

INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA: PRINCIPI I PRIMENA

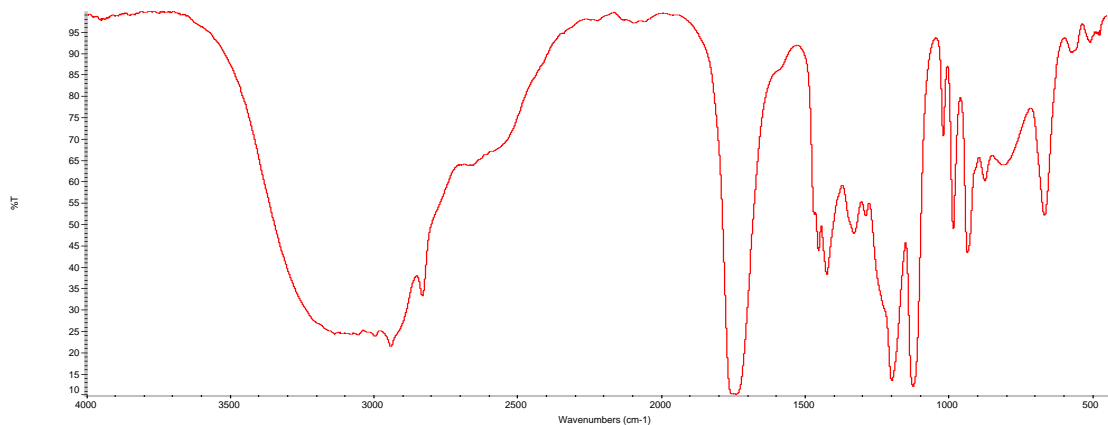


Prof. dr Aleksandar Nikolić

INFRACRVENO ZRAČENJE

INFRACRVENO ZRAČENJE

| | | | | |
|-------------------|--------|---------|----------------------|--------------|
| I | I | I | I | I |
| Vidljiva svetlost | 12500 | 4000 | 400 cm^{-1} | Mikro-talasi |
| | blisko | osnovno | daleko | |

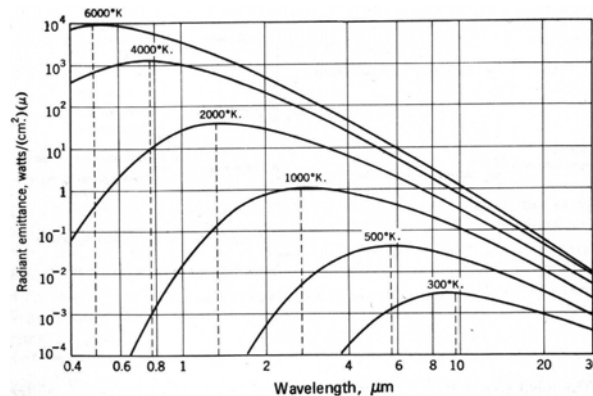


Infracrveni spektar

ZRAČENJE CRNOG TELA

Plankov zakon raspodele :

$$E_{\lambda} = \frac{c_1}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1}$$



Raspodela zračenja crnog tela po talasnim dužinama



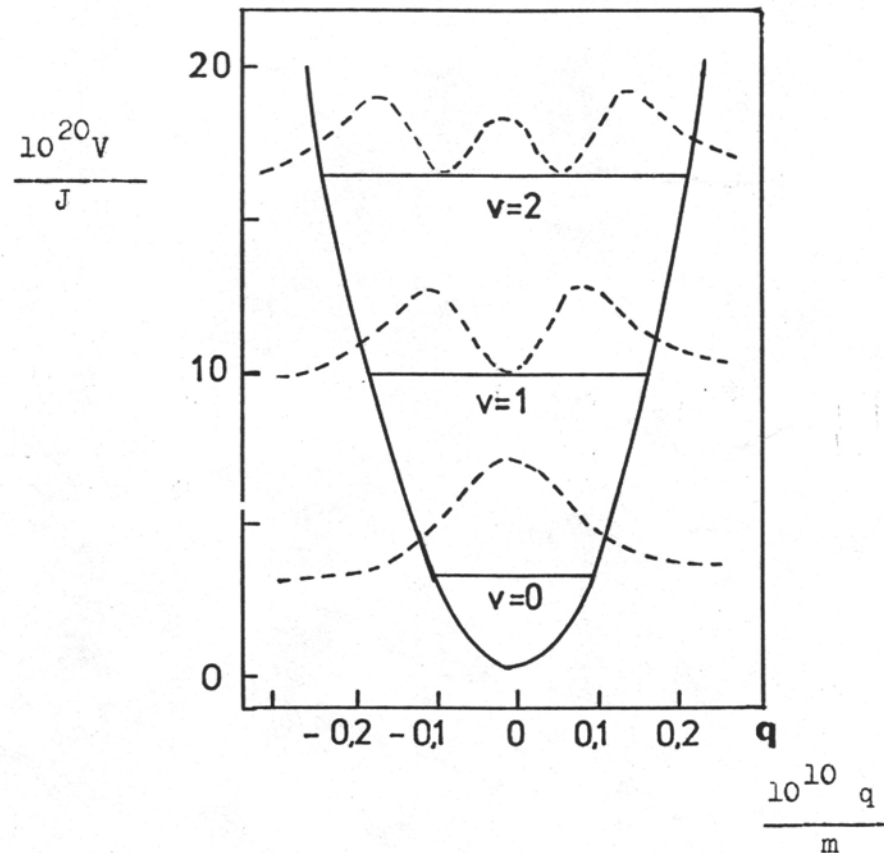
HARMONIJSKI OSCILATOR

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

oscilatorna energija je kvantirana

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

Kriva potencijalne energije za harmonijski oscilator





Naseljenost oscilatornih nivoa molekulima- Bolcmanov zakon

$$\frac{N_V}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_V - E_0}{kT}\right)$$



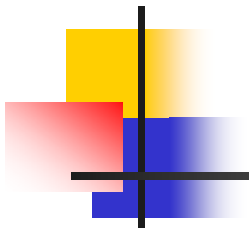
Izbornno pravilo

$$\Delta v = \pm 1$$



Molekuli su anharmonijski oscilatori

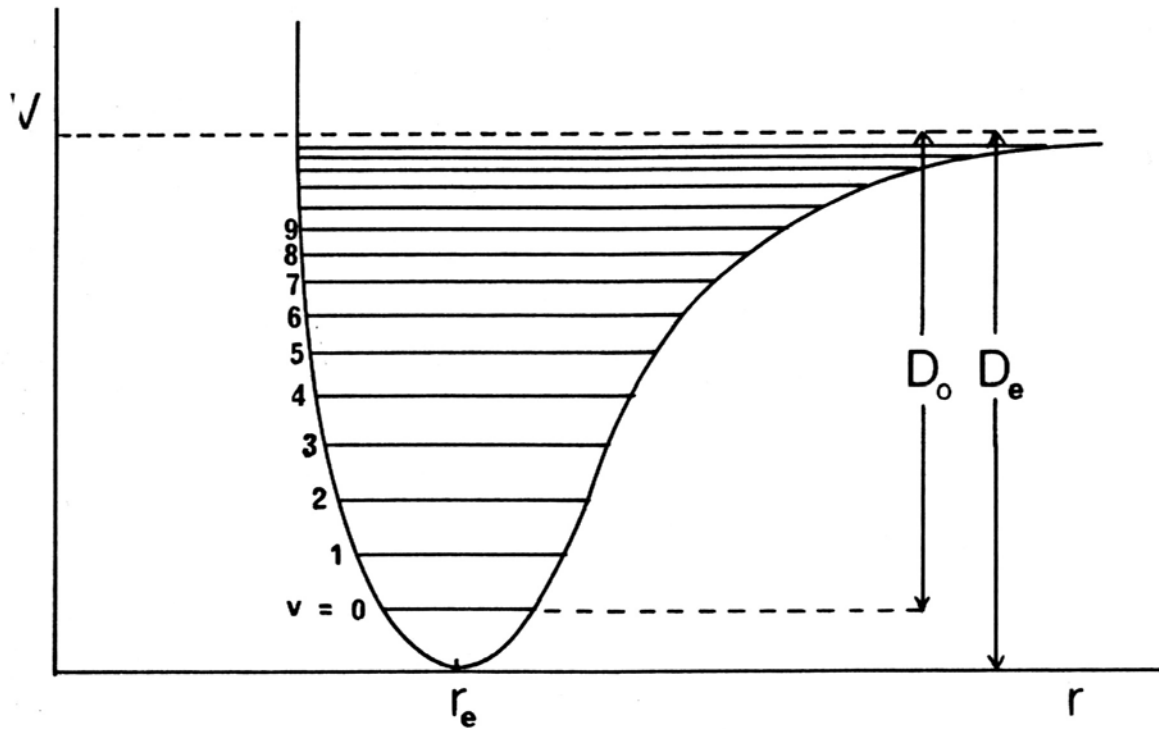
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu x + \dots$$



Morzeova formula za krivu
potencijalne energije:

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2$$

Kriva potencijalne energije za anharmonijski oscilator





Izbornno pravilo:

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$



Prelazi između oscilatornih nivoa:

- osnovni $v = 0 \rightarrow 1$
- I overtone $v = 0 \rightarrow 2$
- II overtone $v = 0 \rightarrow 3$
- vruća traka $v = 1 \rightarrow 2$

INTENZITET TRAKE ZA PRELAZ IZMEĐU OSCILATORNIH NIVOVA

($i \rightarrow j$)

Prelazni momenat:

$$P_{i \rightarrow j} = \int \psi_i \mu \psi_j d\tau$$

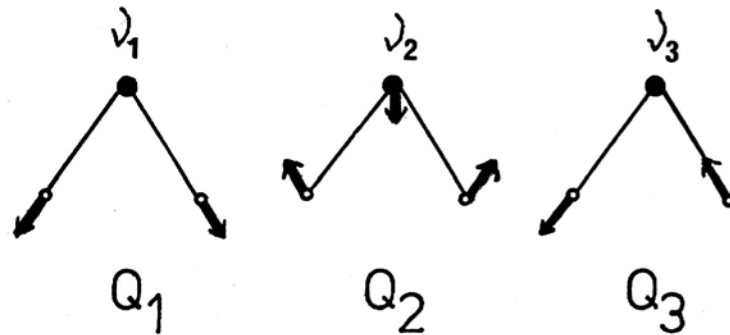
Broj normalnih oscilacija za molekul sa N atoma:

$$3N - 6$$

$$3N - 5$$

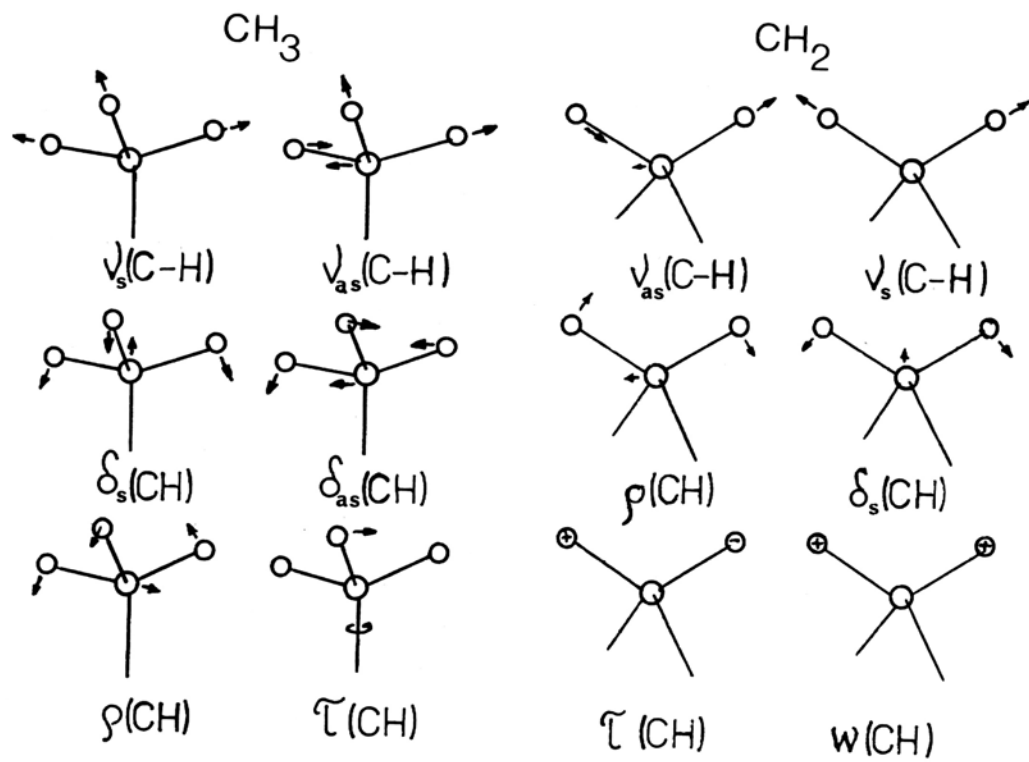
(linearni molekul)

TIPOVI MOLEKULSKIH OSCILACIJA

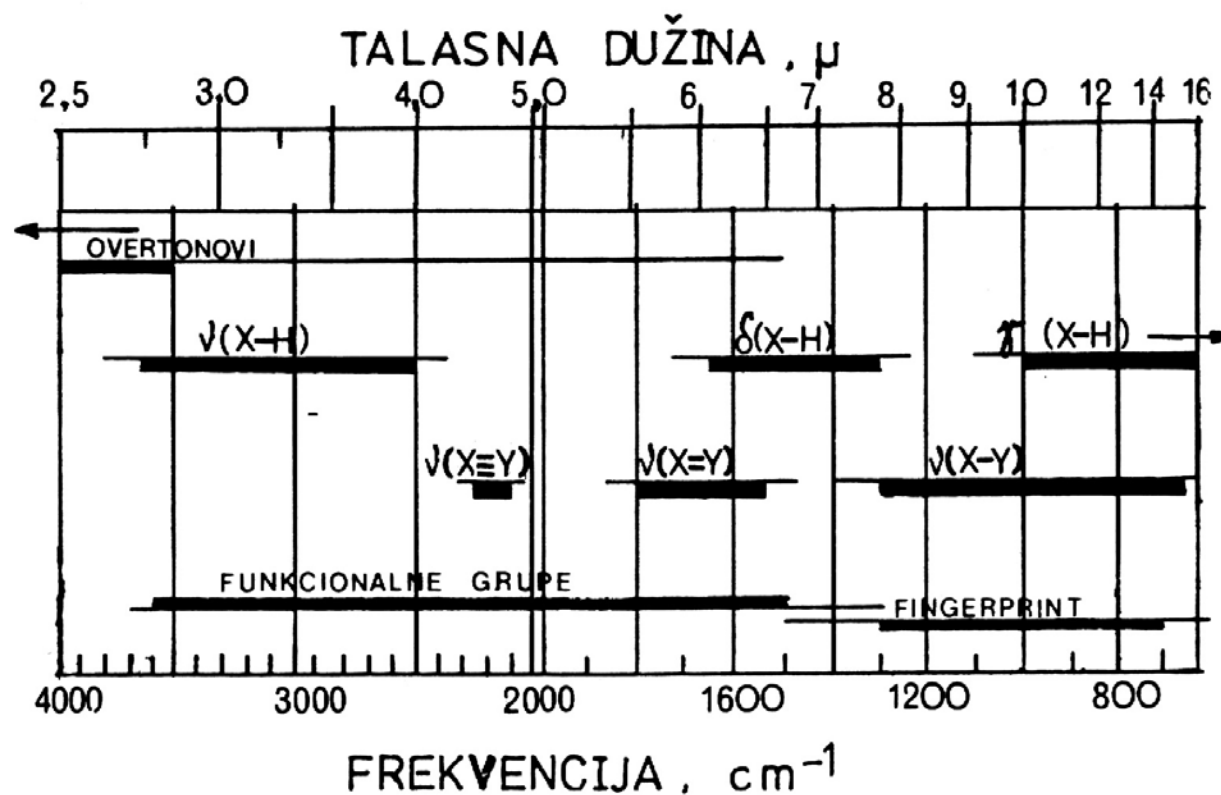


Oscilacije molekula vode

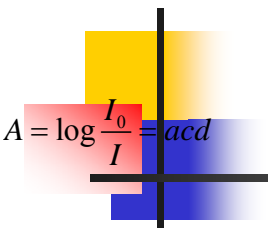
Oscilacije metil i metilenske grupe



KARAKTERISTIČNE APSORPCIONE FREKVENCIE U INFRACRVENOJ OBLASTI



Područja apsorpcije u infracrvenoj oblasti



APSORPCIJA INFRACRVENOG ZRAČENJA U UZORKU

Lambert-Berov zakon

$$A = \log \frac{I_0}{I} = acd$$

A: apsorbancija, a molarna apsorbivnost

I_0, I intenziteti upadnog i propuštenog zračenja

c, d : molarna koncentracija apsorbujuće supstance u uzorku, debljina sloja

Transparencija :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Integralni intenzitet trake u granicama ν_1 do ν_2

$$B = bcd = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \frac{I_0}{I} d\nu$$

b je integralna molarna apsorbivnost

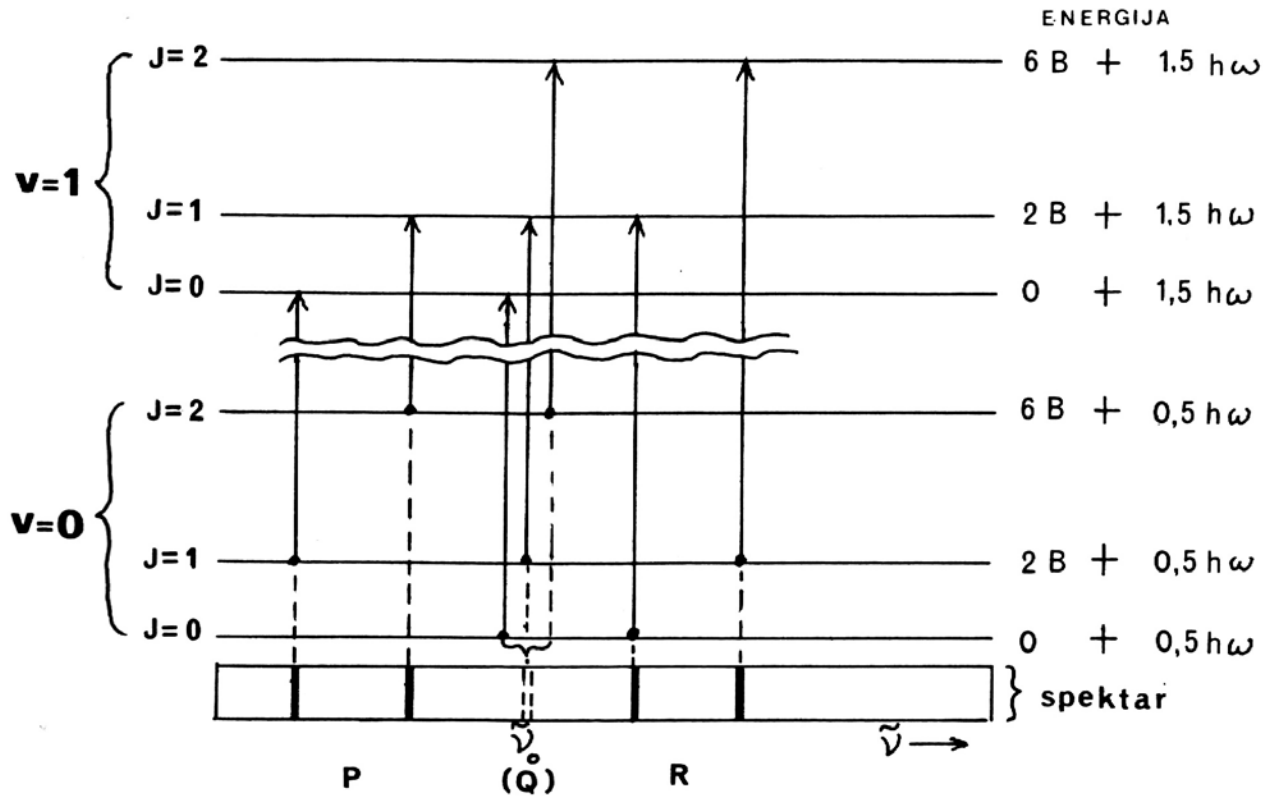


OSCILATORNO ROTACIONI SPEKTRI

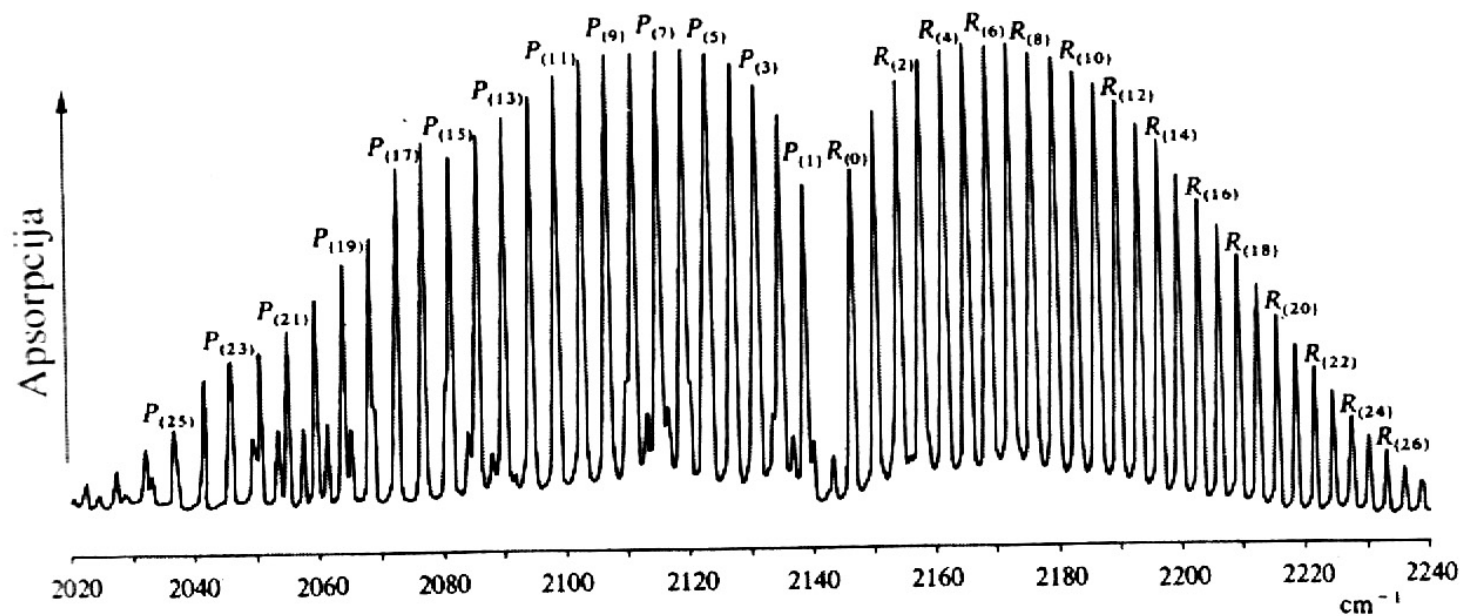
$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu + BJ(J + 1)$$

Ukupna oscilatorno-rotaciona energija molekula

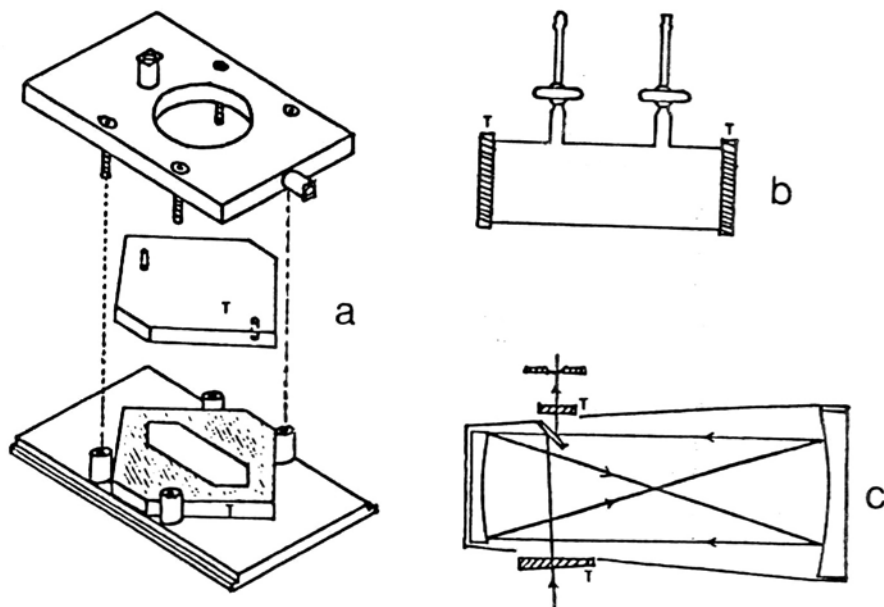
Rotacioni prelazi koji prate oscilatorni prelaz $v = 0 \rightarrow v = 1$



Fina rotaciona struktura oscilatorne trake za molekul CO

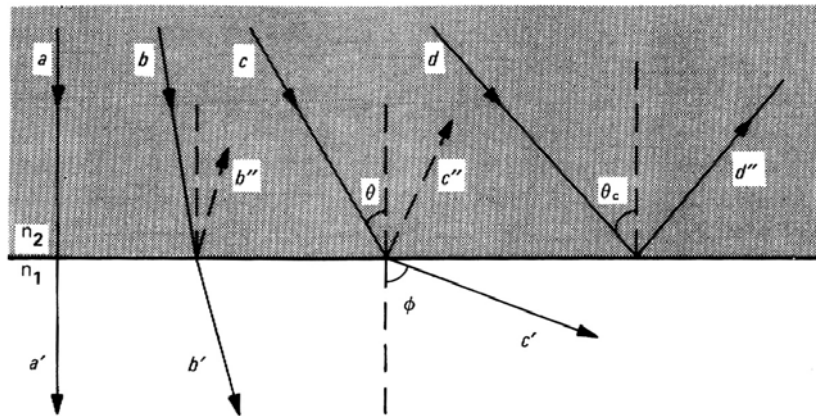


SNIMANJE INFRACRVENIH SPEKTARA



Ćelije za tečne i gasovite uzorke

REFLEKSIONI SPEKTRI



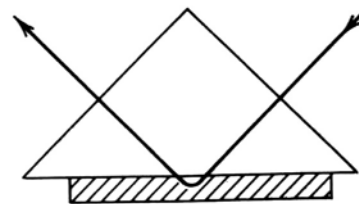
Ponašanje IC zraka koji dolazi iz optički gušće u ređu sredinu

Reflektivnost:

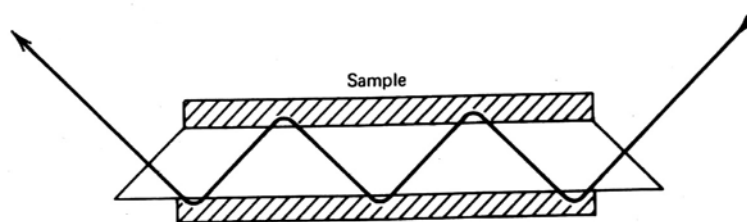
$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

Kritični upadni ugao: $\theta_c = \left(\sin \frac{n_2}{n_1}\right)^{-1}$

SMANJENJE TOTALNE REFLEKSIJE (ATR)



Sample
(a)



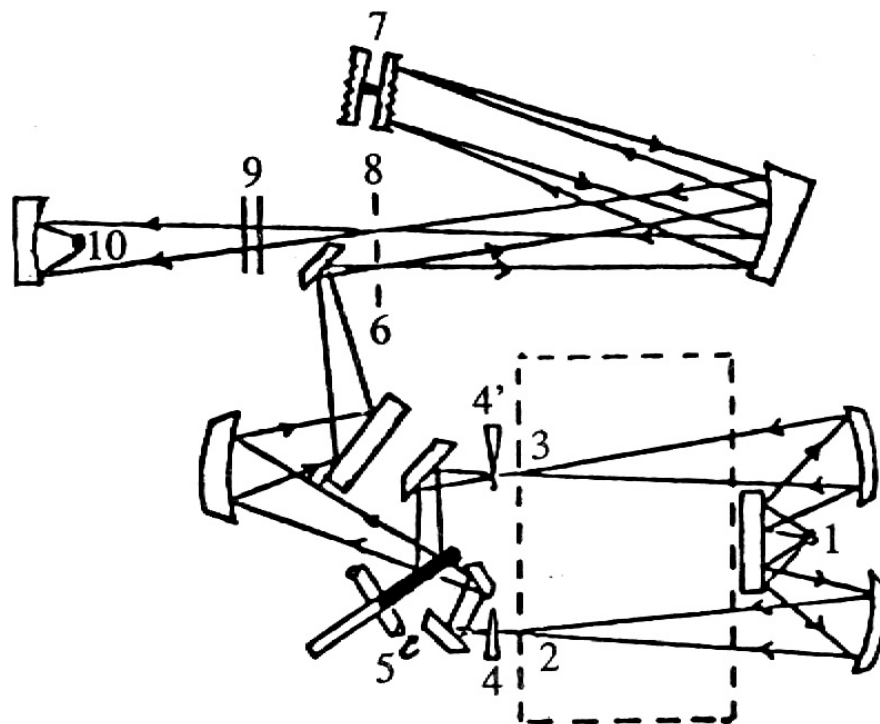
Sample
Sample
(b)

Smanjenje totalne refleksije

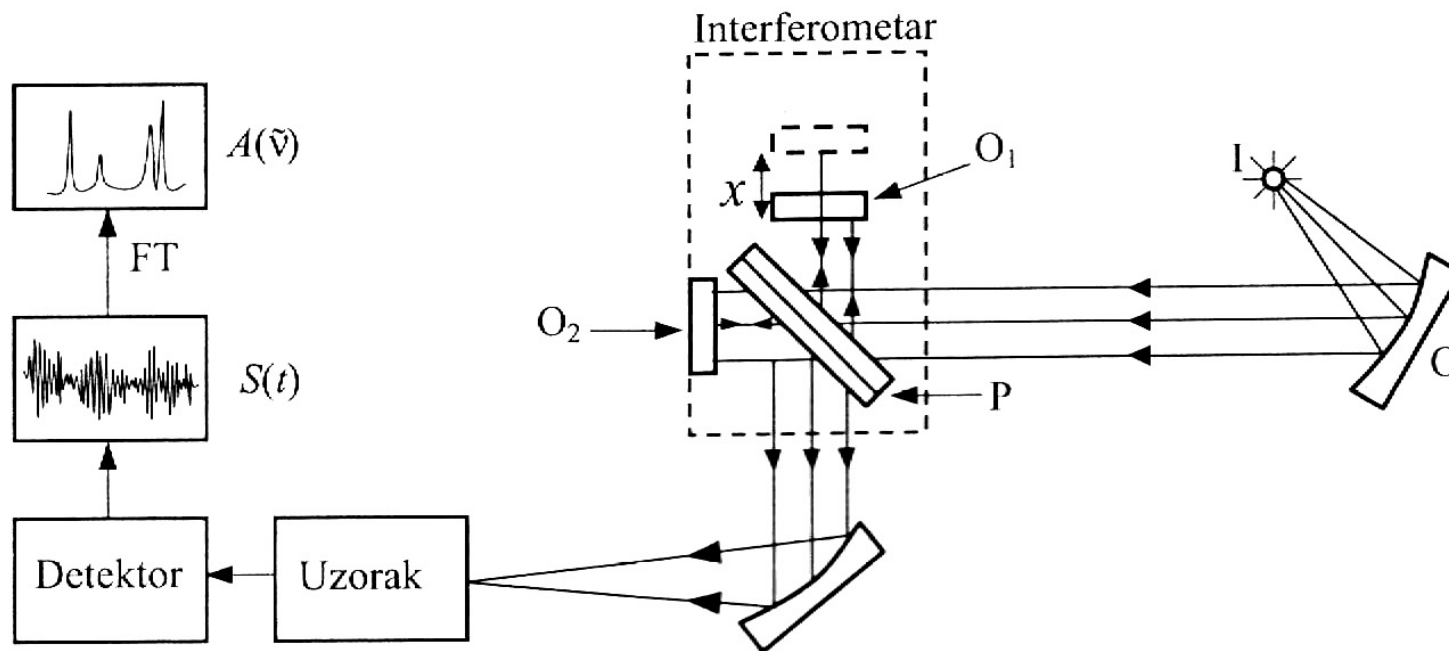


**INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA SA
FURIJEVOM TRANSFORMACIJOM**

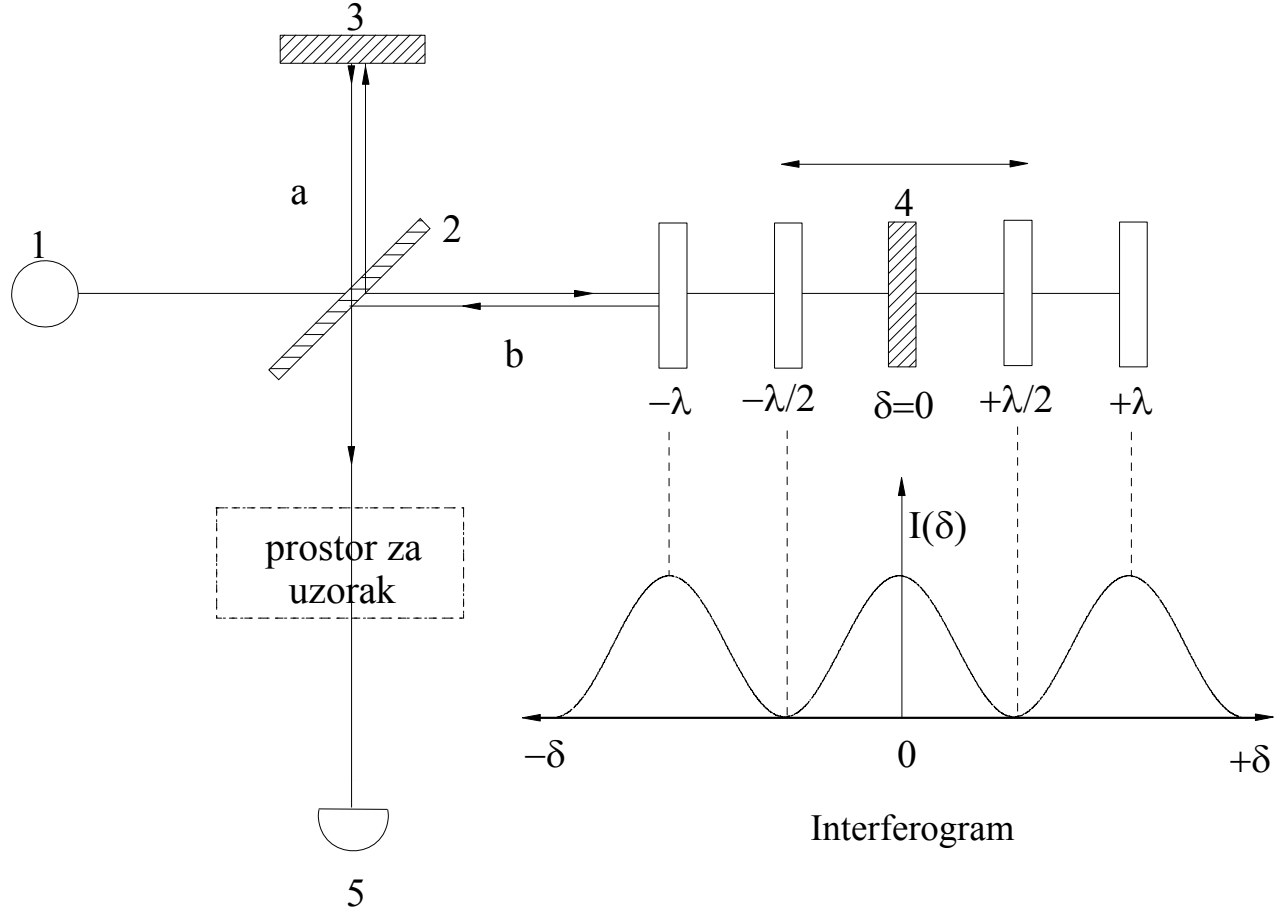
DISPERZIONI DVOZRAČNI INFRACRVENI SPEKTROFOTOMETAR

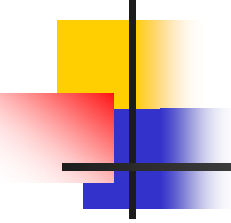


INFRACRVENI SPEKTROMETAR SA FURIJEOVOM TRANSFORMACIJOM



MAJKELSONOV INTERFEROMETAR





$$I(\delta) = B(\nu) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right)$$

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

$I(\delta)$ intenzitet infracrvenog zračenja u detektoru u zavisnosti od δ

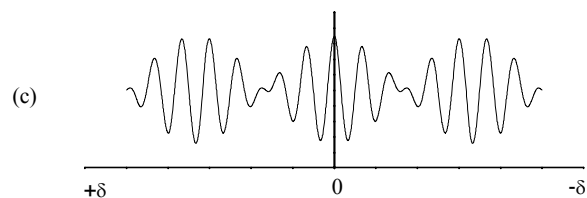
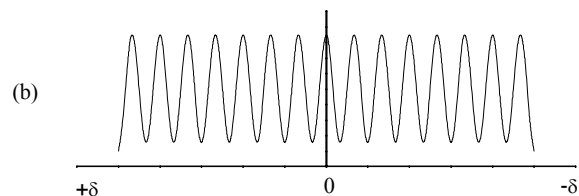
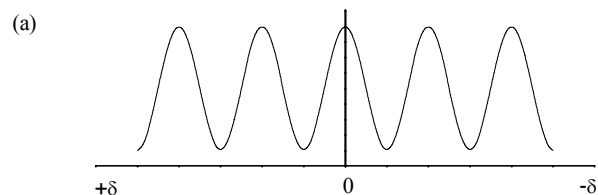
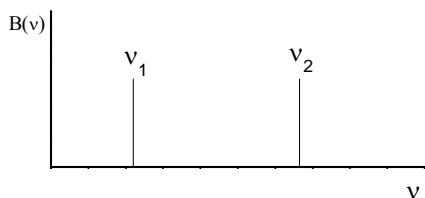
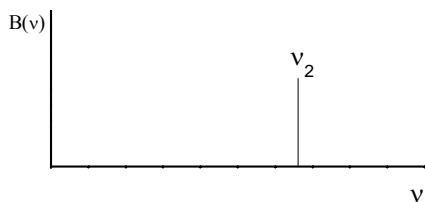
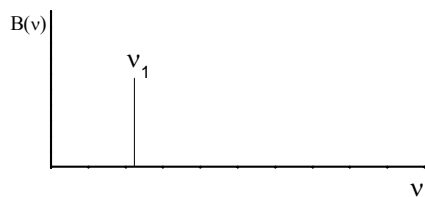
$B(\nu)$ intenzitet emitovanog zračenja u zavisnosti od frekvencije

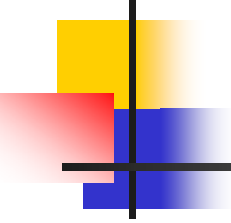


Izvor emituje dve frekvencije infracrvenog zračenja:

$$I(\delta) = B(\nu_1) \cos(2\pi\delta\nu_1) + B(\nu_2) \cos(2\pi\delta\nu_2)$$

Interferogram i spektri za monohromatske izvore (a i b) i za izvor koji emituje dve frekvencije (c).





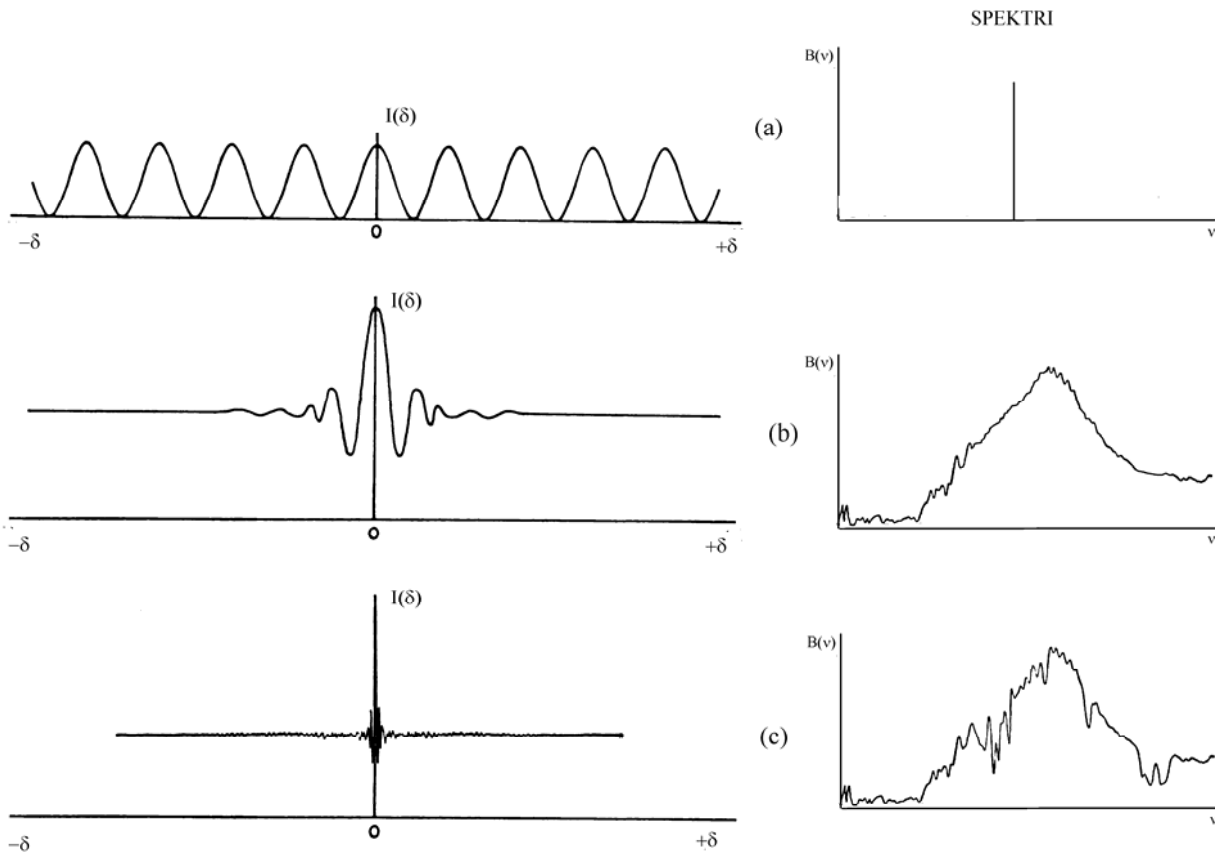
U opštem slučaju za n frekvencija:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) d\nu$$

za polihromatski izvor koji emituje beskonačno mnogo frekvencija:

$$I(\delta) = \sum_{i=1}^n B(\nu_i) \cos(2\pi\delta\nu_i)$$

Interferogrami i spektri za (a) monohromatski izvor, (b) polihromatski izvor i (c) polihromatski izvor u prisustvu apsorbujućeg uzorka (postavljenog ispred detektora).





Ako je Δ maksimalna retardacija , najbolje razlaganje je

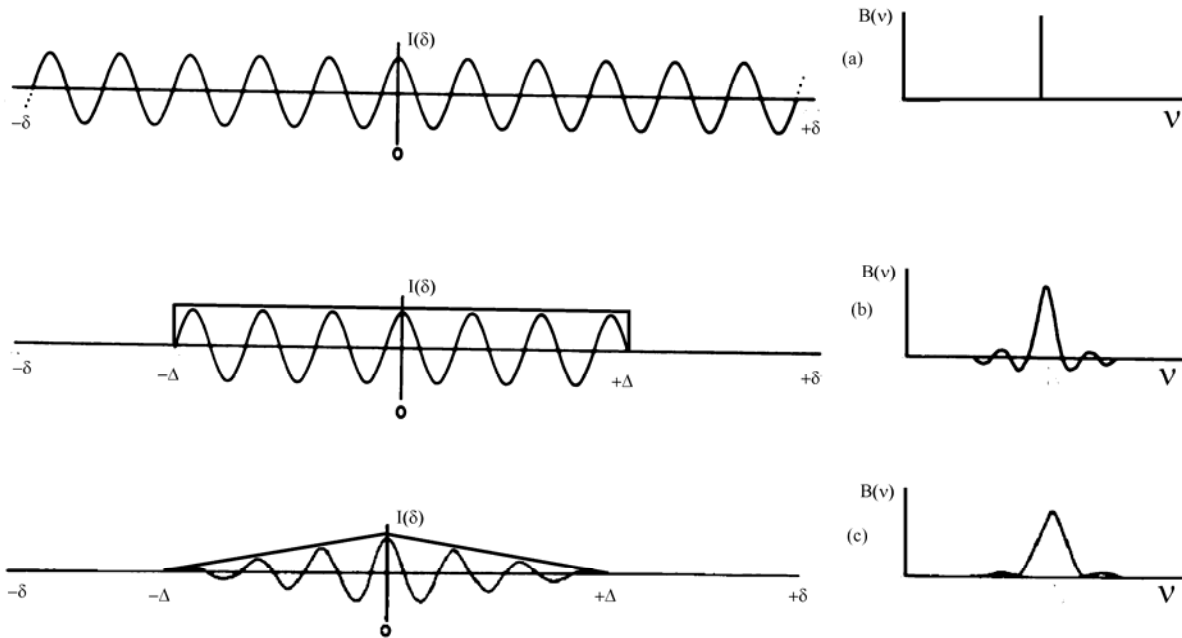
$$\Delta \nu = \frac{1}{\Delta}$$

Furijeova transformacija prevodi interferogram u spektar:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta) d\delta$$



SKRAĆIVANJE INTERFEROGRAMA (u granicama $-\Delta$ do $+\Delta$)



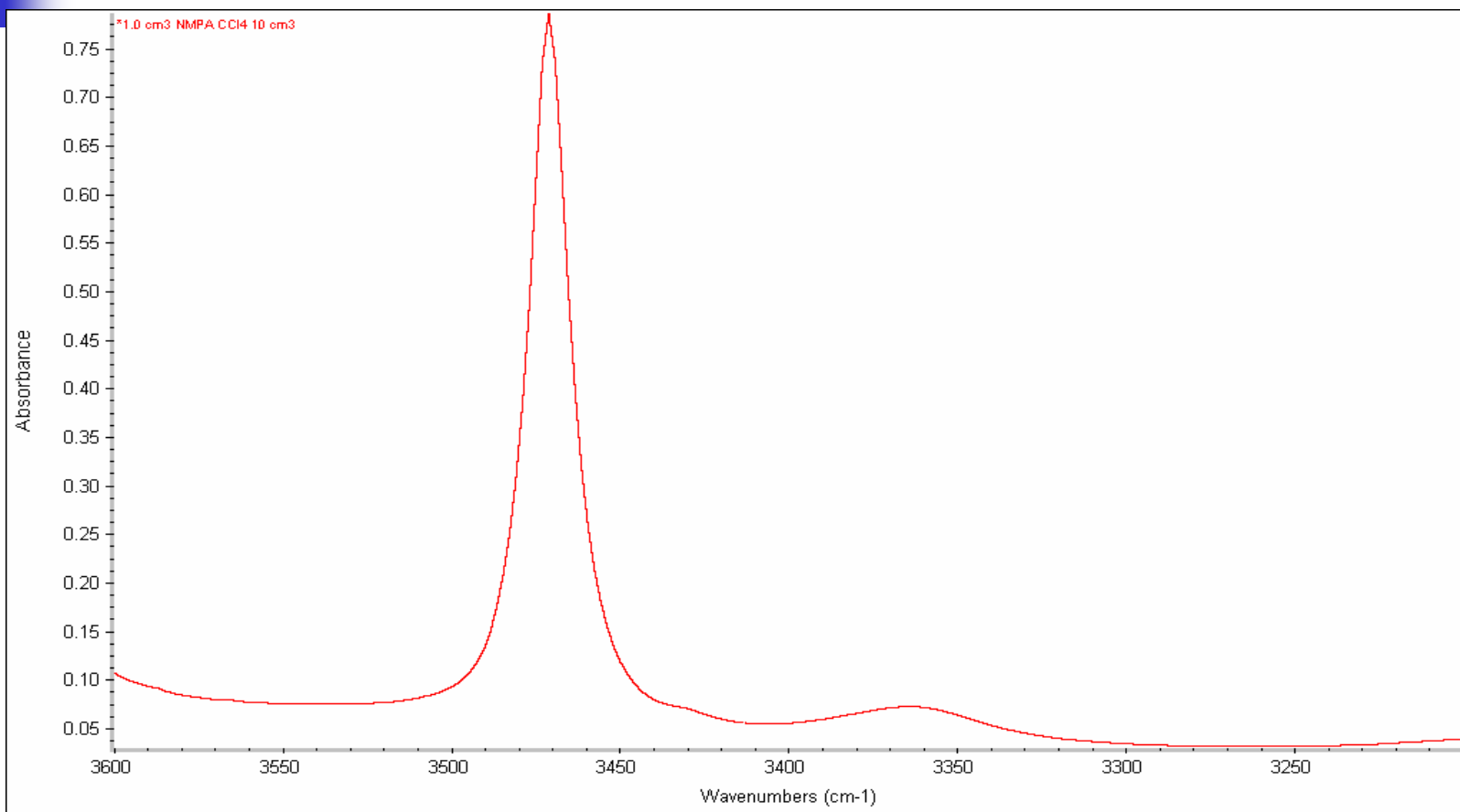


PREDNOSTI FT IR SPEKTROMETRA NAD DISPERZIONIM

- velika brzina snimanja (10 s u odnosu na 10 min)
- velika moć razlaganja $0,05 \text{ cm}^{-1}$ u odnosu na nekoliko cm^{-1}
- velika tačnost frekvencija (laserski određena)
- velika osetljivost detekcije
- veći odnos signal/šum

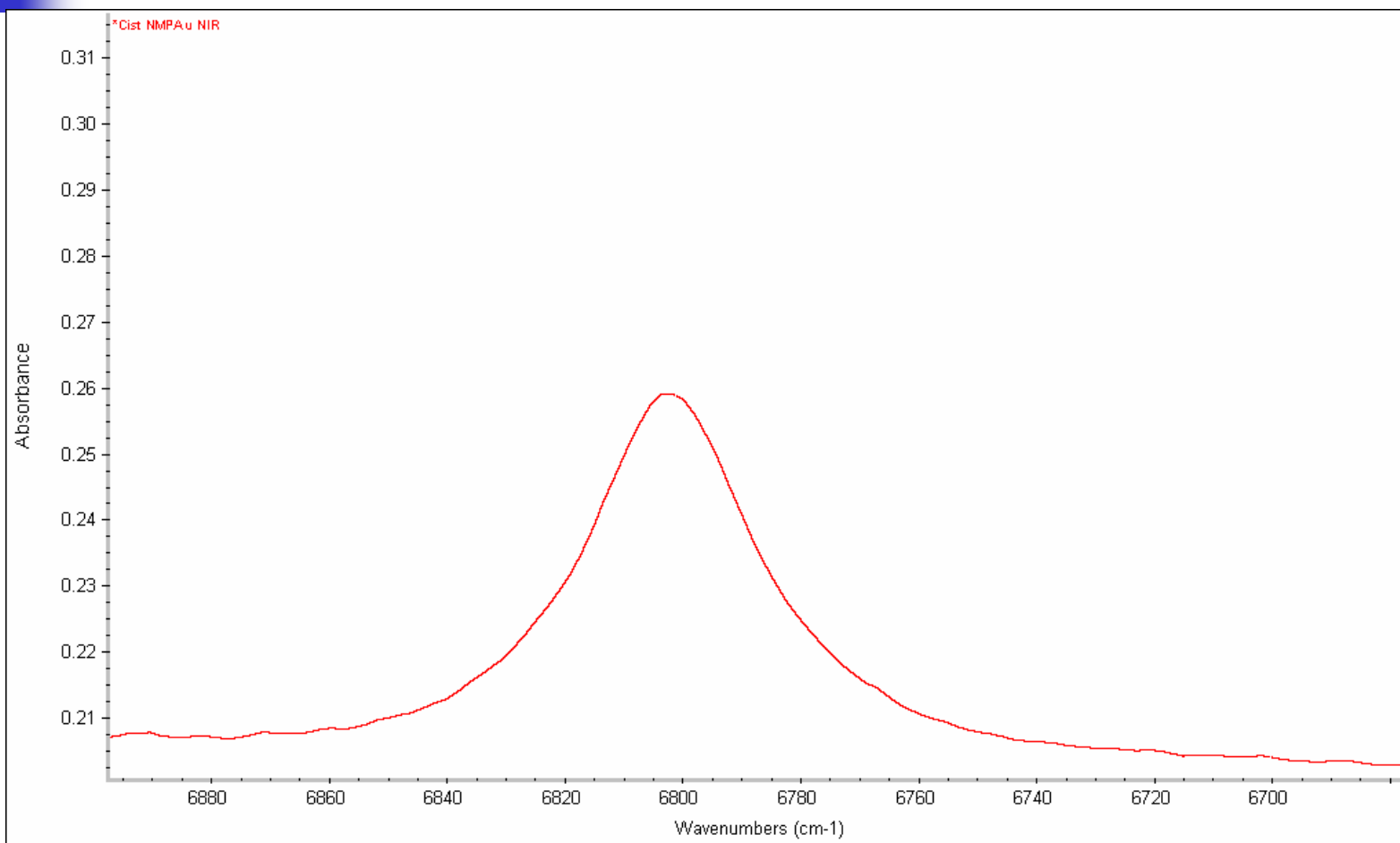
SPEKTROSKOPIJA U BLISKOJ INFRACRVENOJ OBLASTI (NIR)

Traka osnovne N-H valentne oscilacije u infracrvenom području

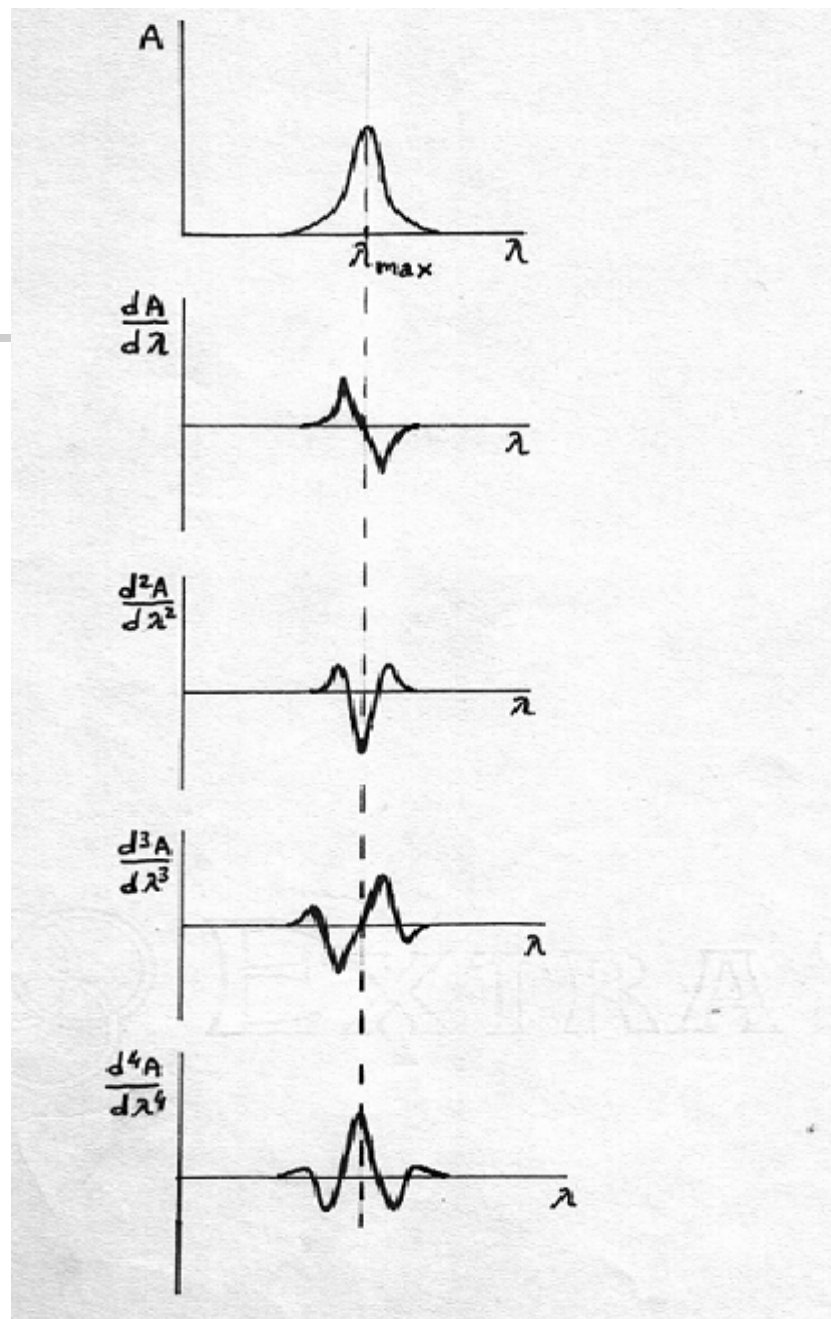


SPEKTROSKOPIJA U BLISKOJ INFRACRVENOJ OBLASTI (NIR)

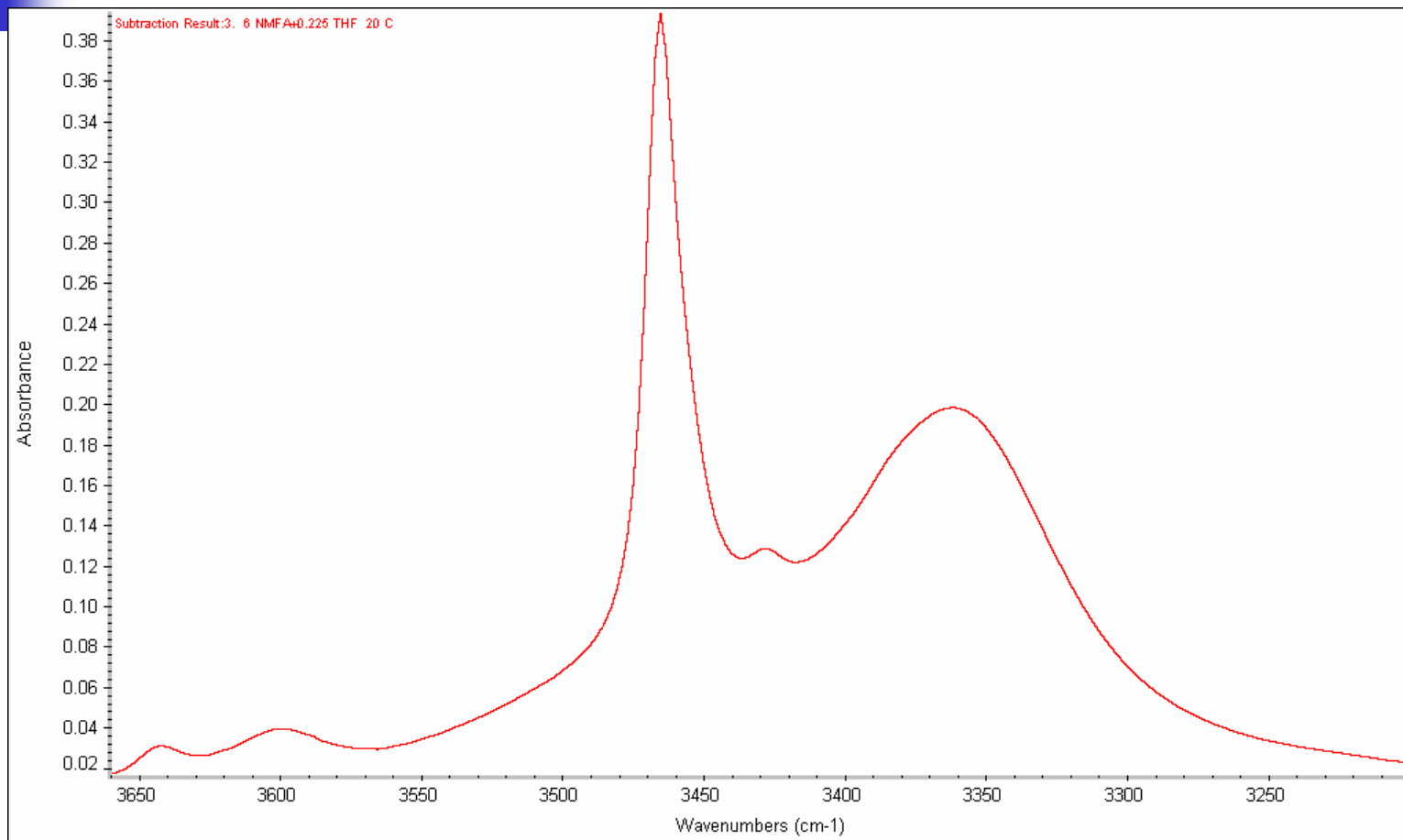
Traka I overtona N-H valentne oscilacije u NIR području



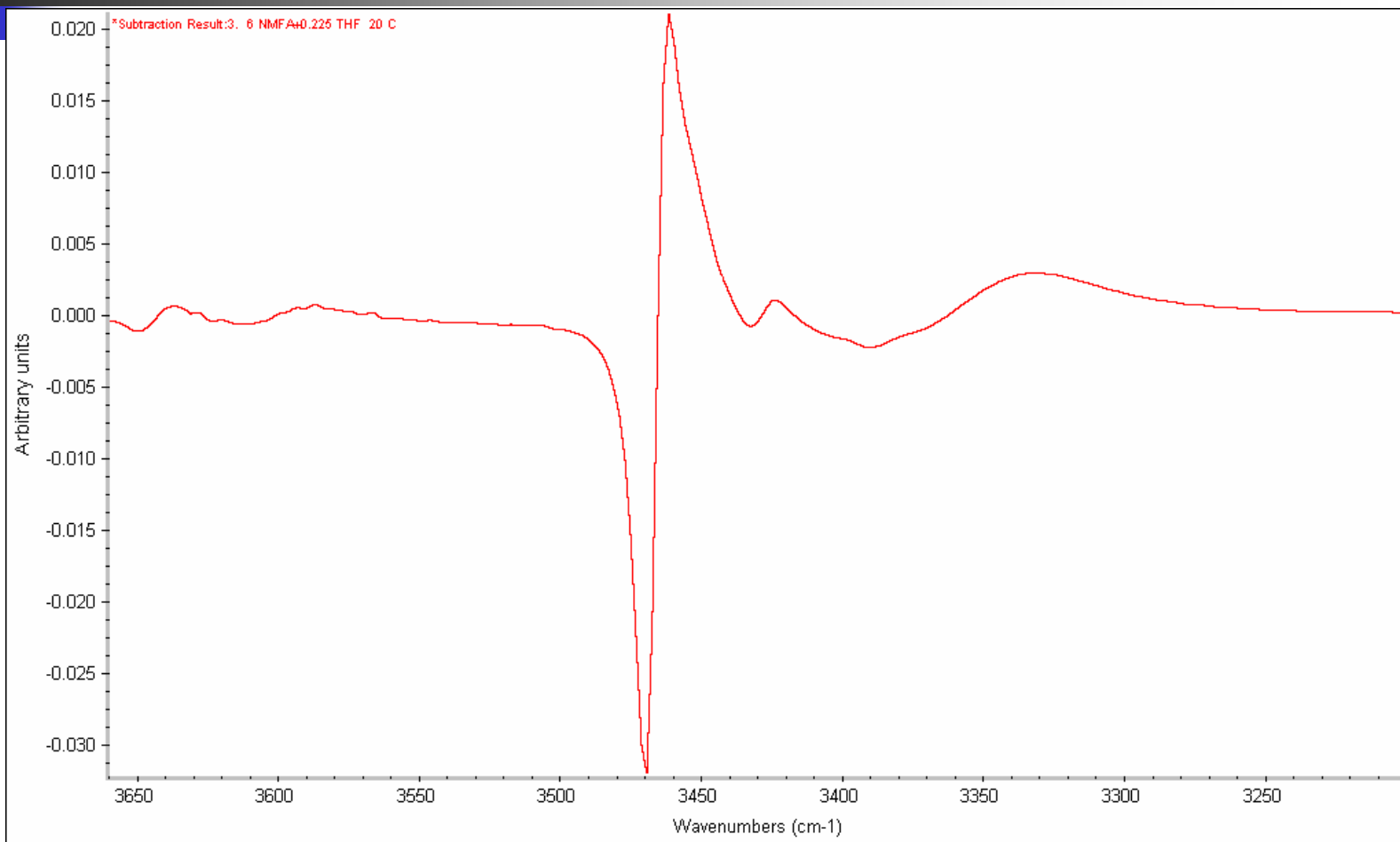
DERIVATIVNI SPEKTRI



DERIVATIVNI SPEKTRI



DERIVATIVNI SPEKTRI



DERIVATIVNI SPEKTRI

