 cm^{-1} (hidrogénkötés, NH_4^+ : 2400 cm^{-1} -ig)

CH vegyértékrezgés: 3330-3000 cm^{-1} (telítetlen), 3000-2850 cm^{-1} (alifás)

Hármas (CC, CN) kötés vegyértékrezgése: 2260-2100 cm^{-1}

C=O vegyértékrezgés: 1820-1550 cm^{-1} (aldehid, keton, amid, stb. specifikus)

C-O vegyértékrezgés: 1300-1040 cm^{-1} (egyszeres kötés gyengébb)

C=C vegyértékrezgés: 1680-1450 cm^{-1}

NO_2 vegyértékrezgés: két sáv 1540-1520 cm^{-1} , 1380-1350 cm^{-1}

CH_3 esernyőrezgés: 1385-1365 cm^{-1}

CH_3 aszimmetrikus deformáció: 1470-1450 cm^{-1}

Aromás CH síkra merőleges rezgés: 900-690 cm^{-1} (szubsztitúciótól függően)

IR spektroszkópia alkalmazásai

- **Mennyiségi analízis**

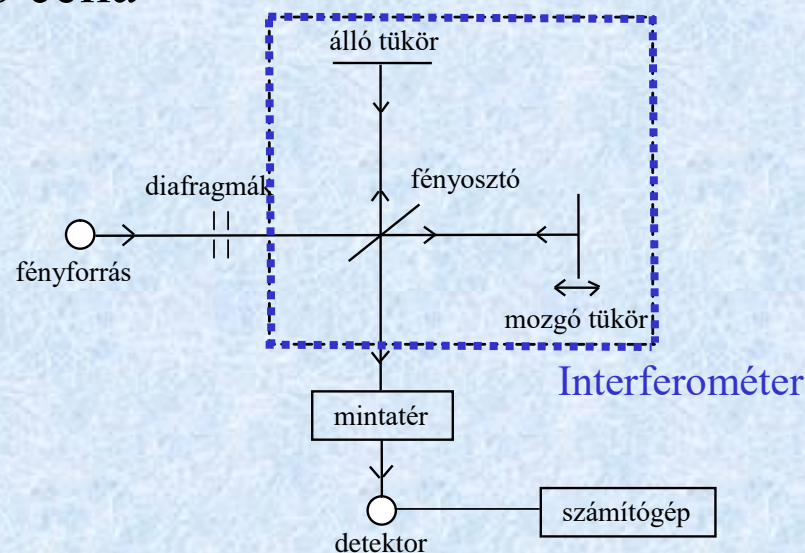
Lambert-Beer törvény:

– csúcsmagasság alapján: $A = \epsilon lc$

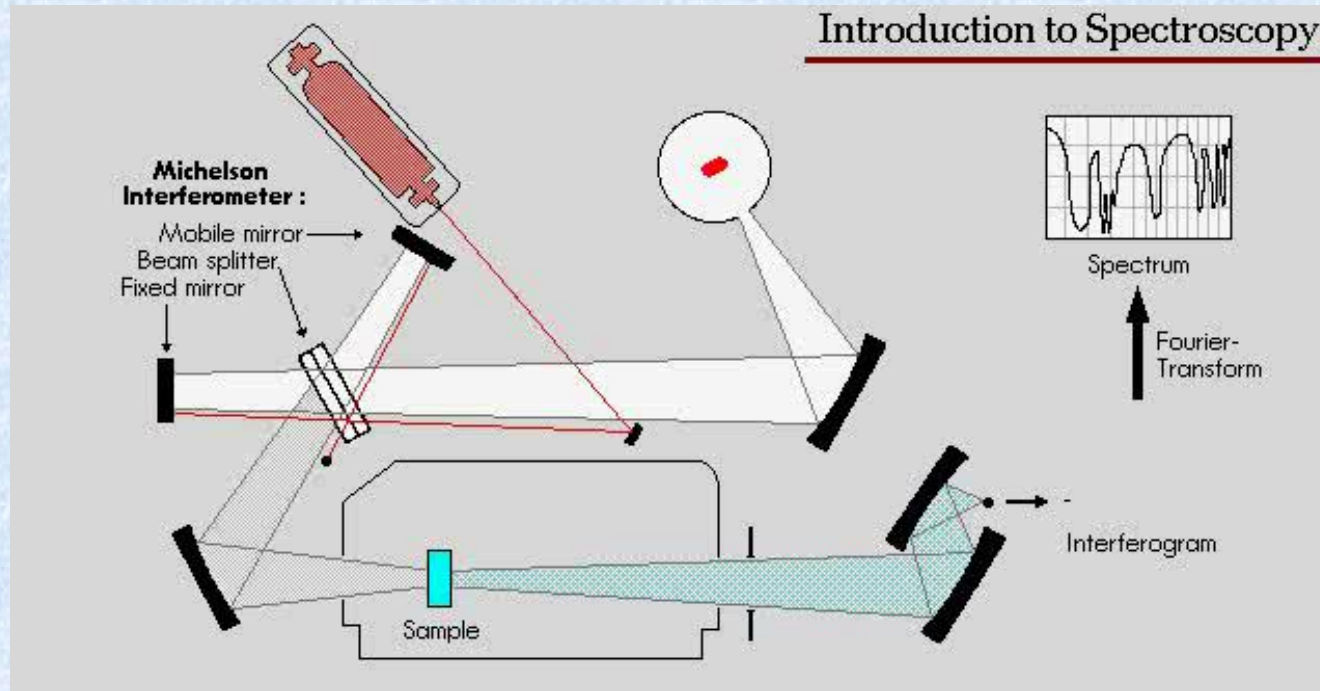
– sávterület felhasználásával: $\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A d\tilde{\nu} = \epsilon lc$

FT-IR spektrométer

- Fényforrás: Globár izzó (SiC), Nernst izzó (ZrY-oxid), Cr-Ni tekercs
- Diafragmák: B-stop, J-stop
- Fényosztó (féligáteresztő tükör): Ge, Si, polietilén-tereftalát film
- Detektor: piroelektromos, fotovezető cella
- Számítógép, plotter

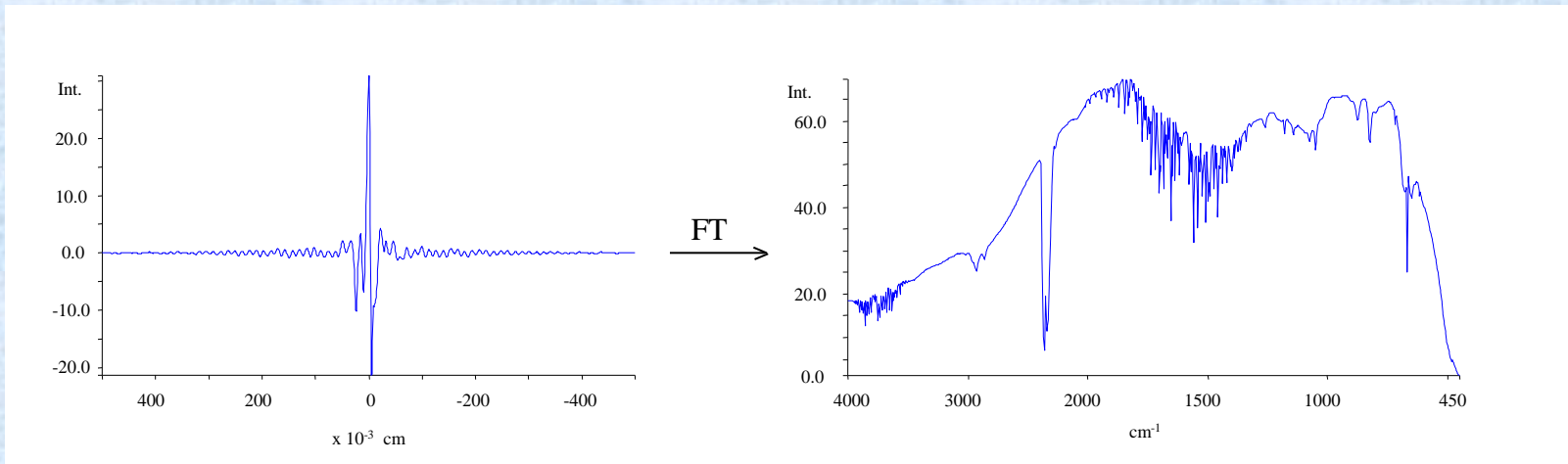


FT-IR spektrométer



Fourier transzformáció

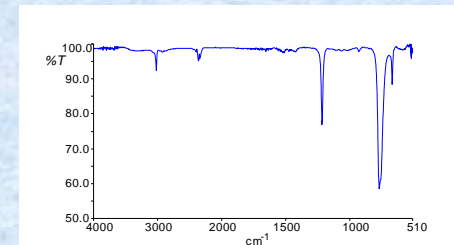
Interferogramból egy un. egysugaras IR spektrumot csinál.



Interferogram: összetett hullám
IR hullámok szuperpozíciója
Ampl. tükörelmozdulás függvényében

Egysugaras spektrum:
 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): hullámszám
Int : IR intenzitás

A minta (I) és háttér (I_0) egysugaras spektrumának
hányadosa a transzmittancia spektrum: **$T=I/I_0$**



Fourier transzformáció

Függvény és Fourier transzformáltja közötti összefüggés:

$$F(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ixy} dx \xrightarrow{FT} F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{-ixy} dy$$

FT visszabontja az interferogramot a hullám komponensekre. Meghatározza a különböző hullámszámú hullámok darabszámát. Ezáltal megkapjuk az egysugaras IR spektrumot, ahol az

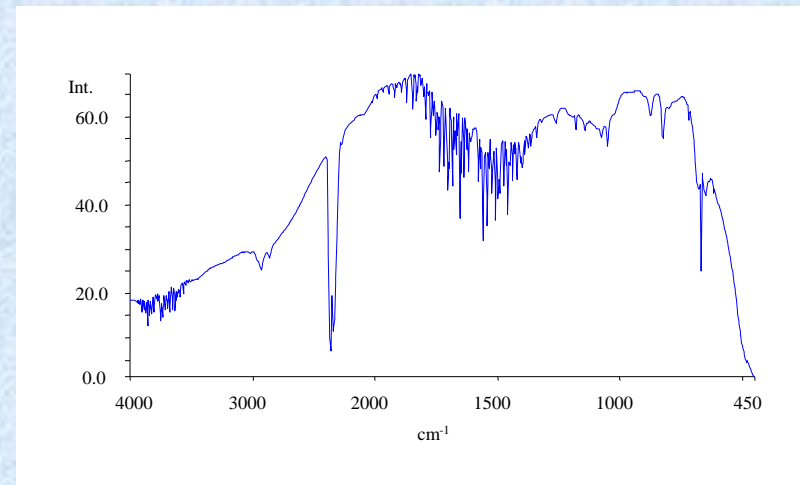
abszcissza:

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): IR hullámok hullámszáma

ordináta:

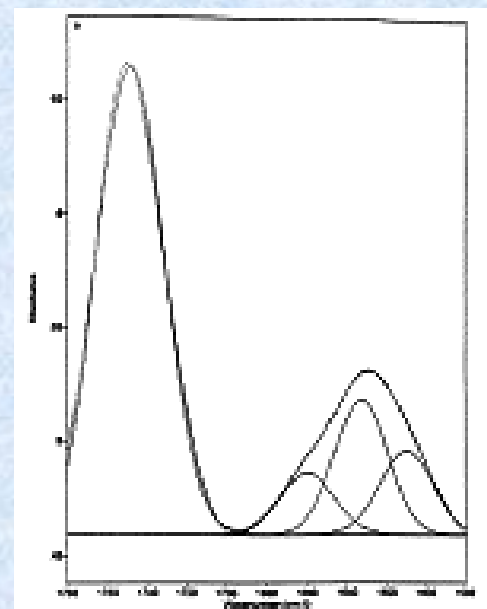
Intenzitás: adott hullámszámú IR
hullámok száma

kis intenzitás = minta elnyelt azokból az
IR hullámokból



FT technika előnyei

- Számítógéppel vezérelt mérés, készülék diagnosztika
- Gyorsaság: egy spektrum kész kb. 1 s alatt
- Érzékenység: spektrumakkumuláció (\sqrt{N} -szeres javulás)
- Felbontás: 0.001 cm^{-1} -ig
- Számítógépes spektrumértékelés:
 - nagyítás
 - alapvonal korrekció
 - spektrumkivonás
 - spektrumkönyvtár
 - sávterület meghatározás
 - átlapoló sávok felbontása
pl. görbeillesztéssel:

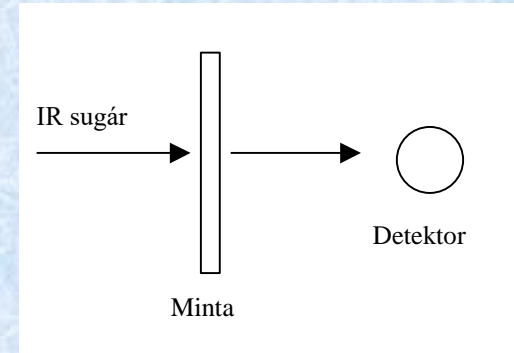
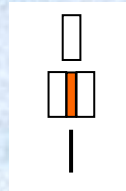


Méréstechnikák I.

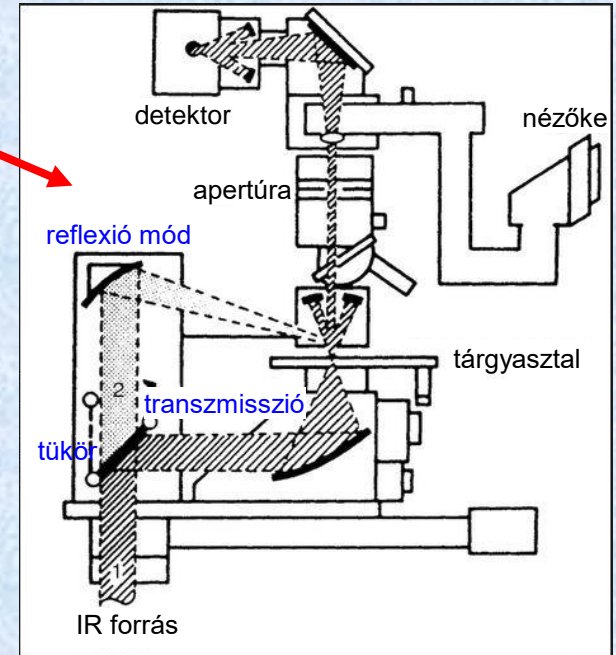
- Szilárd fázis:

- Mintaelőkészítéssel: transzmissziós üzemmódban

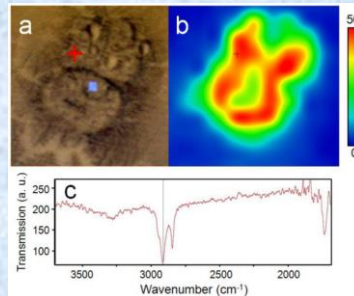
- pasztilla (13 mm, KBr, CsI, polietilén)
- Nujolos szuszpenzió
- Film (műanyagok)



Perkin Elmer (1953)



Mikroszkópos
képalkotás:
(imaging)

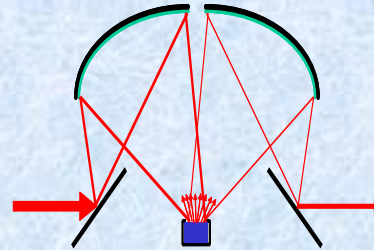
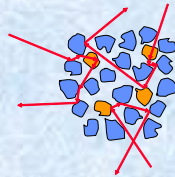


Méréstechnikák II.

- Szilárd fázis: Reflexiós technikák (mintaelőkészítés nélkül)

- Diffúz reflexió:

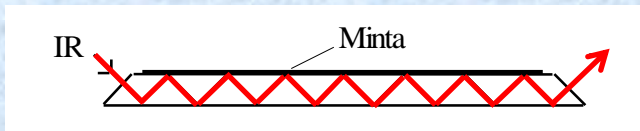
Egyenetlen mintáról minden irányban szóródik



Tükör: mintáról szóródó IR sugarak összegyűjtése

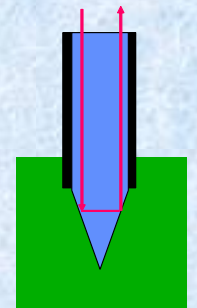
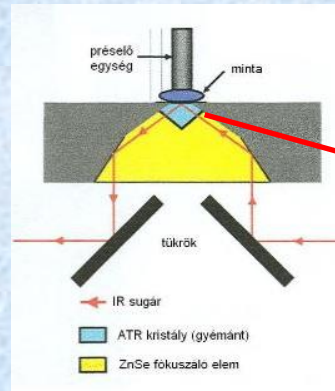
- Belső reflexió: ATR (Attenuated Total Reflexion)
(gyengített teljes reflexió: ZnS, Si, Ge, gyémánt kristályban)

Klasszikus verzió:
többszöri reflexióval



Egy visszaverődésnél az IR hullám 1-2 μm -re kilép a kristályból és tudja mérni a szorosan rajta levő mintát.

Modern verziók: egyszeres reflexió



száloptikás,
pormintákra

Méréstechnikák III.

- Folyadékfázis

- folyadékcella (0.02-1.0 mm): oldatok

! Oldószerelnyelés !

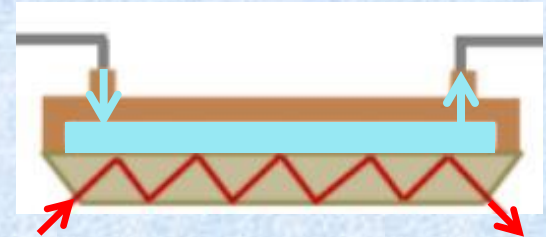
- film két ablak között (0.005-0.01 mm): tiszta folyadékok

- ATR (belső reflexió) módszer: vizes oldatok, tiszta folyadékok

kis optikai úthossz: oldószersávok nem zavarhatnak

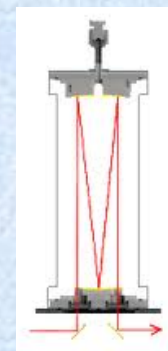
átfolyó folyadékküvetta:

! kisebb érzékenység !



- Gázfázis:

- gázcella: 10 cm - 300 m



Fourier transzformáció

Függvény és Fourier transzformáltja közötti összefüggés:

$$F(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ixy} dx \xrightarrow{FT} F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(y) e^{-ixy} dy$$

FT visszabontja az interferogramot (I_λ) a hullám komponensekre.

ISMERT:

- interferogram a mért tartományban: $I_\lambda = x_1\lambda_1 + x_2\lambda_2 + x_3\lambda_3 + x_4\lambda_4 + \dots$
- IR tartomány hullámai: $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_{901}$ (pl. 400-4000 cm^{-1} tartományban, 4 cm^{-1} -es felbontásnál ez 901 darab)

ISMERETLEN:

- A hullámok amplitúdói (megfelel a fotonszámnak): $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{901}$

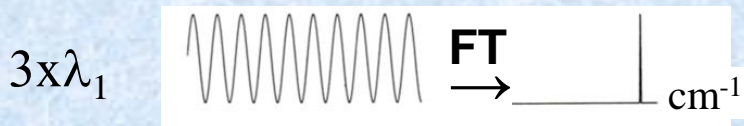
Az algoritmus meghatározza azt a 901 db x-et, amivel a számított I_λ legjobban illeszkedik a mért interferogramhoz.

Fourier transzformáció

FT visszabontja az interferogramot ($I_\lambda = \text{IR hullámok szuperpozíciója}$) a hullámkomponensekre. Meghatározza a hullámkomponensek amplitúdóját a teljes spektrumtartományban.



$\lambda_1 = 10^4 \text{ nm} = 10^{-3} \text{ cm} \rightarrow \tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$
Egységnyi amplitúdó \rightarrow 1x intenzitás (1 foton)



$\lambda_1 = 10^4 \text{ nm} = 10^{-3} \text{ cm} \rightarrow \tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$
3x amplitúdó \rightarrow 3x intenzitás (3 foton)

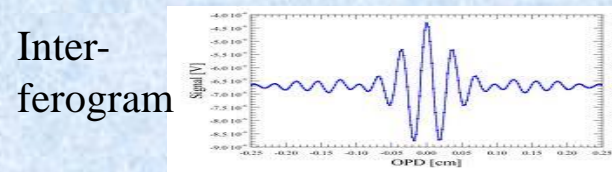
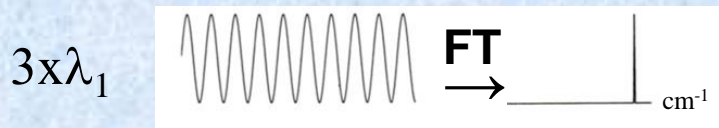


$\lambda_1 = 0.001, \lambda_2 = 0.002 \text{ cm} \rightarrow \tilde{\nu} = 1000 \text{ ill. } 500 \text{ cm}^{-1}$
1.4 és 1.0 amplitúdó \rightarrow 1.4 ill. 1.0 intenzitás

Fourier transzformáció

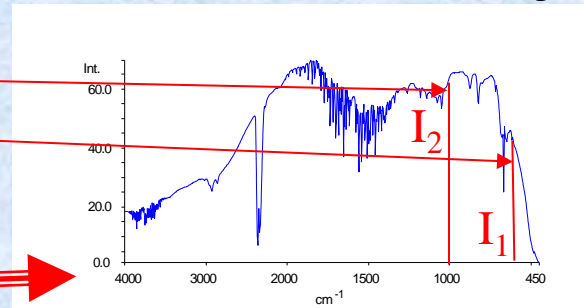
FT visszabontja az interferogramot ($I_\lambda = \text{IR hullámok szuperpozíciója}$) a hullámkomponensekre. Meghatározza a hullámkomponensek amplitúdóját a teljes spektrumtartományban.

Hullámhossz \rightarrow hullámszám az IR spektrumban
Amplitúdó \rightarrow adott hullámszámú fotonok száma
= egysugaras spektrumbeli **intenzitás**



FT
teljes spektrum

Példaként a spektrum két (I_1 és I_2) pontja:



Az így meghatározott hullámszám-intenzitás párokból áll össze az egysugaras spektrum.

