

Infrapunase kiirguse neeldumine

- IR spektroskoopiat kasutatakse üldiselt neeldumisspektroskoopia
- IR spektri tekketingimus:
- Selleks, et molekuli mingi võnkumine saaks ergastada IR kiirguse neeldumise toimel, peab selle võnkumise käigus muutuma molekuli dipoolmoment**
 - Mida suurem on dipoolmomendi muutumine, seda intensiivsem on neeldumine
 - Enamasti: mida polaarsem rühm, seda intensiivsem spektrijoon talle IR spektris vastab
 - Sümmeetrilised kaheaatomilised molekulid (N_2 , O_2 , H_2) ja üheaatomilised molekulid IR kiirgust ei neela

25.03.2019

7

Sideme polaarsus

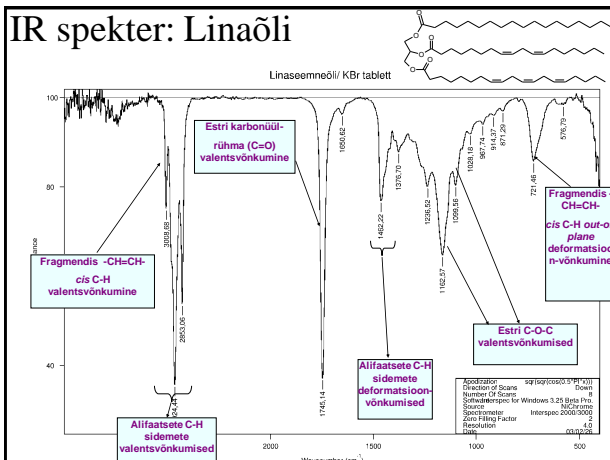
- Sideme polaarsust iseloomustab sideme dipoolmoment
 - Erinevalt molekuli dipoolmomendist pole sideme dipoolmoment range suurus
 - Sõltub pikkusest ja laengute jaotusest
- Mõnede sidemete umbkaused dipoolmomendid (D, Debye, $3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$):

| | |
|-----|-----|
| C-H | 0.4 |
| C-O | 1.9 |
| C=O | 3.0 |
| H-O | 1.5 |

25.03.2019

8

IR spekter: Linaõli



Harmooniline ostsillaator

- Neeldumiste lainearve saab umbkaudselt ennustada:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

Jõukonstant
Ühik: N/m

- Taandatud mass:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Taandatud mass

μ ühik on kg.
Aatommassi ühik:
 $1.66053886 \times 10^{-27}$

25.03.2019

10

Rühmade sagedused

- Massi mõju:

| | |
|------|--------------------------|
| C-H | ca 3000 cm^{-1} |
| C-D | ca 2200 cm^{-1} |
| C-O | ca 1100 cm^{-1} |
| C-Cl | ca 700 cm^{-1} |
- Jõukonstandi mõju:

| | | |
|--------------------------|--------------------------|------|
| | Jõukonstant (N/m) | |
| $\text{C}\equiv\text{O}$ | 2143 cm^{-1} | 1800 |
| $\text{C}=\text{O}$ | ca 1700 cm^{-1} | 1100 |
| $\text{C}-\text{O}$ | ca 1100 cm^{-1} | 500 |

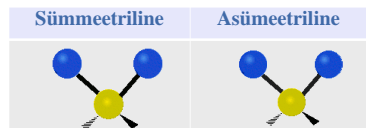
25.03.2019

11

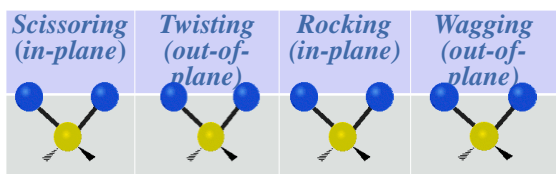
Võnkumiste tüübid

Allikas: Wikipedia

- Valentsvõnkumised** - muutub sideme pikkus



- Deformatsioonvõnkumised** - muutub sidemete vaheline nurk



Erinevate võnkumiste arv molekulis

- N -aatomilise molekuli erinevate võnkumiste arvu saab lihtsustatult leida:
 - mittelineaarne molekul: $3N - 6$
 - lineaarne molekul: $3N - 5$
- Sümmeetrilistes molekulides on osad võnkumised identsed - **kõdunud**

25.03.2019

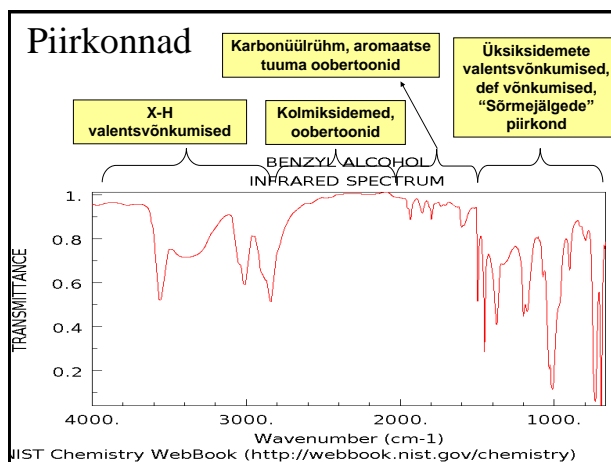
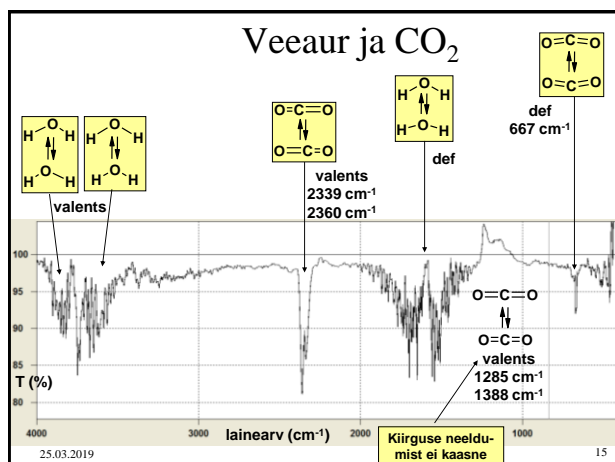
13

Võnkumiste kombineerumine

- Kui erinevad võnkumised hõlmavad sama fragmenti molekulis, siis nad kombineeruvad
- **Kombineerumine on seda ulatuslikum, mida lähemal ja sarnasemate massidega need fragmendid on**
 - Eriti ulatuslikult kombineeruvad erinevate sidemete võnkumised, kui sidemetes figureerib sama aatom
- Range vaatepunkt: iga võnkumise käigus võngub kogu molekul

25.03.2019

14



IR spektrite interpreteerimine

- Erinevalt MS v NMR spektrite interpreteerimisest ei ole IR spektreid reeglina võimalik "lõpuni" interpreteerida
- Põhilised lähenemised:
 - Rühmade karakteristlike neeldumiste kaudu
 - Võrdlusspektrite abil

25.03.2019

17

Infoallikad interpreteerimiseks

- Funktsionaalrühmade karakteristlikud sagedused
 - Paljudes raamatutes
 - Näiteks IR_Spektrite_Interpreteerimine.pdf ÕIS-is.
- Näidisspektrid:
 - <http://webbook.nist.gov/>
 - <http://sdfs.db.aist.go.jp/>
 - <http://www.sigmaaldrich.com/>
 - http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/

25.03.2019

Põhimõtteskeem

- Väga sarnane UV-Vis spektroskoopialega



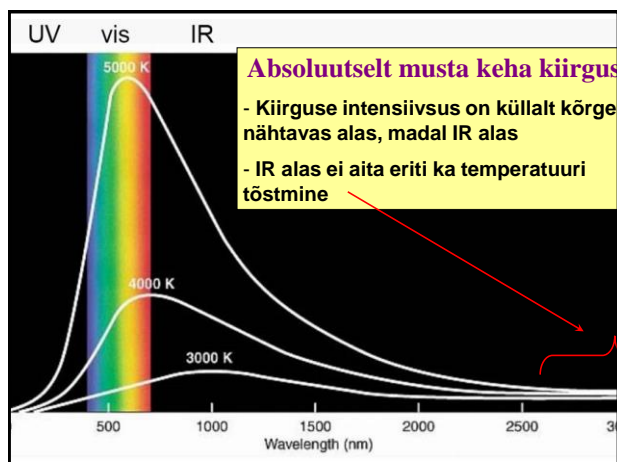
- Mõõdetakse aine poolt neelatud kiirguse intensiivsust
- Erinevad ained neelavad erinevatel lainepikkustel erineval määral
- Saadav info:
 - Neeldumise intensiivsuse järgi saab määrata **aine hulka**
 - Maksimumi kuju järgi **identifitseerida**

25.03.2019

Kiirgusallikad

- Infrapunane kiirgus on soojuskiirgus
- Kiirgusallikad on eeskätt **mitmesugused kuumad kehad**
 - Samuti IR laserid, kuid laserid on siiski küllaltki haruldased
- Võrreldes UV-Vis allikatega kipuvad **IR allikad olema vähem intensiivsed**
- Enamasti on kiirgusenergia profiil lähedane absoluutselt musta keha kiirguseprofiilile
- Koguenergia on võrdeline T^4 –ga
 - Vajalik on allika temperatuuri stabiliseerimine
- Spektraaljaotus järgib üldiselt Planck'i jaotust

25.03.2019



Kuuma keha kiirgusallikad

- Nernst'i varras
 - ZrO_2 - Y_2O_3 - ThO_2 segust pressitud varras
 - Kuumutatakse elektrivooluga
 - Töötemperatuur 1900 °C
 - Kuna materjali takistus temperatuuri tõustes alaneb, siis vajab toitevoolu kontrolli
 - Parem lähi-infrapunase spektroskoopia jaoks
- Globar
 - Ränikarbiidist varras, kuumutatakse elektrivooluga
 - Töötemperatuur 1200-1400 °C
 - Parem kesk-infrapunase jaoks
 - (Vajab jahutamist)

25.03.2019

22

Kuuma keha kiirgusallikad

- Hõõgukuum traat
 - Nikroomtraat
 - Oksüdeerub lõpuks õhu käes ja põleb läbi
 - Tema elu jooksul muutub tema poolt emiteeritav energia ja ka tema kuju
 - Odavam
 - Madal energia
 - Meie praktikumimasinas on ka see

25.03.2019

23

Materjalid

- Erinevalt UV-Vis spektrofotomeetriast ei ole IR spektroskoopias head universaalset kiirgust läbi laskvat materjali
 - Tavalised UV-Vis spektroskoopia materjalid klaas ja kvarts on piiratud kasutusala

25.03.2019

24

| Material | Useful Range cm^{-1} | Refractive Index at 2000 cm^{-1} | General Properties |
|------------------|-------------------------------|--|---|
| NaCl | 40,000-626 | 1.52 | Hygroscopic, water soluble, low cost, most commonly used material. |
| KCl | 40,000-500 | 1.47 | Hygroscopic, water soluble. |
| KBr | 40,000-400 | 1.54 | Hygroscopic, water soluble, slightly higher in cost than NaCl and more hygroscopic. |
| CsBr | 40,000-250 | 1.66 | Hygroscopic, water soluble. |
| CsI | 40,000-200 | 1.74 | Very hygroscopic, water soluble, good for lower wavenumber studies. |
| LiF | 83,333-1425 | 1.33 | Slightly soluble in water, good UV material. |
| CaF ₂ | 77,000-1110 | 1.40 | Insoluble in water, brittle, soluble in acids and NH ₄ Cl. |
| BaF ₂ | 67,000-870 | 1.45 | Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark. |
| AgCl | 10,000-400 | 2.00 | Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark. |
| AgBr | 22,000-333 | 2.30 | Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark. |

Levinuim IR spektroskoopia materjal. Nõuab kuivatit. Nii spektromeetride detailid kui ka proovide aknad

Kallis, hügrokoopne, aga saab minna alla 400 cm^{-1} . Kallimates masinates

25

| | | | |
|--------------|-------------|----------------|---|
| AgCl | 10,000-400 | 2.00 | Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark. |
| AgBr | 22,000-333 | 2.30 | Insoluble in water, corrosive, to metals. Darkens upon exposure to short wavelength visible light. Store in dark. |
| KRS-5 | 16,600-285 | 2.38 | Insoluble in water, highly toxic, soluble in bases, soft, good for ATR work. |
| ZnS | 50,000-760 | 2.22 | Insoluble in water, normal acids and bases, brittle. |
| ZnSe | 20,000-500 | 2.4 | Insoluble in water, normal acids and bases, brittle. |
| Ge | 5000-560 | 4.00 | Brittle, high index of refraction. |
| Si | 83,333-1430 | 3.40 | Insoluble in most acids and bases. |
| UV Quartz | 56,800-3700 | 1.45 Nat(D) | Unaffected by water and most solvents. |
| IR Quartz | 40,000-3000 | 1.45 Nat(D) | Unaffected by water and most solvents. |
| Polyethylene | 625-10 | 1.52 | Low cost material for far IR work. |

Kallis, Kuid hea. Vett ei karda. Koostis: 40% TlBr, 60% TlI

Kallis, Kuid hea. Vett ei karda

Väga hea, kui saab piirduda alaga ülalpool 2500 cm^{-1}

Veel üks hea materjal on teemant, laseb läbi $25000 \dots 100 \text{ cm}^{-1}$, väga kõva, hea ATR jaoks

29.11.2016

26

Lahustid

- Ka lahustite valik IR spektroskoopias on piiratud
- Tavalised lahustid – vesi, alkoholid, atsetoon, alkaanid, aromaatsed süsivesinikud – on **praktiliselt kõlbmatud**
- Enam-vähem sobivad
 - CCl_4 , C_2Cl_4
 - CDCl_3
 - CS_2
 - Mitmesugused freoonid
- Rusikareegel – lahusti molekulis ei tohiks olla sees vesinikuaatomit

25.03.2019

27

Detektorid

- Ideaalse detektori omadused:
 - Kõrge tundlikkus
 - Kõrge signaal-müra suhe
 - Linearsus
 - Lai lainepikkuste ala
 - Kvantsaagis (milline osa kvantidest detekteeritakse) kõrge
 - Pimevool madal
 - Reaktsioon kiire
 - Stabiilsus
 - Madal hind
 - Kasutusmugavus

25.03.2019

28

Detektorid

- **IR kvantide energia on madal**
- Seetõttu on fotoelektriliste detektorite kasutamine raskendatud
 - UV-Vis kiirguse juures on fotoelektrilised põhilised (fotoelektronkordisti, fotodiodid)
- IR detektoreid on põhiliselt 4 tüüpi:
 - Termilised
 - **Püroelektrilised**
 - **Fotojuhtivusel baseeruvad**
 - Pneumaatilised/fotoakustilised

25.03.2019

29

Püroelektrilised detektorid

- Kasutatakse püroelektrilist materjali
- Elektriväljaga polariseerimisel püroelektriline materjal säilitab oma polarisatsiooni
- Asetades sellise materjali kihi kondensaatori plaatide vahele, saame seadme, mis temperatuurimpulsside mõjul annab elektrimpulsse
- Tavalisim: **deutereeritud triglütsiinsulfaat (DTGS)**
- Meie praktikumimasinas on ka see

25.03.2019

30

DTGS

- Püroelektrilisel materjalil on nn Curie temperatuur, temperatuur, mille juures ta kaotab oma polarisatsiooni
 - DTGS 57-62 °C
 - TGS 49 °C
- DTGS omadused:
 - **Kiiretoimeline**
 - Lainearvude vahemik lai: 12 000 – 350 cm⁻¹
 - Tundlikkus üsna kehv
 - Küllalt odav, kasutusel odavamates masinates

25.03.2019

31

Fotojuhtivusdetektorid

- Põhimõte:
 - Pooljuht on kantud mittejuhtivale alusele
 - IR kiirgus lööb mittejuhtivaid valentselektrone juhtivustsooni
 - Seega juhtivus on sõltuvuses pealelangeva kiirguse energiast
 - Konkreetsed detektorid:
 - Pliisulfiid (lähi-infrapunane ala)
 - Elavhõbe-Kaadmium-Telluriid (MCT) (kesk-infrapunane ala)

25.03.2019

32

MCT detektor

- MCT – Elavhõbe-kaadmium-telluriid
- Küllaltki kõrge tundlikkusega
- Kiire reaktsioonijaga
- Vajab jahutamist vedela lämmastikuga (77 K)
- Lainearvude vahemik: 11 000 – 600(400) cm⁻¹
- Kallis
- Kasutusel kallimates masinates ja keerukamates rakendustes (IR mikrospektroskoopia jne)

25.03.2019

33

MCT detektor

- Miks vaja jahutada?
- Toatemperatuuril on juba mõnede osakeste soojusenergia piisav selleks, et toimuks elektronide üleminek:
 - Osakeste keskmine kineetiline energia, 300K:
 $E = 3/2 RT = 3.7 \text{ kJ/mol}$ (Boltzmanni jaotus)
 - IR kvantide energia:
4000 cm⁻¹ 48 kJ/mol
400 cm⁻¹ 4.8 kJ/mol
- Vajab jahutamist vedela lämmastikuga (77 K)
 - Osakeste keskmine kineetiline energia, 77K:
 $E = 3/2 RT = 0.96 \text{ kJ/mol}$

25.03.2019

34

Aparaatide konstruktsioon

- Universaalmasinatel kaks põhilist:
 - Dispersiivne (monokromaatoriga)
 - Klassikaline
 - Praktiliselt sama ehitusega, mis kahekiireline UV-Vis spektrofotomeeter
 - Praeguseks peaaegu ei toodeta
 - **Fourier' teisendusel (FT) põhinev**
 - Praegu täielikult domineeriv
 - Vaatleme vaid seda
- Mittedispersiivsed (ND) IR analüsaatorid
 - Enamasti mitmesugused gaasianalüsaatorid
 - Filtritrel baseeruvad

25.03.2019

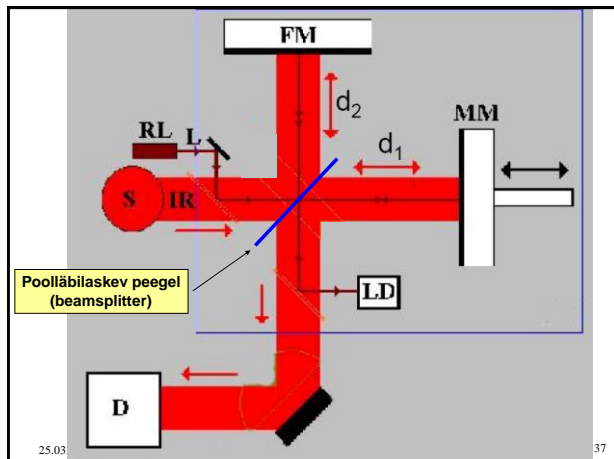
35

FT IR spektromeeter

- Masina südameks on Michelsoni interferomeeter
- Selle asemel, et skaneerida läbi lainepikkusi (nagu UV-Vis spektrofotomeetrias), registreeritakse kiirguse võngete profiil e. signaali intensiivsuse muutumine ajas
- Saadaks nn **time-domain** spekter e interferogramm
- Sellele rakendatakse nn Fourier' teisendus ja saadaks nn **frequency domain** spekter
 - See ongi sisuliselt see normaalne spekter

25.03.2019

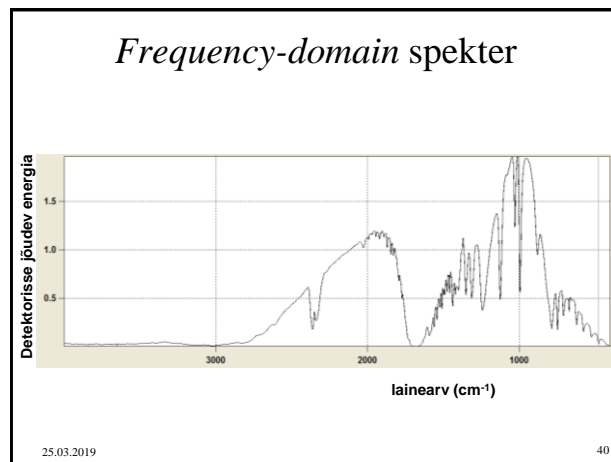
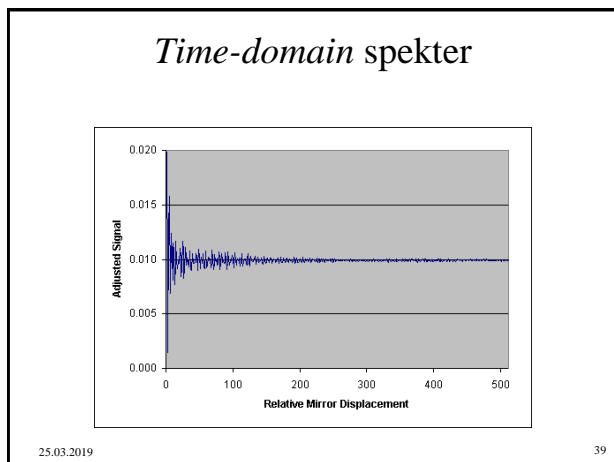
36



Michelsoni interferomeeter

- Konstruktivne interferents:
 $2(d_1 - d_2) = n \cdot \lambda$
- Destruktiivne interferents:
 $2(d_1 - d_2) = (n + 1/2) \cdot \lambda$
- Osutub võimalikuks kirjutada kiirguse käik üles ja saada *time-domain* spekter!

25.03.2019 38



Fourier' teisendus (1)

- Interferogramm on matemaatiliselt kirjeldatav järgmiselt:

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

- Δd on liikuva peegli suhteline nihe nullasendist
- $\bar{\nu}$ on lainearv
- $B(\bar{\nu})$ on spektraalne intensiivsus (väljendatuna mistahes moel) lainearvul $\bar{\nu}$

25.03.2019 41

Fourier' teisendus (2)

- Rakendades interferogrammile Fourier' teisenduse, saame:

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

- Intensiivsuse sõltuvus lainearvust polegi midagi muud kui nn *frequency domain* spekter

25.03.2019 42

FT IR eelised

- Jacquinot' eelis: **Signaal-müra suhte kasv**
 - Kasutatakse ära kogu kiirgus
- IR allikad on nõrgad
- IR detektorid on madala tundlikkusega
- **Seega on väga oluline signaal-müra suhet igal võimalikul moel kasvatada**
 - UV-Vis puhul see ei anna eriti efekti, kuna allikad on intensiivsed ja detektorid tundlikud
 - Lisaks oleks märksa lühema lainepikkuse tõttu mehaanika väga keerukas

25.03.2019

43

FT IR eelised

- Fellgett'i eelis: **Spektri saab registreerida kiiresti**
- Kiire registreerimine võimaldab registreerida palju spektreid ja keskmistada
- Meie masinal kulub ühe spektri jaoks 8 s
 - UV-Vis puhul: dioddrivi

25.03.2019

44

FT IR eelised

- Connes'i eelis: **Lainepikkuste skaala on väga usaldusväärset paigas**
- Eeldus keskmistamiseks ja mitmesugusteks mahalahutamisoperatsioonideks
 - Kasutatakse segude analüüsimisel

25.03.2019

45

FT IR eelised/puudused

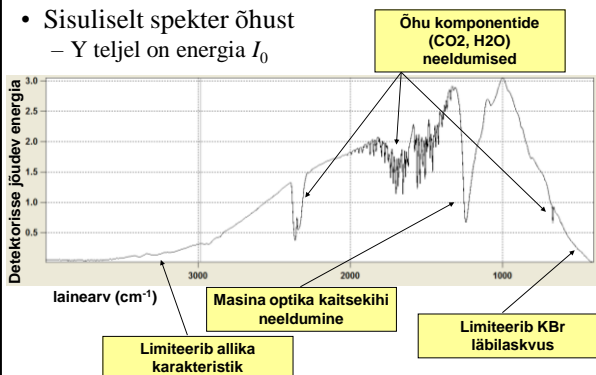
- Veel eeliseid:
 - Praktiliselt puudub hajuskiirguse probleem
 - Lahutusvõime on konstantne üle kogu skaala
 - Spektrites puuduvad katkestused
- Puudused:
 - Kallimad
 - Vaja on kiiretoimelist detektorit
 - Masinad on ühekiirelised
 - Siit tuleneb vajadus allika ja detektori ülima stabiilsuse järele

25.03.2019

46

Ühekiireline taustaspekter

- Sisuliselt spekter õhust
 - Y teljel on energia I_0

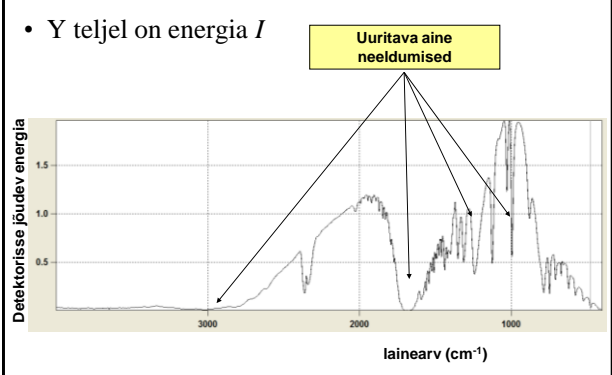


25.03.2019

47

Ühekiireline spekter ainest

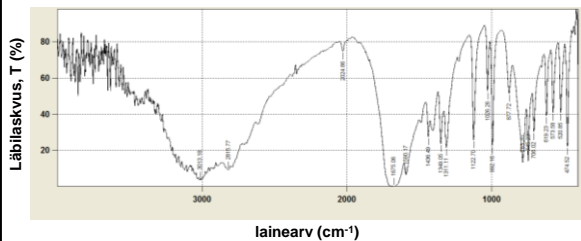
- Y teljel on energia I



25.03.2019

48

Kombineeritult: läbilaskvus



$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

25.03.2019

49

Proovi käsitlemise klassikalised võimalused

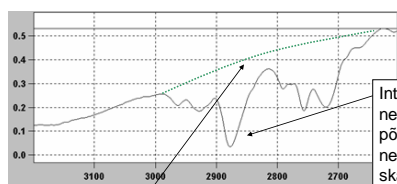
- KBr tablett
 - Kõlbab eeskätt kvalitatiivse analüüsi jaoks
 - Lihtne, odav
- Vedelikukile
 - Sama, aga piiratud vedelikega
- Lahus
 - Kõlbab paremini kvantitatiivseks analüüsiks
 - Lahusti segab
- Gaasiküvett
 - On nii tavalisi kui paljude peegeldustega (võimaldab mitmemeetriseid kihipaksusi)

25.03.2019

50

Lahus, lahusti

- Taustaspekter lahustiga (tetrakloroetüleen, $b = 1$ cm):



Hüpoteetiline ideaalne lahusti

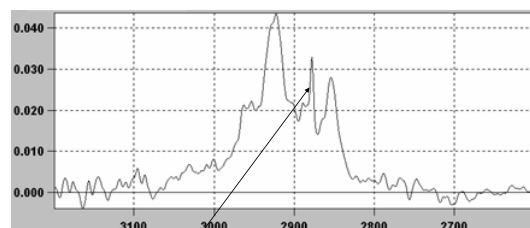
Intensiivne lahusti neeldumine, mis põhjustab neelduvuse skaalas spektritel lainearvude vahemikus 2860-2900 cm^{-1} müra

25.03.2019

51

Lahus, lahusti

- Õlireostus samas lahustis:



Müra, mis on põhjustatud lahusti intensiivsest neeldumisest

25.03.2019

52

Proovi käsitlemise moodsad võimalused

- Peegeldus-spektroskoopia
 - **Attenuated total reflectance**,
 - Nõrgendatud täielik sisepeegeldus, **ATR**
 - See on praegu tablette välja tõrjumis
 - **Diffuse reflectance**
 - Difuusne peegeldus
- IR mikrospektroskoopia
 - Üliväikesed proovid
 - *Imaging*

25.03.2019

53

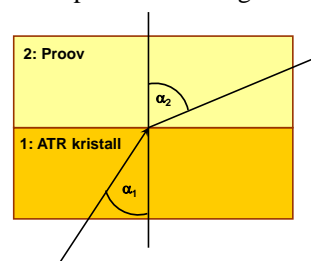
ATR Põhimõte

- Valguse liikumine erineva optilise tihedusega keskkondade vahel

$$n_1 > n_2$$

$$v_1 < v_2$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1}$$



25.03.2019

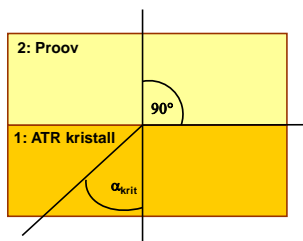
54

ATR Põhimõte

- Sisepeegelduse kriitiline nurk:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{\sin \alpha_{\text{krit}}}$$

$$\sin \alpha_{\text{krit}} = \frac{n_2}{n_1}$$

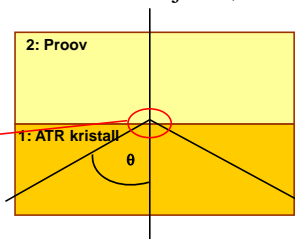


25.03.2019

55

ATR Põhimõte

- Kui $\theta (\alpha_1) > \alpha_{\text{krit}}$, siis toimub **täielik sisepeegeldus**
- α_{krit} sõltub keskkondade murdumisnäitajatest, on seda väiksem, mida:
 - suurem on n_1
 - väiksem on n_2
- Osa kiirgust läbib proovi
- Proovi läbivat kiirguse osa nimetatakse “*evanescent wave*”



25.03.2019

56

ATR proovide käsitlemise meetodina

- Eelised
 - Kiire
 - Pole vaja proovi ette valmistada
 - Spektreid saab peaaegu mistahes tahketest või vedelatest ainetest
- Puudus
 - Spektrijoonete suhtelised intensiivsused on erinevad läbilaskvuse režiimis registreeritud spektritest
 - Aga see on korrigeeritav

25.03.2019

57

IR spektroskoopia rakendused

- Struktuuranalüüs
- Keemiline analüüs
 - Gaasid
 - Toiduained
- Materjaliuuringud
 - Polümeerid
 - Pindkiled
 - kunstiohjektid

25.03.2019

58