

TFYA78 Molekylfysik
Föreläsning 11-Bilder

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

Spektroskopi

Metoder för att studera **struktur** och **dynamik** hos materien, med hjälp av dess växelverkan med strålning.

Elektromagnetisk strålning:

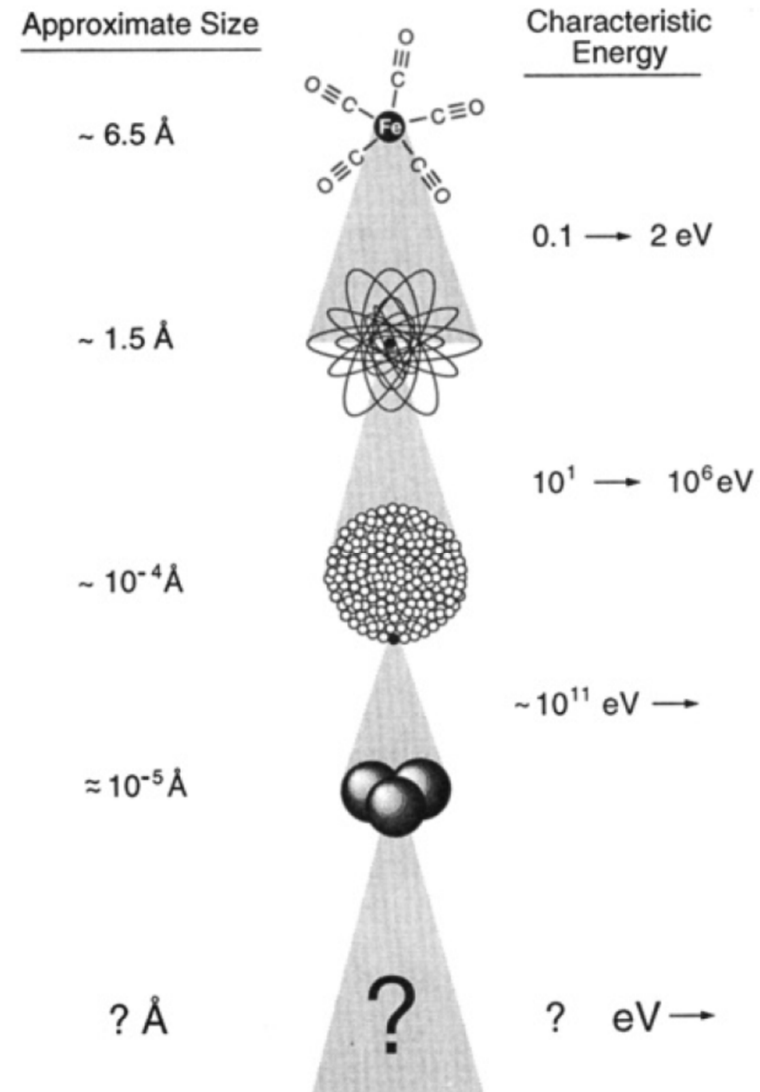
Mikrovågor, IR, UV-VIS, röntgen,...

Partikelstrålning:

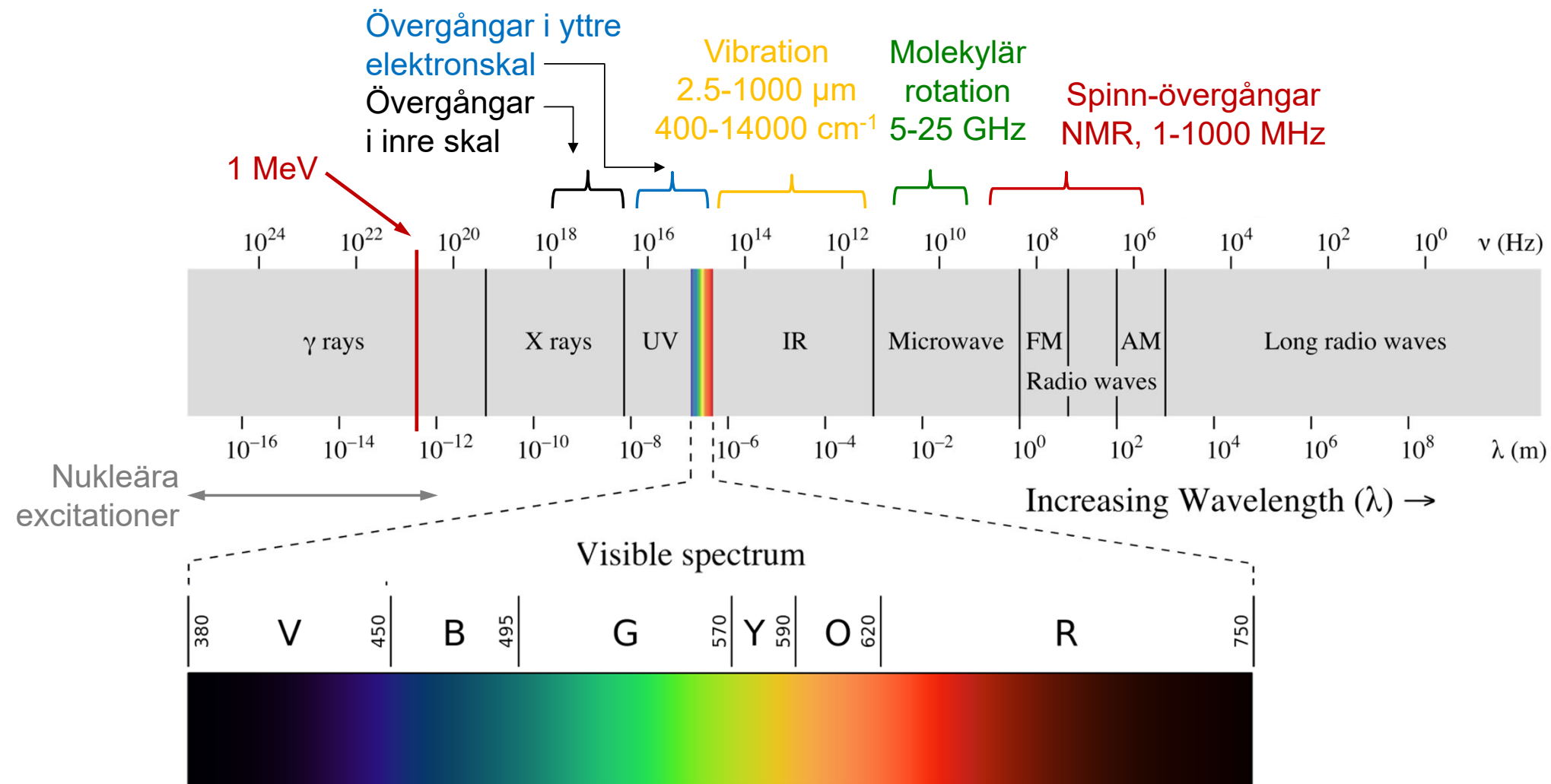
Elektroner, neutroner, joner,...

Med större energi hos strålningen, kan man studera finare detaljer i strukturen (d.v.s. mindre partiklar).

Large Hadron Collider: 13 TeV 2015



Atomära och molekylära excitationer



(Scale image by Philip Ronan, Gringer, Wikimedia Commons)

Nukleära excitationer

Energinivåer i $^{232}\text{Thorium}$

Rotation

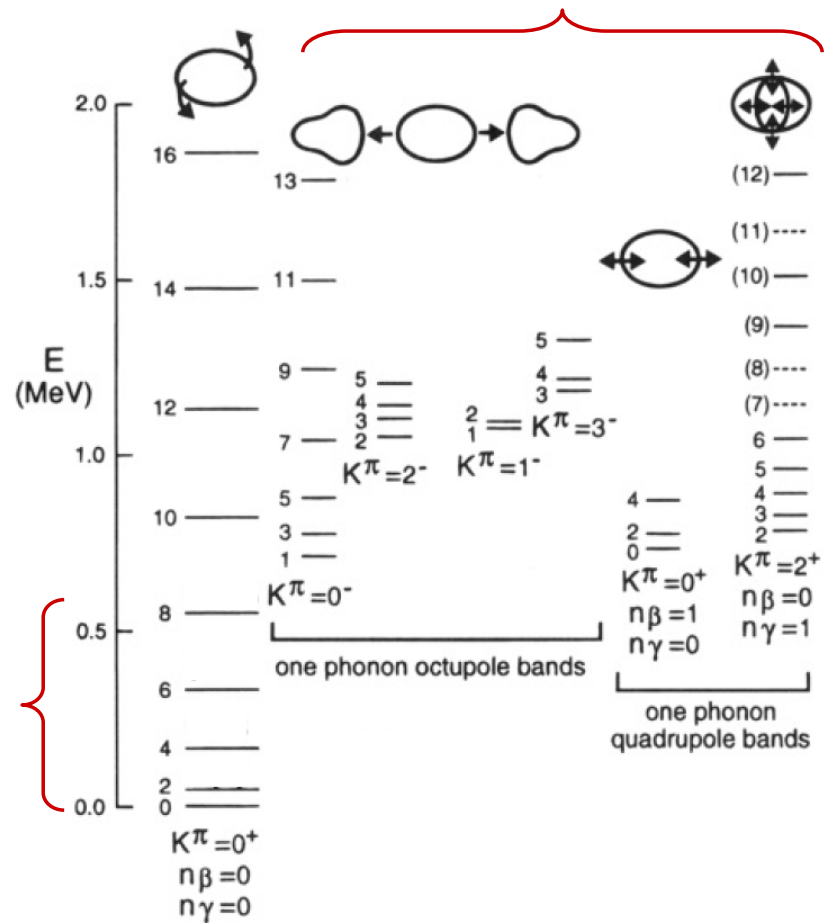
Vibrationer (deformation)

[illegible]

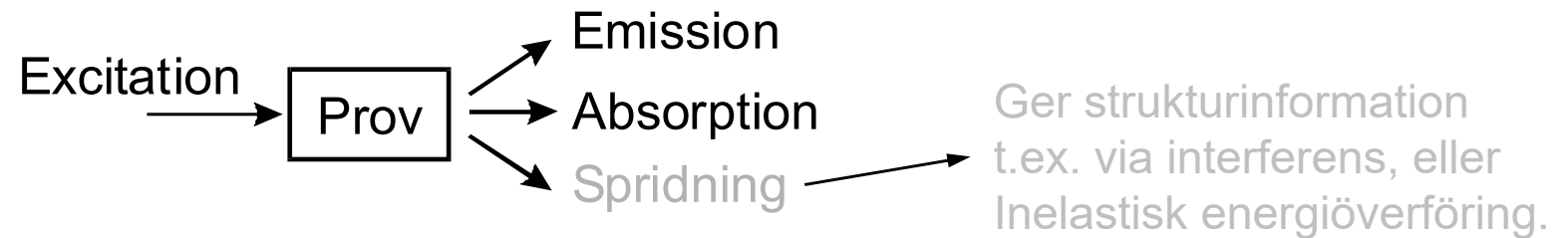
lanthanum 57	cerium 58	praseodymium 59	neodymium 60	promethium 61	europium 62	gadolinium 63	terbium 64	erbium 65	thulium 66	ytterbium 67	lutetium 68	hafnium 69	tantalum 70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
138.905	140.908	140.908	144.24		150.36	157.25	158.925	168.930	173.054	174.967	187.316	188.906	172.043
actinium 89	thorium 90	protactinium 91	uranium 92	neptunium 93	plutonium 94	americium 95	curium 96	berkelium 97	californium 98	einsteinium 99	fermium 100	mendelevium 101	nobelium 102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
227	232.0377	231.03688	238.02891	237.04687	244	243	247	247	251	252	257	289	289

$$E = \frac{\hbar^2}{2J} I(I+1)$$

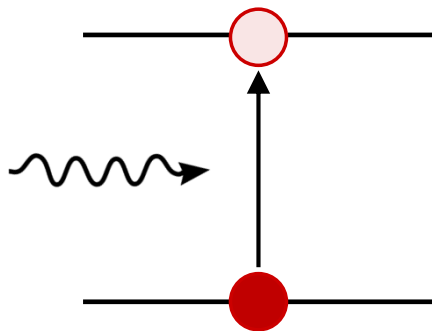
I	E	$E/6\hbar^2/2J$
0	0	—
2	$6\hbar^2/2J$	1
4	20	3.33
6	42	7.00
8	72	12.00



Växelverkan i en spektrometer



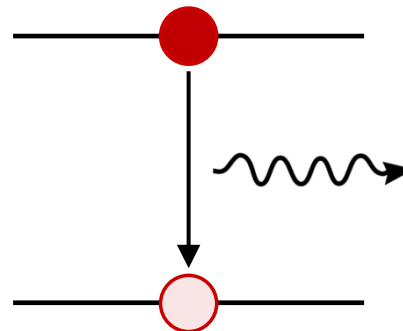
Stimulerad absorption



Absorptionslinjer



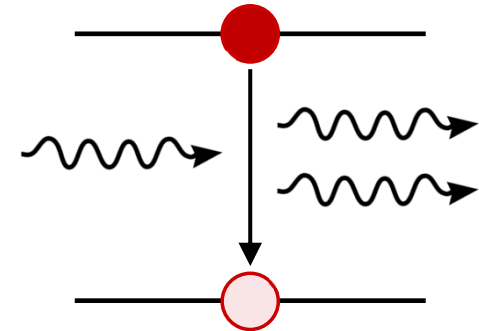
Spontan emission



Emissionslinjer



Stimulerad emission



Lambert-Beers lag

Transmittansen hos ett prov ges av

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

Lambert-Beers lag:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l}$$

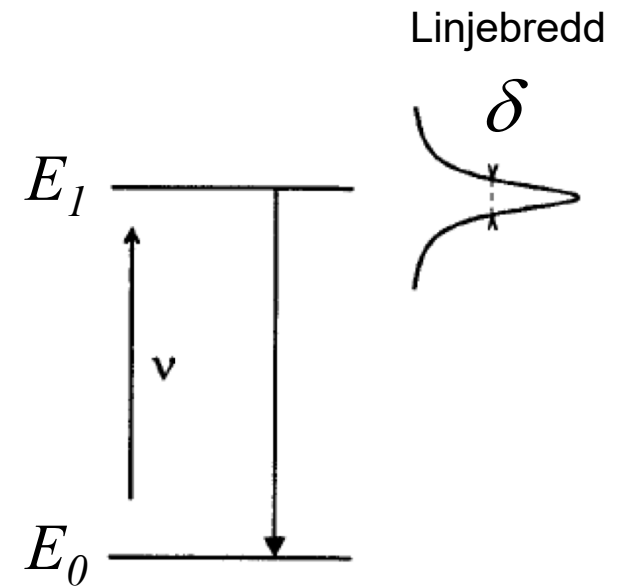
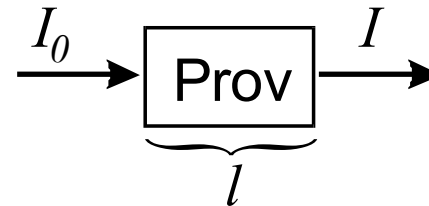
där ε är den molära absorptionskoefficienten (eller extinktionskoefficienten), och c koncentrationen.

Absorbansen är

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \varepsilon c l$$

Vid absorption över flera våglängder, behöver man i allmänhet integrera för att få fram absorbansen:

$$A = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$



Linjebreddning i spektra

Dopplerbreddning (inhomogen)

- Orsakas av molekylrörelser, och variationer i hastighet relativt en observatör.

$$\Delta \nu = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$$

Livstidsbreddning, “naturlig breddning” (homogen)

- Osäkerhet i $\Delta E \Delta t$ (Heisenbergs osäkerhetsrelation).

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \quad \Delta \tilde{\nu} \approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Kollisionsbreddning/Tryckbreddning (homogen)

- Kollisioner med andra partiklar förkortar livstiden hos exciterade tillstånd, och ökar osäkerheten i den emitterade energin.

Annan inhomogen breddning

- Breddning orsakad av variationer i lokal omgivning (t.ex. vätebindning), “*proximity broadening*”.

*Homogen breddning:
alla partiklar i systemet
påverkas lika.*

Vad står Δt för i osäkerhetsrelationen $\Delta E \Delta t$?

Tid är ingen observabel, och har inte heller någon operator, så relationen

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

kan inte ha samma tolkning som osäkerhetsrelationer för icke-kommuterande operatorer, så hur ska den tolkas? T.ex. ...

- Osäkerheten i energi (ΔE) för ett tillstånd och livstiden (Δt) hos tillståndet
- Ett energiutbyte (ΔE) och tiden (Δt) som krävs för att genomföra det
- En mätning av en energi och tiden (Δt) det tar att nå en given noggrannhet (ΔE)

(Med energin omräknad till frekvens kan relationen betraktas som en Fourier-relation som beskriver hur linjebredder förhåller sig till tiden för en tidsberoende signal att klinga av.)

Linjeformer

Lorentz

(homogen breddning)

$$L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{\delta^2 + (\nu - \nu_0)^2}$$

Gauss

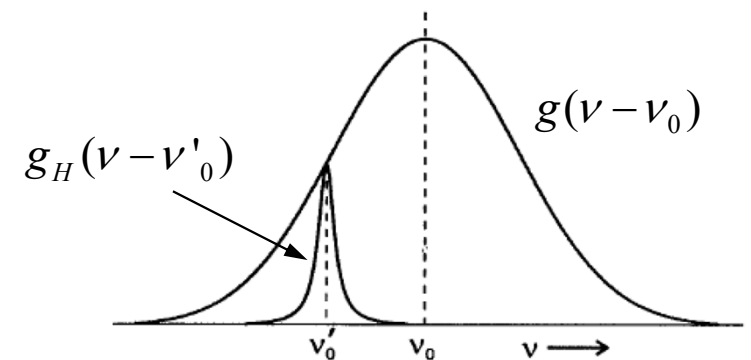
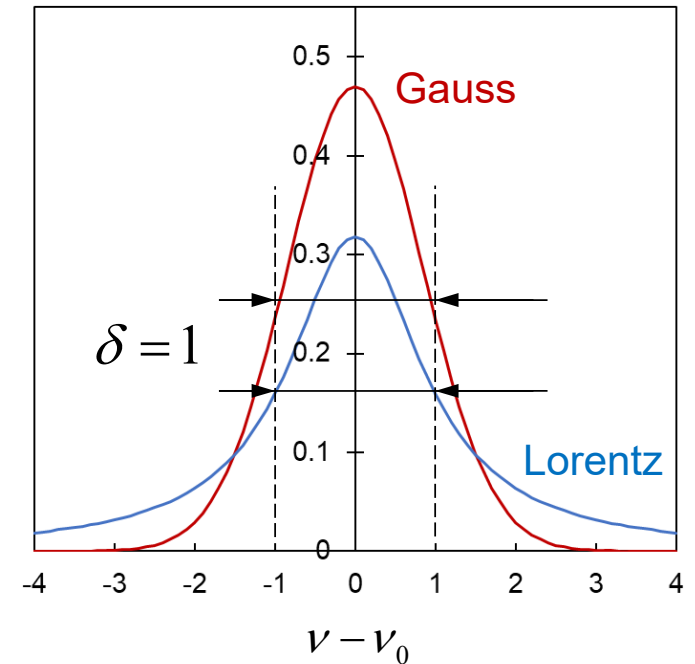
(inhomogen breddning)

$$G(\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi \delta}} e^{-\left(\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\delta^2} \ln 2\right)}$$

Voigt: Faltning av Lorentz-funktion över en Gauss-funktion (när både homogen och inhomogen breddning bidrar till linjeformen).

$$g(\nu - \nu_0) = \int g_I(\nu'_0 - \nu_0) g_H(\nu - \nu'_0) d\nu'_0$$

Normerade fördelningar



Urvalsregler

Urvalsreglerna anger vilka övergångar som är möjliga i ett system.

Allmänna urvalsregler: Anger de egenskaper en molekyl måste ha för att övergången ska vara möjlig.

Särskilda urvalsregler: Specificerar de möjliga ändringarna i kvanttal för övergångarna.

Sannolikheten för en övergång bestäms av *övergångsdipolmomentet*:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$$

$\hat{\mu}$ = Dipolmomentoperatorn

ψ_f = Sluttillståndet

ψ_i = Initialtillståndet

Intensiteten i övergången (och därmed också sannolikheten) ges av $I \propto \mu_{fi}^2$

Övergångsdipolmoment

Sannolikheten för en övergång mellan två tillstånd är proportionell mot kvadraten på övergångsdipolmomentet, μ_{fi}^2 :

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau, \quad \hat{\mu} = -e \sum_i \bar{r}_i + \sum_n Z_n e \bar{R}_n \quad (1)$$

där f anger sluttillståndet, i initialtillståndet, och $\hat{\mu}$ är den elektriska dipolmomentoperatören.

Låt en diatomär molekyl vara orienterad med bindningsaxeln i z -riktningen; för ett infallande elektriskt fält används då fältets projektion på z -riktningen $\hat{\mu} \rightarrow \hat{\mu}_z$. Dipolmomentet μ_z för en molekyl varierar vid vibration, och en Taylorutveckling kring jämviktsläget z_0 ger

$$\hat{\mu}_z(t) = \mu_{z_0} + z(t) \left(\frac{d\mu_z}{dz} \right)_{z_0} + \dots \quad (2)$$

Betrakta nu övergångar $\nu : 0 \rightarrow m$, sätt in (2) i (1):

$$\mu_{m0} = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \mu_{z0} \psi_0 dz}_{=0, \psi_i \text{ ortogonala}} + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* z(t) \underbrace{\left(\frac{d\mu_z}{dz} \right)_{z_0}}_{\neq 0} \psi_0 dz$$

Den första integralen är noll, då μ_{z0} är en konstant och ψ_i är ortogonala. $d\mu_z/dz \neq 0$ för IR-aktiva vibrationer, så med $\psi_\nu = N_\nu H_\nu e^{-z^2/2\alpha^2}$ återstår

$$\mu_{m0} = N_m N_0 \left(\frac{d\mu_z}{dz} \right)_{z_0} \int_{-\infty}^{\infty} H_m z(t) H_0 e^{-z^2/\alpha^2} dz \quad (3)$$

Integration från $-\infty$ till ∞ är noll om integranden är en udda funktion. e^{-z^2/α^2} är en jämn funktion, men Hermitepolynomet H_m är udda om m är udda, så H_0 är jämn, men $H_m z(t)$ är udda om m är *jämn*. Slutsatsen blir att integranden är en jämn funktion (och integralen $\neq 0$) endast för udda m .

Betrakta nu de möjliga övergångarna

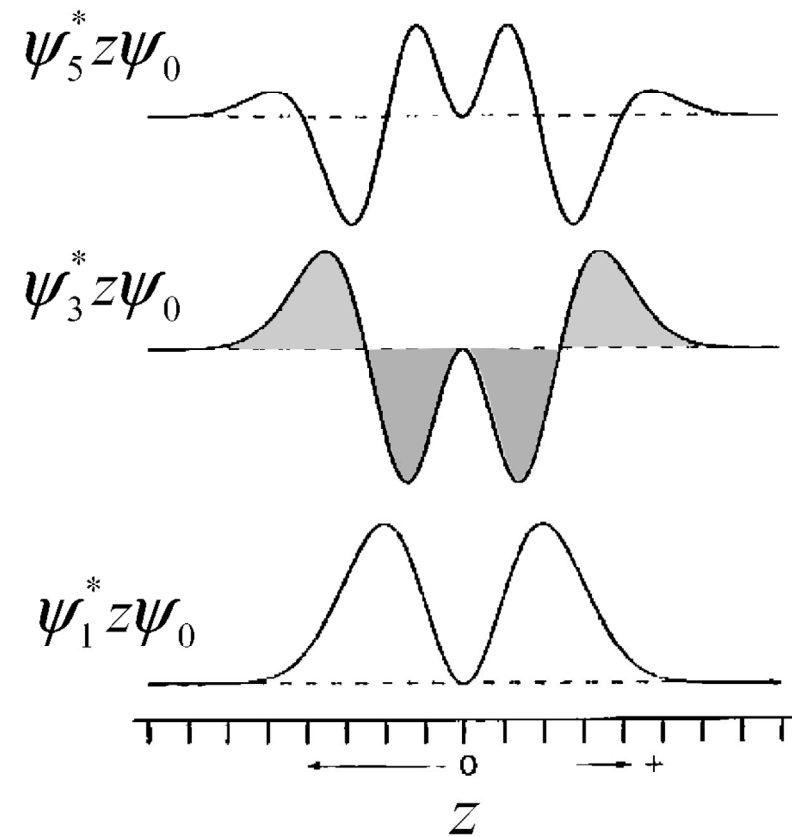
$$\psi_0 \rightarrow \psi_1$$

$$\psi_0 \rightarrow \psi_3$$

$$\psi_0 \rightarrow \psi_5 \text{ etc.}$$

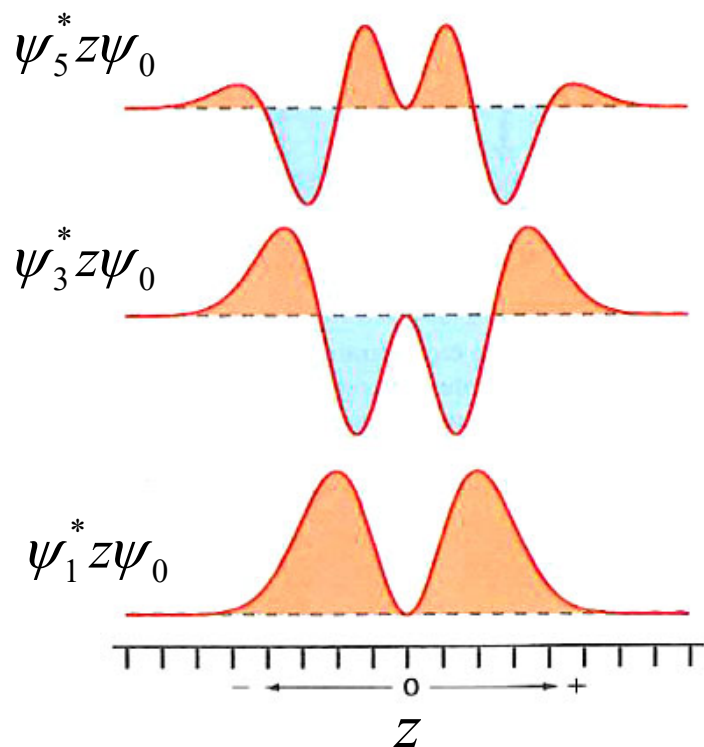
Integranden i (3) för dessa övergångar ser ut som i figuren till höger, och det visar sig att endast övergången $0 \rightarrow 1$ ger $\mu_{fi} \neq 0$. För alla andra övergångar tar areorna över och under z -axeln exakt ut varandra, så att integration över hela intervallet blir noll.

Den enda möjliga övergången från $\nu = 0$ är alltså $\nu : 0 \rightarrow 1$, alla andra är förbjudna.



Eftersom ψ_i är reella följer också det omvända direkt, den enda möjliga övergången till $\nu = 0$ är $\nu : 1 \rightarrow 0$.

Urvalsregler för vibrationsövergångar



För dessa kurvor (och alla andra med $f > 5$) är areorna över och under kurvan exakt lika, så att integration över hela axeln ger noll!

För en anharmonisk potential blir areorna inte exakt lika, så att urvalsregeln $\Delta v = \pm 1$ gäller svagare ju mer anharmonisk potentialen är!

Ekvipartitionsprincipen

Varje frihetsgrad har i medeltal den termiska energin $k_B T/2$.

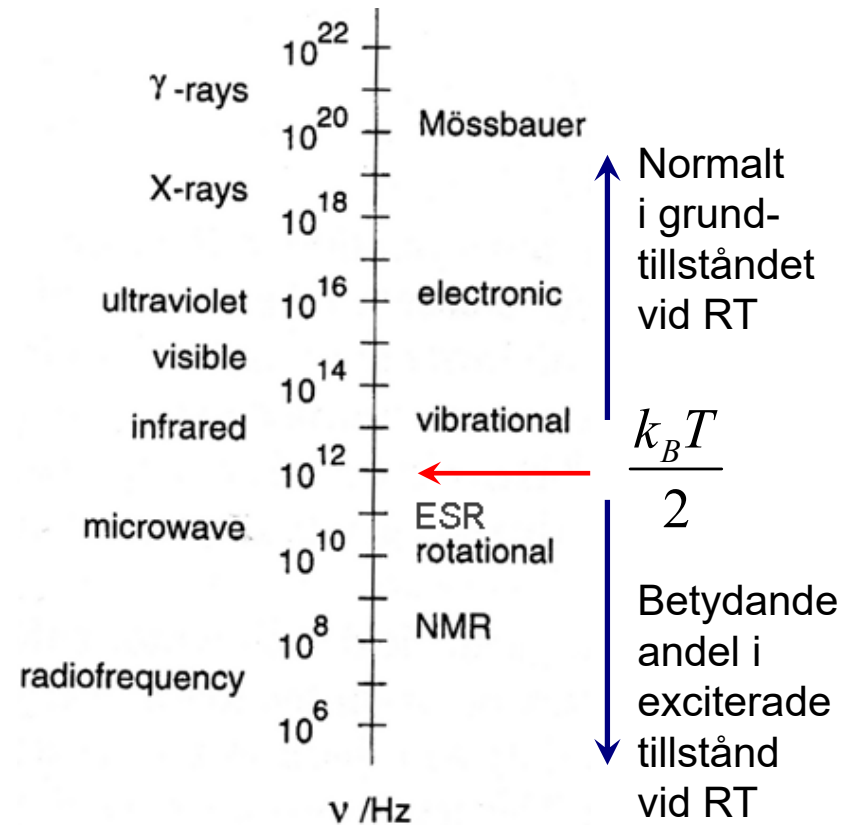
Frihetsgrad $\approx$ rörelsesätt, t.ex. vibration, rotation, translation...

$$\left. \begin{array}{l} E = k_B T \\ E = h\nu \end{array} \right\} \Rightarrow \nu = \frac{k_B T}{h} =$$

$$= \{T = 300\text{K}\} \approx 10^{12} \text{ Hz}$$

$$kT = 4,1 \times 10^{-21} \text{ J} = 2,5 \text{ kJ/mol} = 26 \text{ meV} = 210 \text{ cm}^{-1}$$

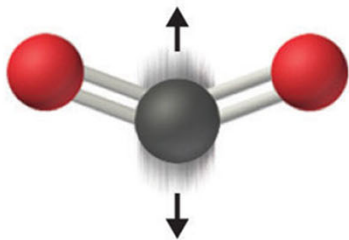
När skillnaden mellan energinivåer $\ll k_B T$ ger klassisk mekanik och kvantmekanik samma resultat (kontinuerligt spektrum!).



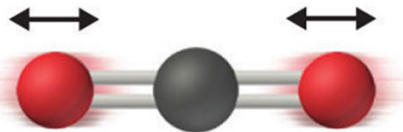
Formellt: Varje oberoende term i Hamiltonianen som är kvadratisk i x eller p bidrar med i medeltal $k_B T/2$ till den totala energin. Ex. vibration $V(x) = kx^2/2$, translation $E_k = p_x^2/2m$ (per riktning!)

Ex: CO₂

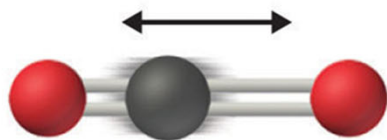
Vibration



Böjning (degenererad)



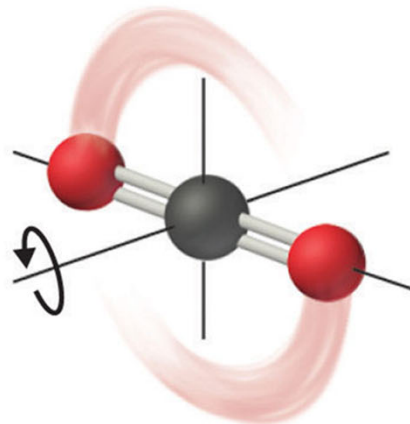
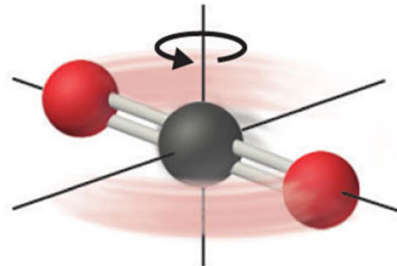
Symmetrisk sträckning



Asymmetrisk sträckning

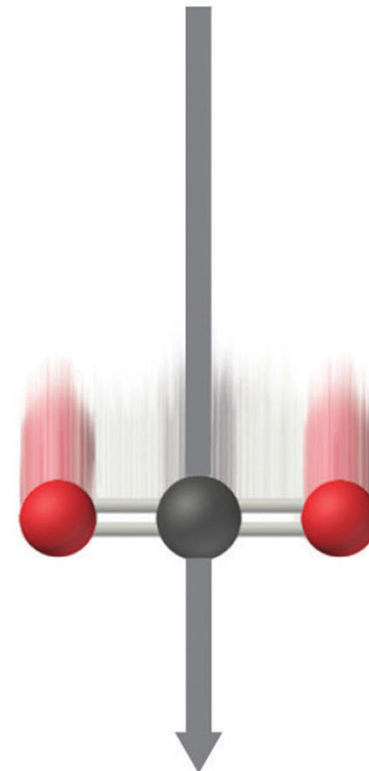
$$4 \times \frac{kT}{2}$$

Rotation



$$2 \times \frac{kT}{2}$$

Translation



$$3 \times \frac{kT}{2}$$

Rotationsspektroskopi

Tröghetsmomentet hos en molekyl: $I = \sum_i m_i r_i^2$
där r_i är atom i 's avstånd från rotationsaxeln.

$$E_{rot} = \frac{I\omega^2}{2}, \quad J = I\omega, \quad E_{rot} = \frac{J^2}{2I}$$

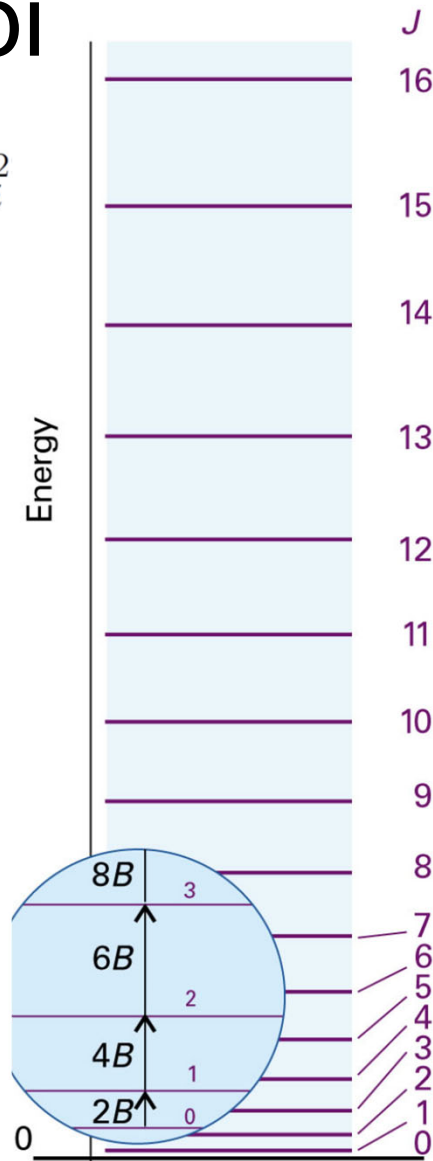
Kvantmekaniskt: $J^2 = J(J+1)\hbar^2 \Rightarrow$

$$E_{rot} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Rotationskonstanten $\tilde{B} = \hbar/4\pi cI [cm^{-1}] \Rightarrow$

$$E_{rot} = hc\tilde{B}J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Rotationsvågfunktionerna är klotyfefunktionerna, och för varje J ger $m = -J, \dots, J$ möjliga orienteringar hos J , vilket då ger degenerationen $g_J = 2J + 1$.



$\tilde{B} \sim 0,1-10 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ mikrovågor

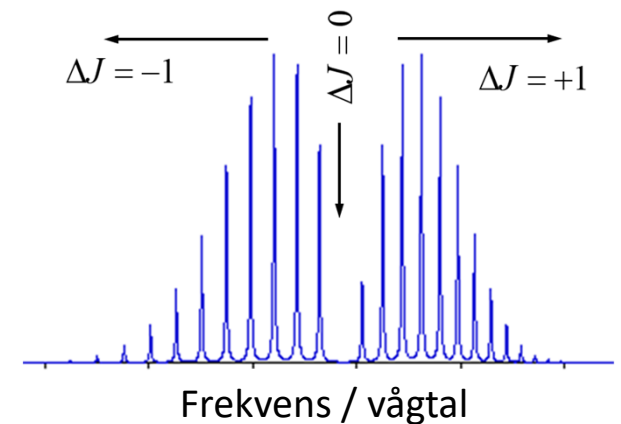
Urvalsregler:

- 1) Molekylen måste vara polär
- 2) För t.ex. en linjär molekyl är $\Delta J = \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1$

Vågtalet hos tillåtna övergångar ($J \rightarrow J+1$) blir då

$$\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(J+1)$$

Rotationsövergångar överlagrade på en vibrationsövergång (vib-rot-spektrum):



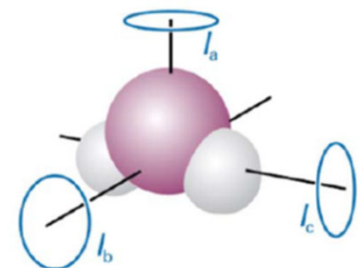
Stela rotorer – fyra typer

Linjär – Ett tröghetsmoment är noll (t.ex. CO_2)

Symmetrisk – Två lika tröghetsmoment, ett avviker (NH_3)

Sfärisk – Tre lika tröghetsmoment (CH_4)

Asymmetrisk – Tre olika tröghetsmoment (H_2O)



Centrifugaldistorsion

Med ökande rotationshastighet ökar bindningslängden, och molekylen tröghetsmoment ökar (och rotationskonstanten B minskar).

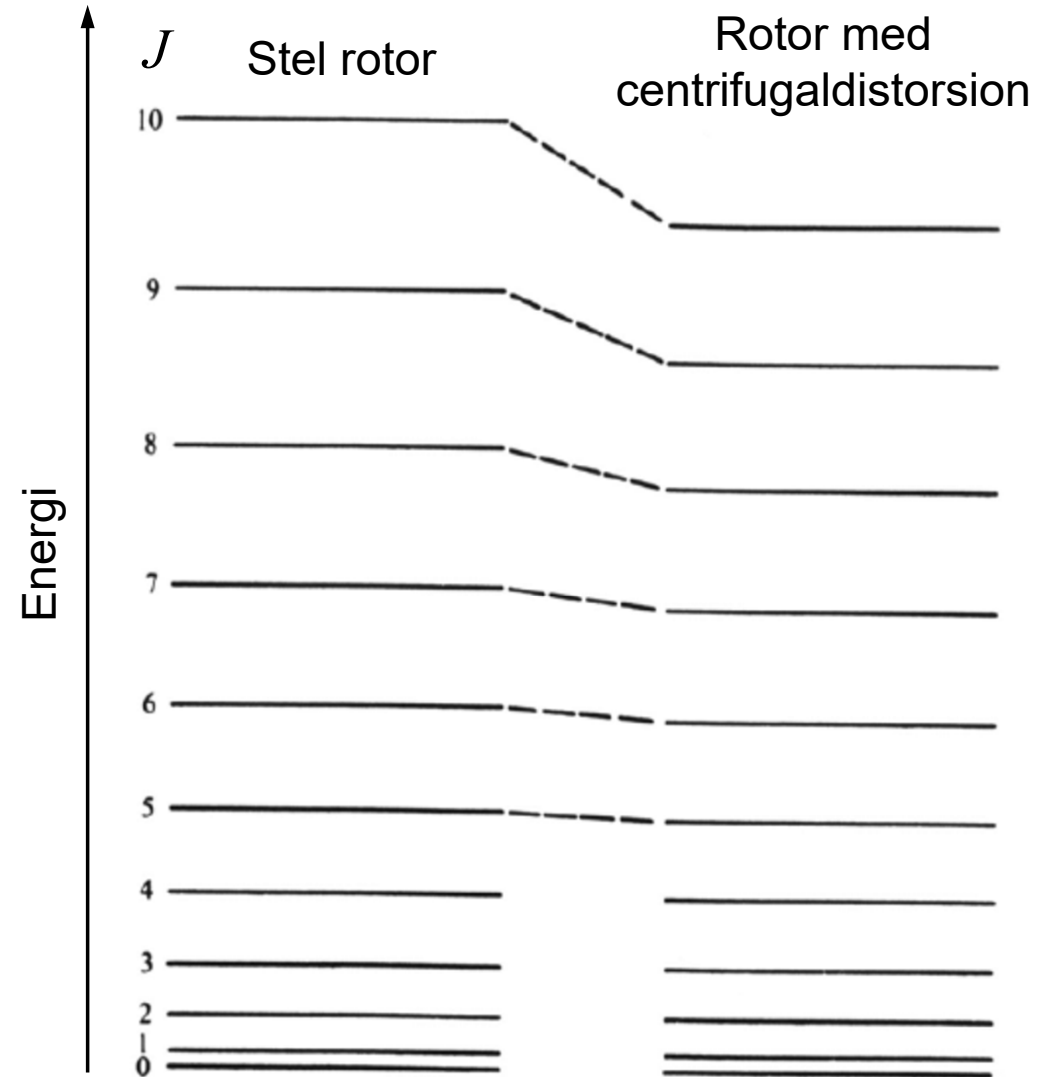
$$\frac{E(J)}{hc} = \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}_J J^2(J+1)^2$$

$$\tilde{D}_J = \frac{4\tilde{B}^3}{\tilde{\nu}_e} \quad \text{centrifugaldistorsionskonstant}$$

Exempel: Rotationsenergies hos N_2 vid $J = 18$:

$$E(18) = 683,4 \text{ cm}^{-1} \text{ för stel rotor}$$

$$E(18) = 682,7 \text{ cm}^{-1} \text{ med centrifugaldistorsion}$$



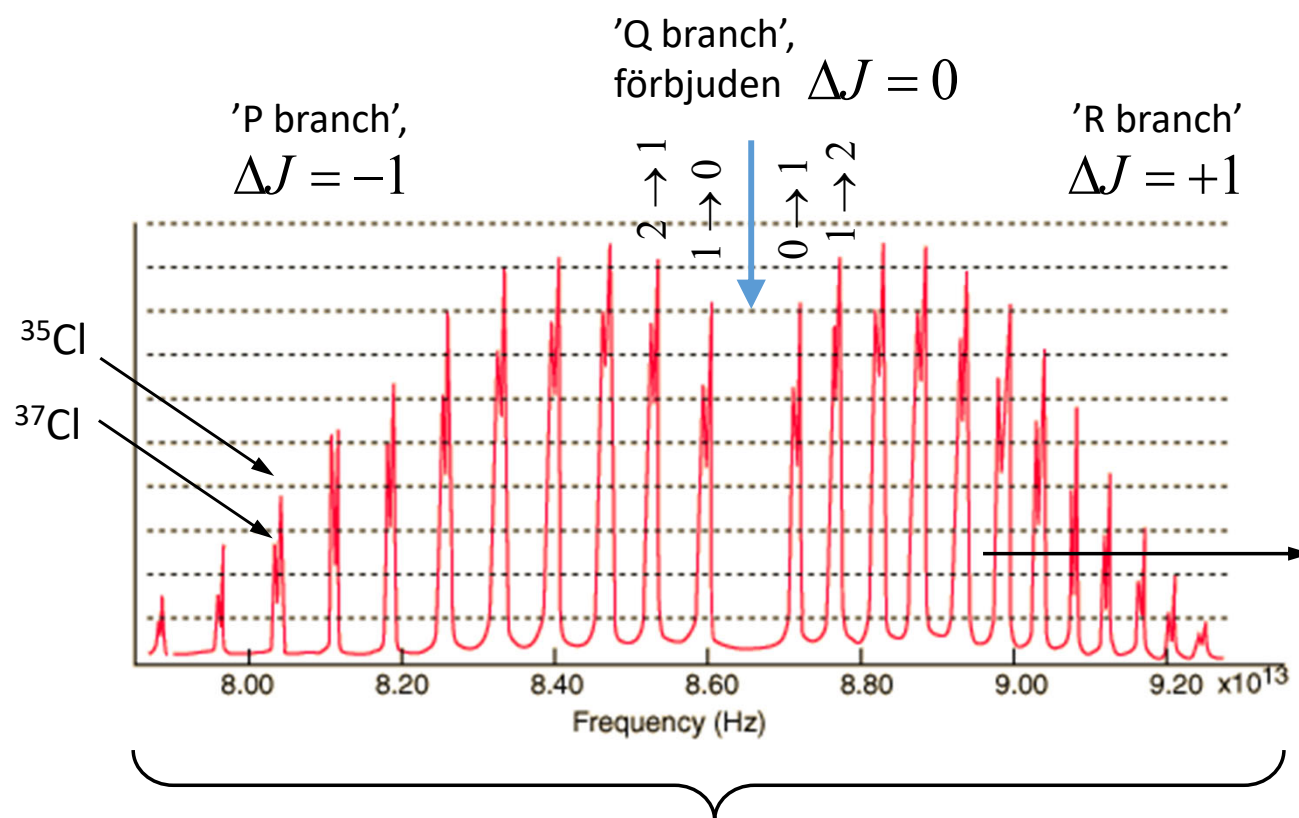
Vib-rot spektrum för HCl

Vibrationsövergången sker vid ca 2900 cm^{-1} (3400 nm, 0.36 eV).

Splittringen av linjerna visar skillnaden i tröghetsmoment för de två klorisotoperna ^{35}Cl (75%) och ^{37}Cl (25%).

Degenerationen varierar med $(2J+1)$, men populationen på nivåerna är Boltzmannfördelade.

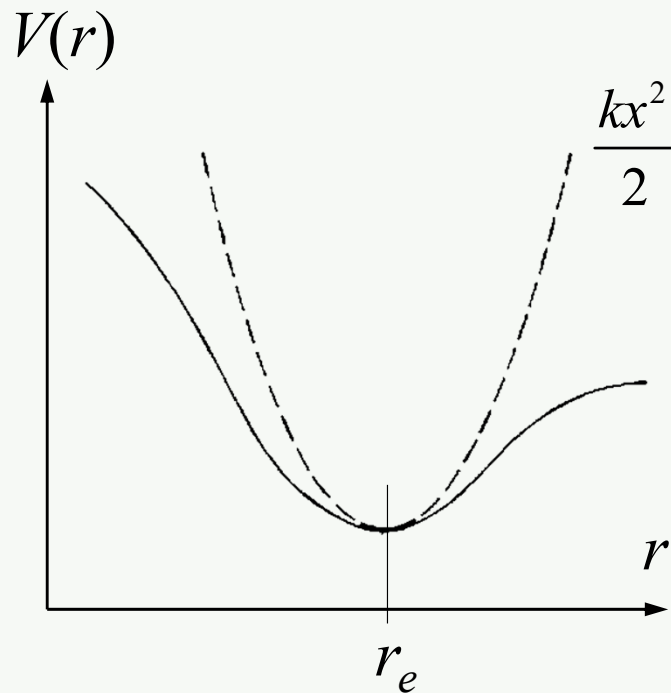
Avståndet mellan linjerna minskar för ökande J p.g.a. centrifugal-distorsion



En vibrationsövergång, med samtidig ändring i rotationstillståndet $\Delta v = \pm 1$

Molekylvibrationer

Betrakta växelverkanpotentialen mellan atomerna i en diatomär molekyl:



Taylorutveckla $V(r)$ kring $r = r_e$:

$$V(r) = \underbrace{V(r_e)}_{=0} + \underbrace{\left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_e}}_{=0} + \frac{r^2}{2} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} + \dots$$

Godtycklig, så vi kan
välja $V(r_e) = 0$.

= 0 i $r=r_e$, ty $V(r)$
har minimum där!

$$\Rightarrow V(r) \approx \frac{r^2}{2} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} = \left[k = \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_e} \right] = \frac{kr^2}{2}$$

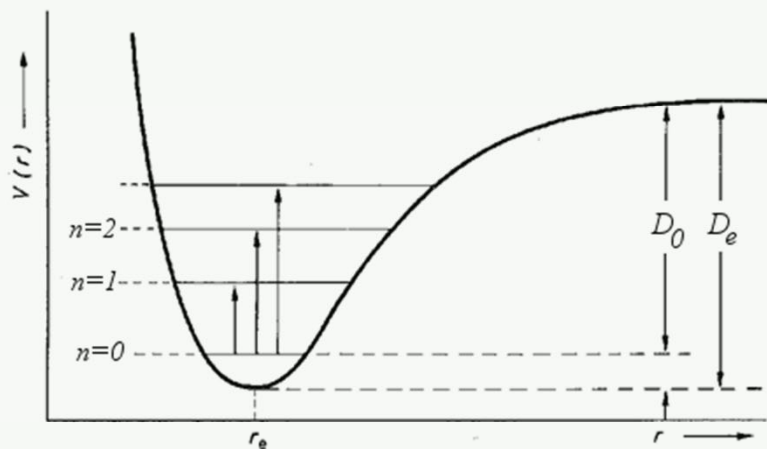
Jämför med harmonisk oscillator: $V(x) = \frac{kx^2}{2}$

Denna definition av kraftkonstanten stämmer med vår intuitiva bild av en potential; stor andraderivata $\Leftrightarrow$ stor krökning av kurvan $\Leftrightarrow$ brant potential $\Leftrightarrow$ stort k !

Anharmonisk svängning

Vid vibrationer med stor amplitud (höga kvanttal) i ett verkligt system, eller för vibrationer i en asymmetrisk potential (t.ex. en kemisk bindning) avviker vibrationen från den harmoniska approximationen, och blir *anharmonisk*.

En vanlig approximation i sådana fall är **Morse-potentialen**:



$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2 \quad a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} = \sqrt{\frac{\mu\omega_0^2}{2D_e}}$$

Lösning av Schrödingerekvationen för denna potential ger

$$\frac{E_n}{hc} = \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4D_e} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 = \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$
$$\nu = 0, 1, 2, 3 \dots \quad x_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4D_e}$$

Morse-potentialen har konvergerande energinivåer, och även ett ändligt antal nivåer.

Över det maximala kvanttallet n_m gäller inte längre lösningarna, och energierna blir kontinuerliga.

Urvalsregeln för vibrationsövergångar $\Delta n = \pm 1$ gäller svagare ju större anharmonicitet!

Total energi i vib-rot-övergångar

Harmonisk vibration i stel rotor (idealiskt fall) $\frac{E(\nu, J)}{hc} = \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \tilde{B}J(J+1)$

$$\frac{E(\nu, J)}{hc} = \underbrace{\tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}_{\text{Harmonisk vibration}} - \underbrace{\tilde{\nu}_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2}_{\text{Anharmonisk vibration}} + \underbrace{\tilde{B}J(J+1)}_{\text{Stel rotor}} - \underbrace{\tilde{D}_J J^2 (J+1)^2}_{\text{Rotor med centrifugaldistorsion}} - \underbrace{\alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) J(J+1)}_{\text{Vib-rot-koppling, sträckning av bindningar vid högre vibrationskvanttal}}$$

$\tilde{\nu}_e$ Grundfrekvens hos harmoniska svängningen

$x_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4\tilde{D}_e}$ Anharmonicitetskonstant

$\tilde{D}_J = \frac{4\tilde{B}^3}{\tilde{\nu}_e}$ Centrifugaldistorsionskonstant

α_e Vib-rot-kopplingskonstant

Vibrationer i polyatomära molekyler

Antalet frihetsgrader i en molekyl med N atomer är

$3N-6$ i allmänhet

$3N-5$ för linjära molekyler

$3N$ koordinater beskriver fullständigt N punkter i rummet, men 3 anger absolut position (ex masscentrums läge), och 3 anger orientering (2 koordinater om molekylen är linjär).

Inte alla molekylvibrationer är spektroskopiskt synliga, utan endast *normalmoder*:

En normalmod är en oberoende, synkron (i fas) rörelse i en grupp av atomer som kan exciteras utan att någon annan normalmod exciteras (ortogonalitet).

Rörelsemängd och rörelsemängdsmoment bevaras, så att varken rotation eller translation av molekylen kan ingå i en normalmod.

Normalmoder

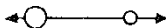
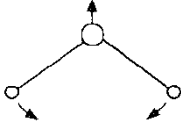
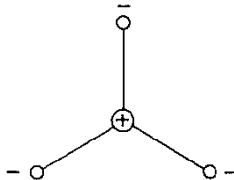
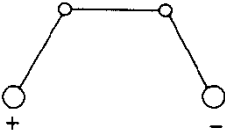
- Varje normalmod, q , kan betraktas som en oberoende harmonisk oscillation (bortse just nu från anharmonicitet), så att

$$E_q = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) hc \tilde{\nu}_q \quad \tilde{\nu}_q = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_q}{m_q}}$$

- Varje normalmod har en karakteristisk frekvens $\tilde{\nu}_q$.
- En godtycklig rörelse i en molekyl kan alltid uttryckas som en linjärkombination av normalmoder (då de är ortogonala).
- Frekvensen hos en normalmod avgörs huvudsakligen av massan hos de atomer som ingår i den.
- Det finns metoder för att systematiskt bestämma normalmoder!

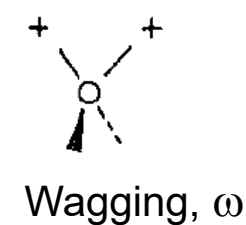
Detta gör det möjligt att identifiera atomslag och funktionella grupper i molekyler!

Elementära vibrationstyper

Type	Stretching vibrations	Bending vibrations		Torsion vibrations
		In-plane	Out-of-plane	
Schematic				
Symbol	ν	δ	γ	τ

Frekvenserna hos dessa typer varierar enligt $\nu > \delta > \gamma > \tau$

I större molekyler är det vanligt att kombinerade vibrationer ges egna beteckningar, t.ex. för böjningar i CH_2 -grupper har vi:



Absorptionsband i det infraröda området

Den exakta vibrationsfrekvensen i en bindning påverkas av den närmaste omgivningen till de vibrerande atomerna.

Detta gör att IR-spektroskopi kan utnyttjas för att

- Identifiera funktionella grupper
- Identifiera molekyler
- Bestämma t.ex. fastillstånd, molekylär ordning, struktur mm.

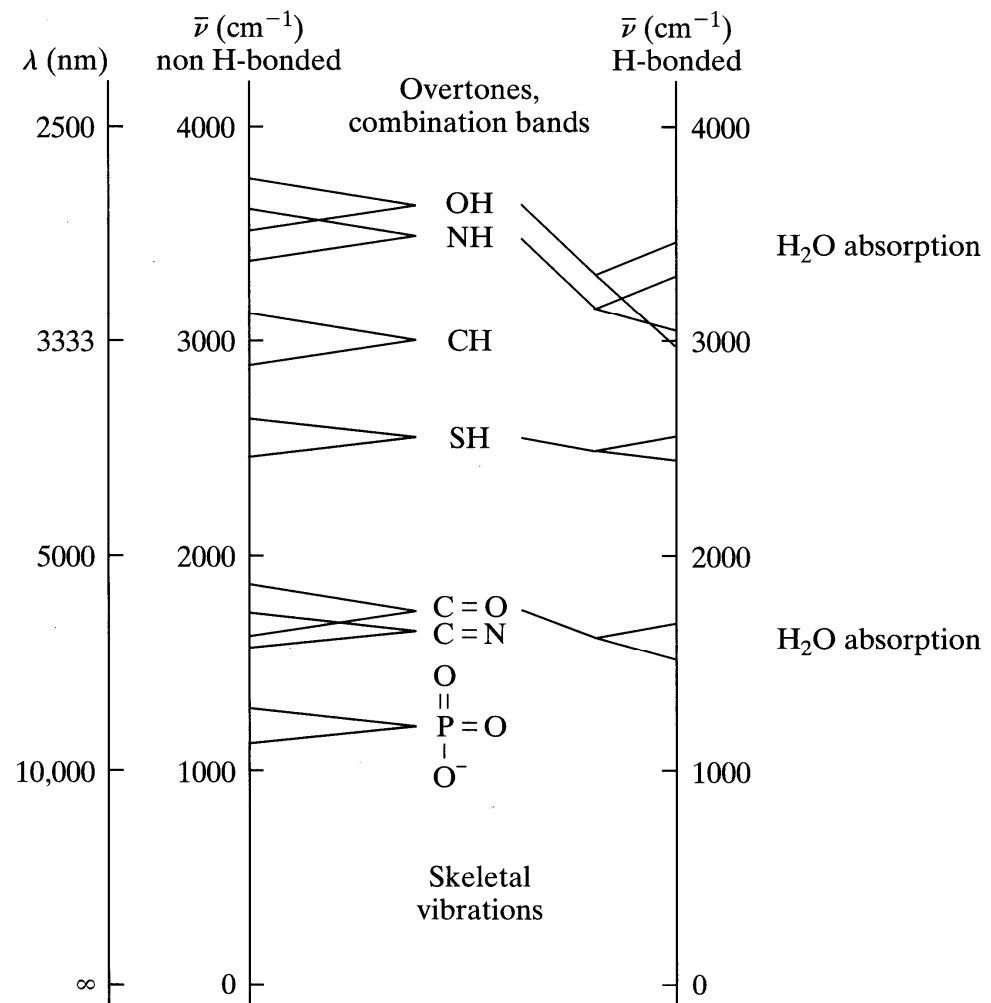
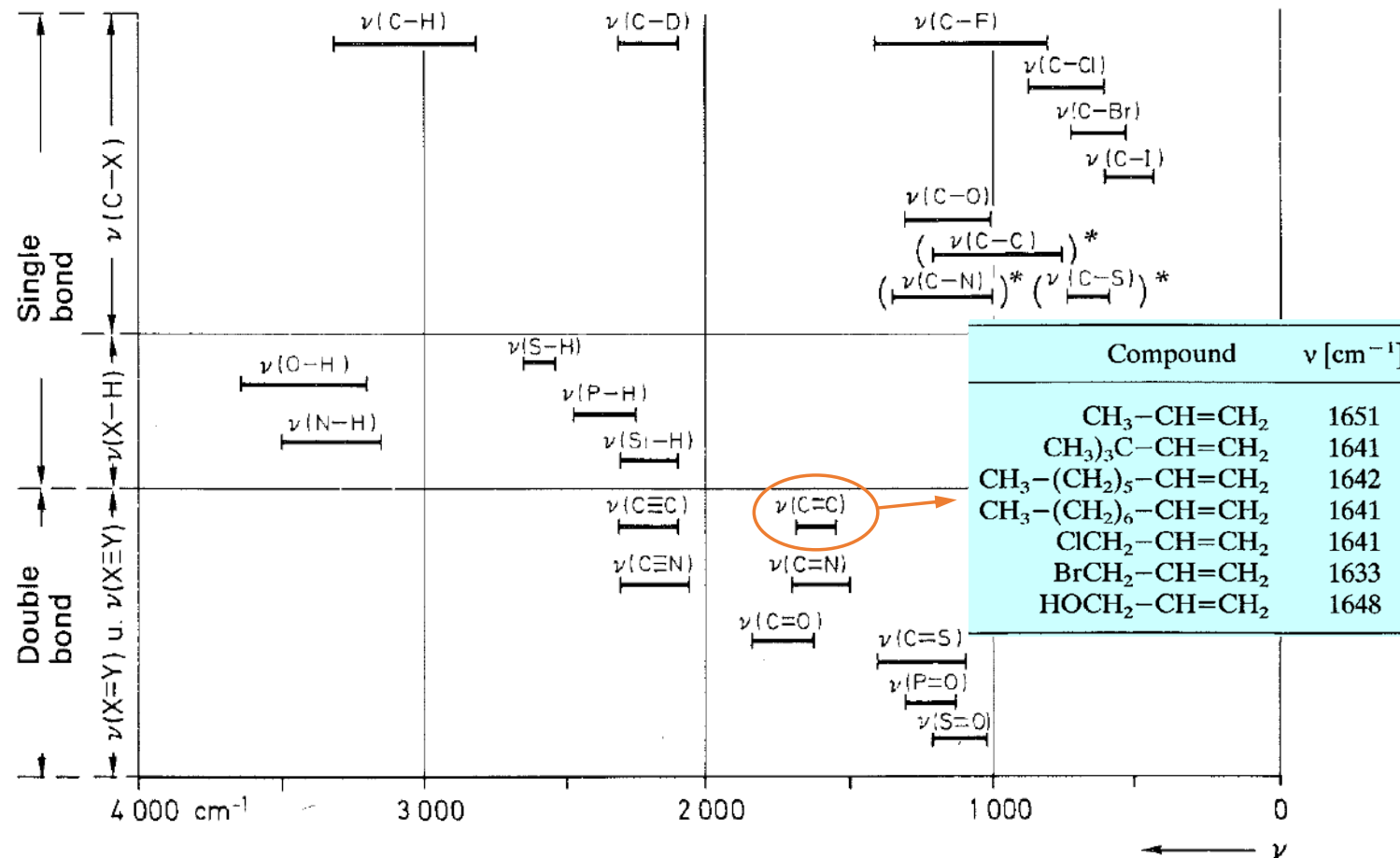


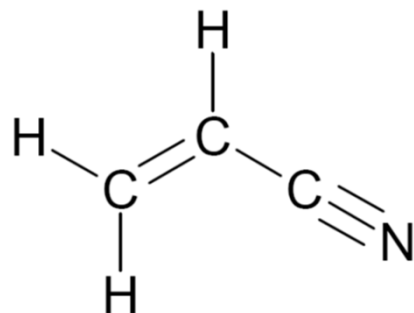
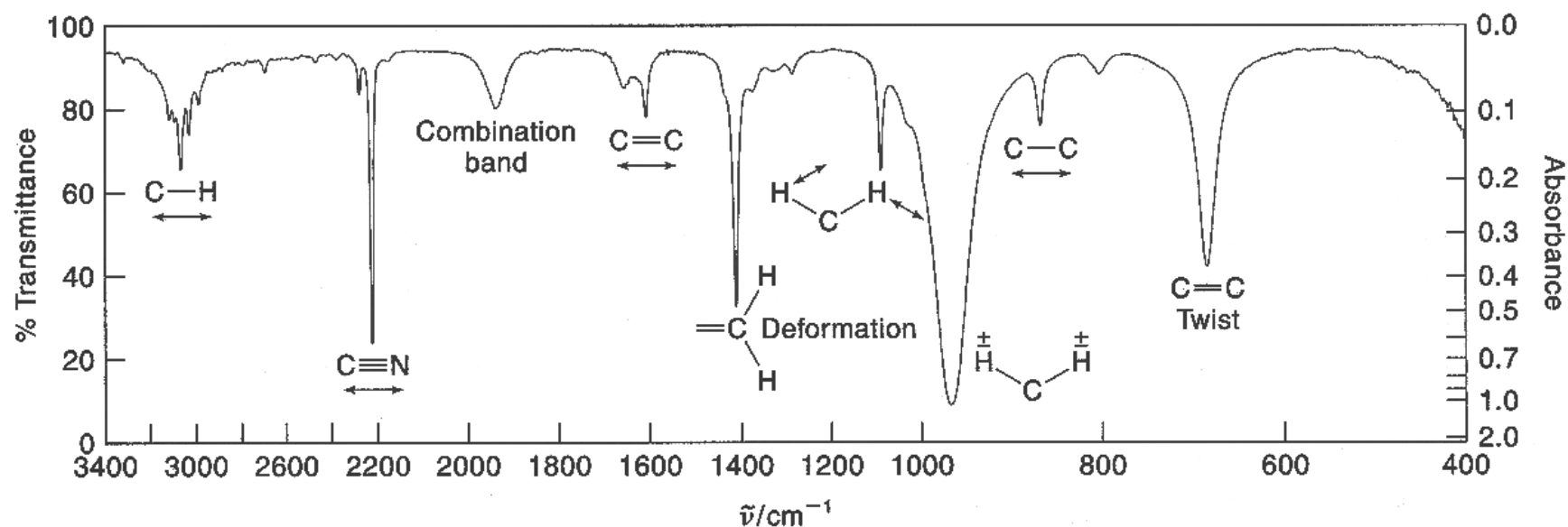
Figure 9.25 Some typical infrared absorption bands found in biological molecules. Approximate shifts on hydrogen-bonding are shown and the regions of water absorption are indicated.

Identifiering av ämnen eller grupper



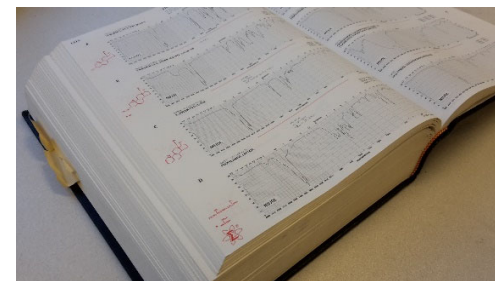
En standardspektrometer för IR-området har typiskt upplösning $< 1 \text{ cm}^{-1}$

2-propennitrils IR-spektrum

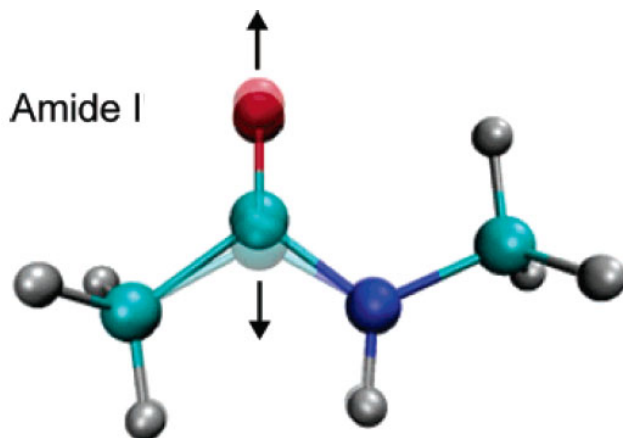


För identifiering av okända ämnen jämförs spektra mot tabeller eller databaser.

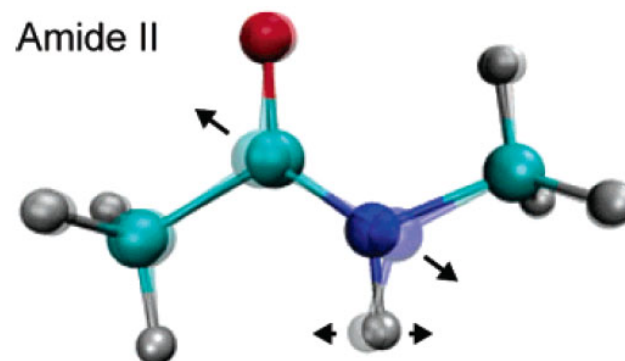
Alternativt slå i böcker....:



Normalmoder i amider



1600-1700 cm^{-1}
Huvudsakligen C=O sträckning,
visst inslag av N-H böjning och
C-N sträckning.



1500-1600 cm^{-1}
Huvudsakligen N-H böjning, med
visst inslag av C-N sträckning.

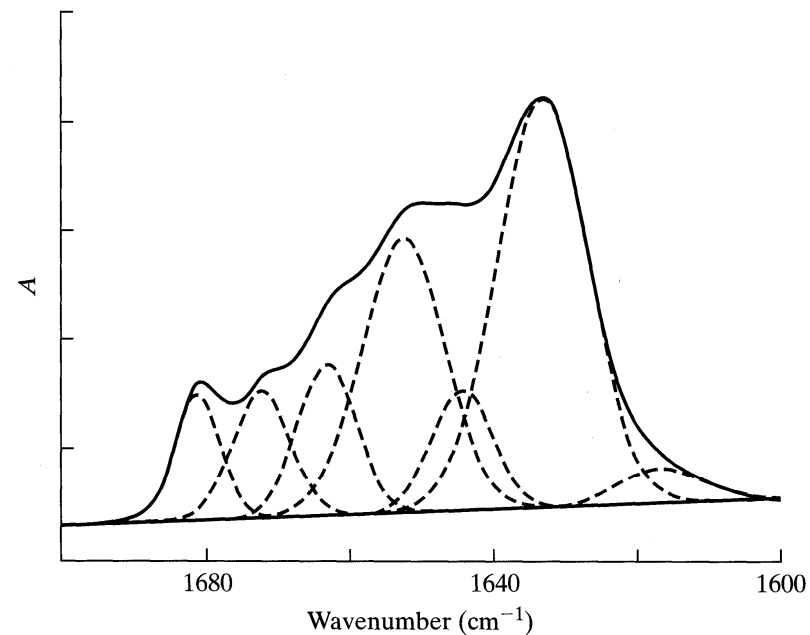
Amid III
Omkring 1230 cm^{-1} från N-H
böjning och C-N sträckning.

Proteiners sekundärstruktur

Amid-vibrationerna påverkas av...

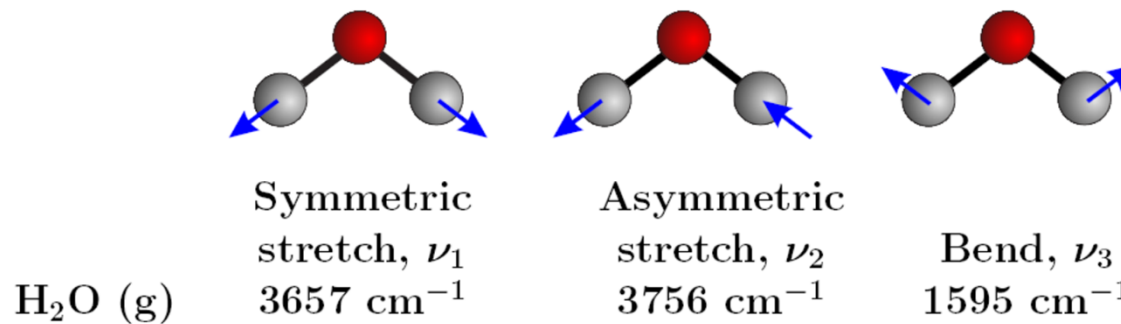
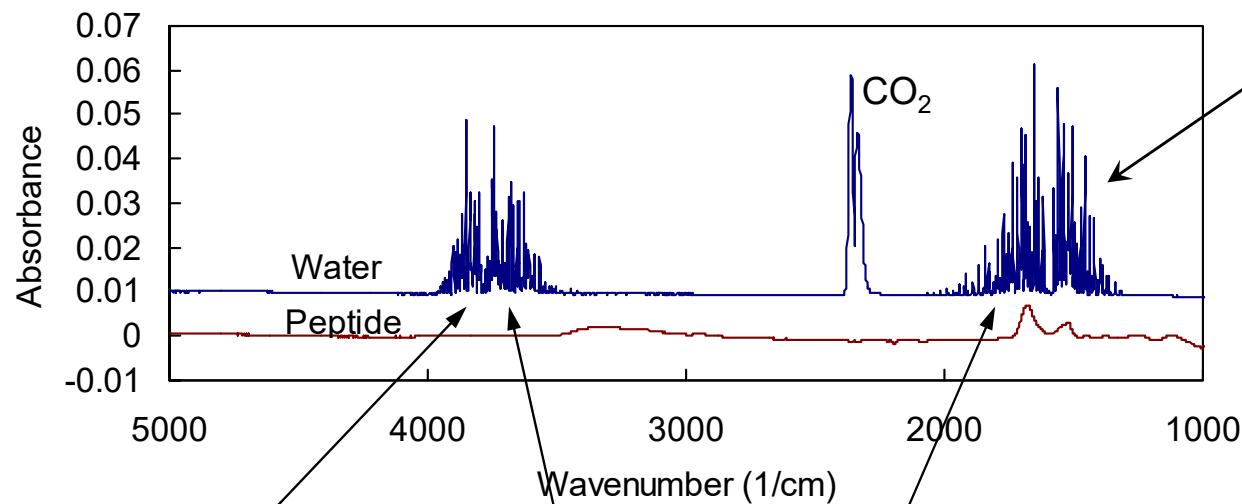
- Vätebindningsstrukturen (NH ...)
- Övergångsdipolmomenten hos närliggande peptidbindningar

...och kan användas för att dra slutsatser om sekundärstrukturen.



Amid I-området för ribonukleas S.
Streckade linjer markerar bidrag från olika typer av sekundärstruktur: α -helix, β -flak, strängar, etc.

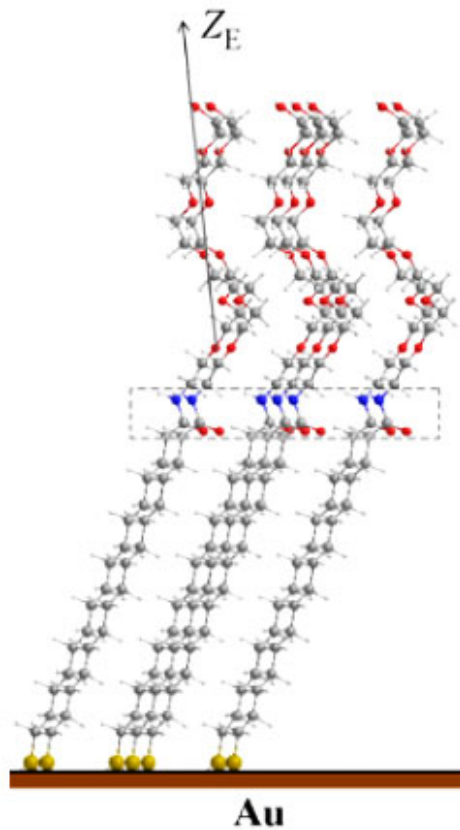
Vatten i IR-spektra



Påverkan av vatten bör undvikas – normalt med kväveflöde inuti IR-spektrometrar.

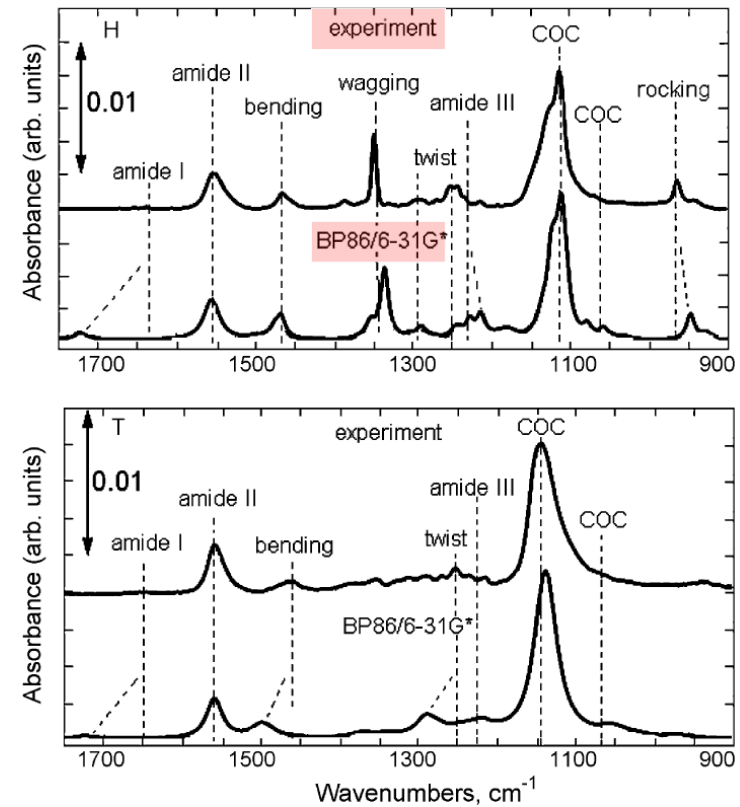
Beräkningar av IR-spektra

HS-C₁₅-EG₆



EG i helix-
konformation

EG i all-*trans*
konformation



Valiokas et al., *J Electron Spectrosc* **172**, 9–20 (2009).

Vibrationsspektroskopi

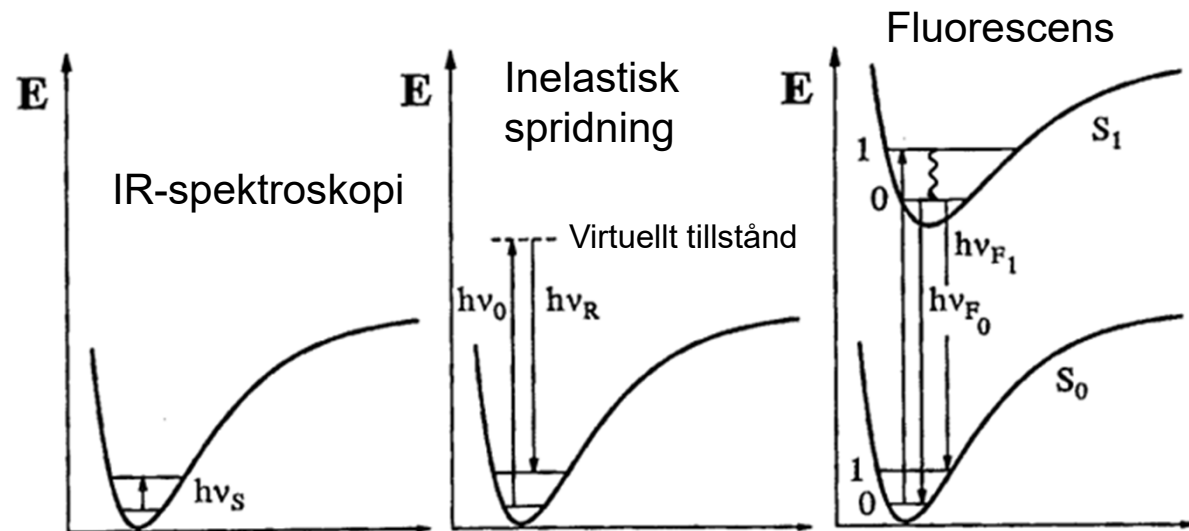
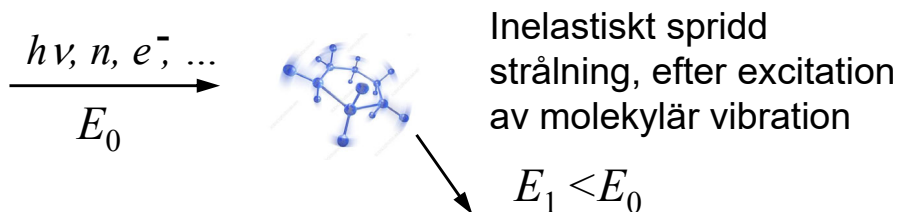
Vibrationsspektroskopi omfattar flera metoder, men de i särklass vanligaste är **IR- och Raman-spektroskopi**.

Ingen av metoderna ger *fullständig* information om vibrationsspektra (p.g.a. urvalsregler, tillgängliga frekvensområden m.m.), så de kompletterar varandra!

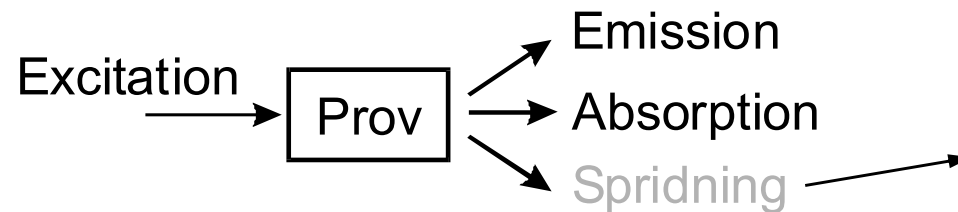
Övriga metoder är t.ex.:

- Inelastisk neutronspridning
- Elektronspridning (EELS, Electron energy loss spectroscopy)
- Fluorescensspektroskopi

Inelastisk spridning

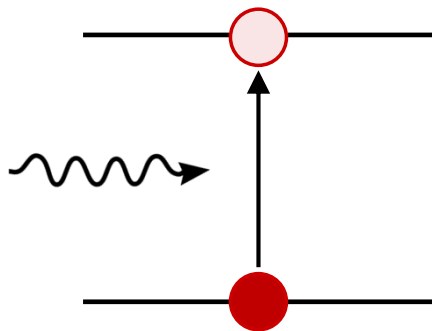


Växelverkan i en spektrometer



Ger strukturinformation
t.ex. via interferens.
**Inelastisk spridning ger
Information om vibrations-
tillstånden!**

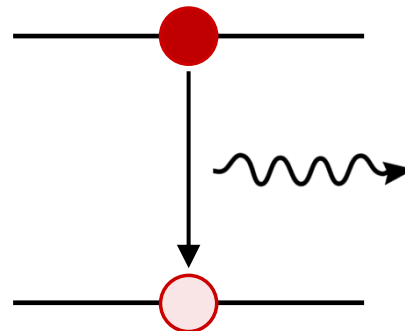
Stimulerad absorption



Absorptionslinjer



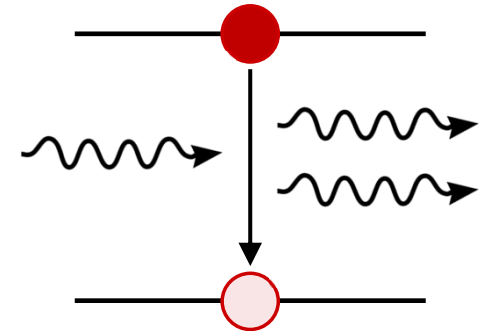
Spontan emission



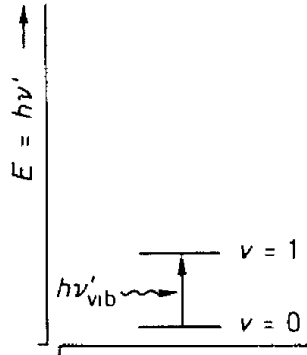
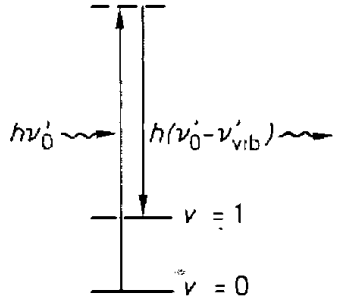
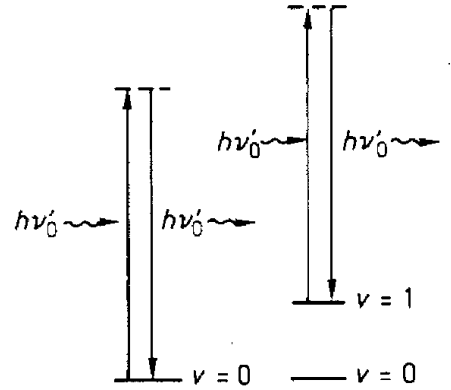
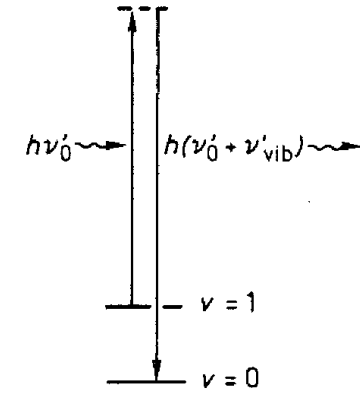
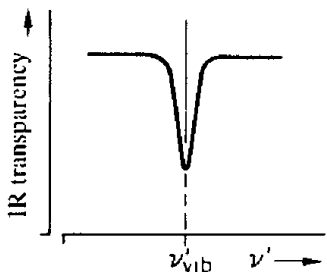
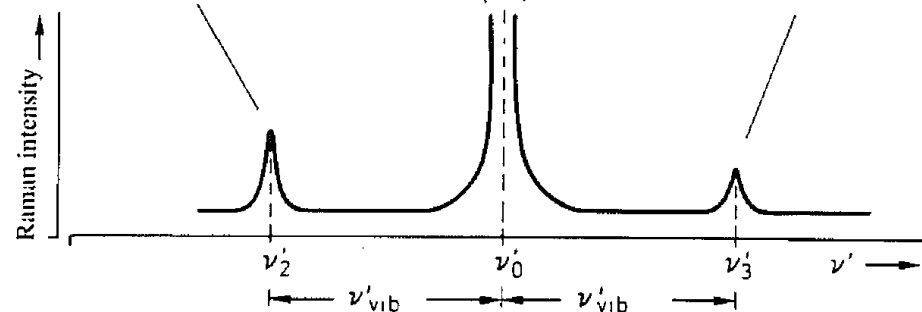
Emissionslinjer



Stimulerad emission



IR- och Ramanspektroskopi

Absorption	Inelastisk spridning (Stokes)	Elastisk spridning (Rayleigh)	Inelastisk spridning (Anti-stokes)
	(Excitation av en vibration) 		
Absorption band 			

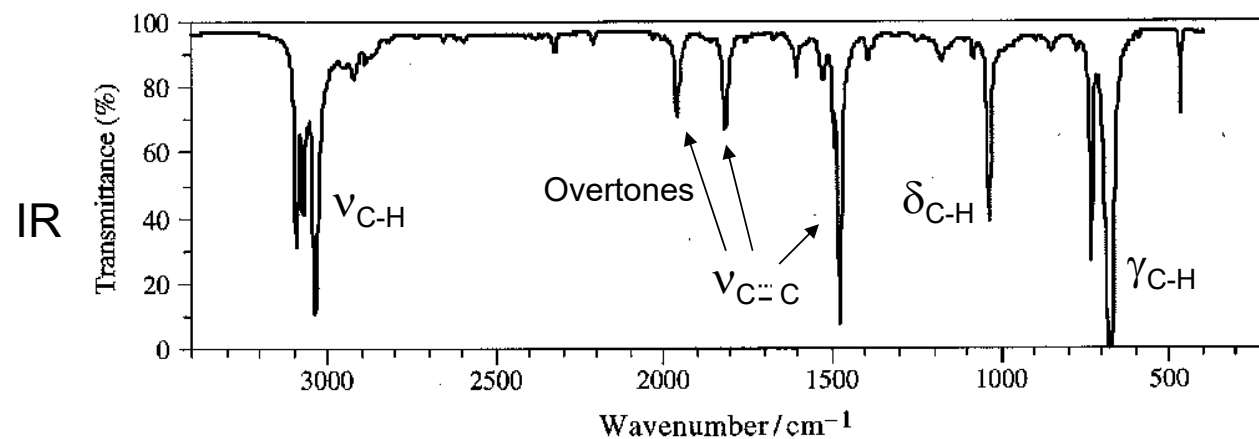
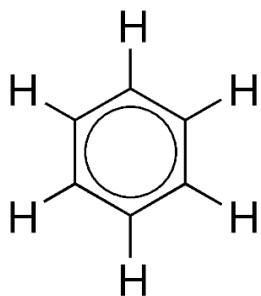
Jämförelse: IR och Raman

	IR	Raman
Växelverkan	Absorption	Spridning
Excitation	Bredbandig IR-strålning	Monokromatisk (ofta i det synliga området)
Frekvensmätning	Absolut	Relativt excitationen
Villkor för aktivitet hos vibrationen	Ändring i dipolmoment $\left(\frac{d\mu}{dQ}\right) \neq 0$	Ändring i polariserbarhet $\left(\frac{d\alpha}{dQ}\right) \neq 0$
Bandintensitet	$I \propto \left(\frac{d\mu}{dQ}\right)^2$	$I \propto \left(\frac{d\alpha}{dQ}\right)^2$
Presentation av spektrum	Transmittans, * logaritmisk "nedåt"	Intensitet, linjärt "uppåt"
Vanlig för...	Rutinanalyser, gasanalys	Vattenlösningar, kristaller, polymerer

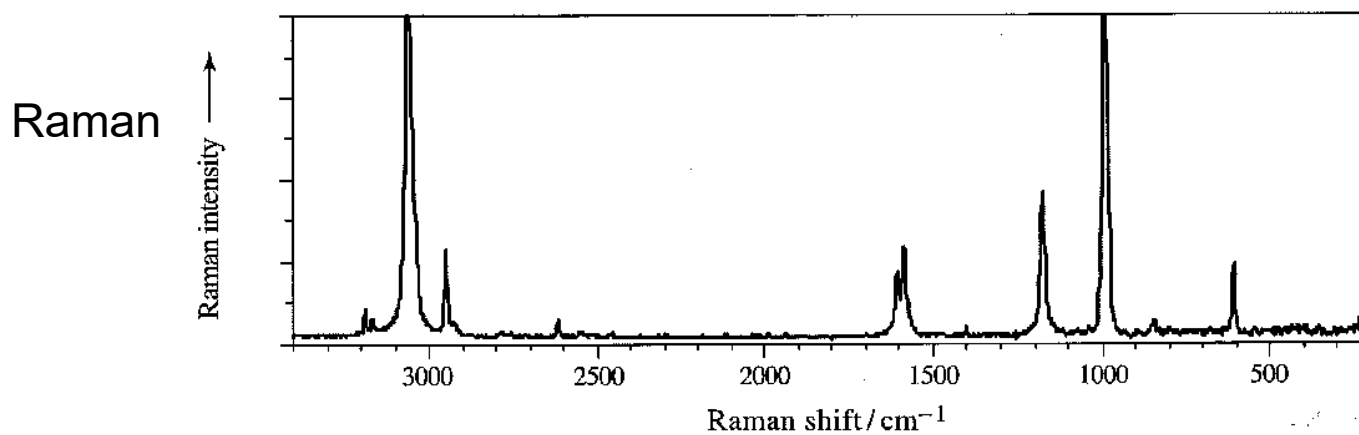
Allmänna
urvalsregler!

* "Standard" förr, men
absorbansspektra
är vanliga numera!

Spektra för bensen



Olika urvalsregler
ger olika spektra!



ν stretching
 δ in-plane bending
 γ out-of-plane bending
 τ torsion

Fouriertransform-spektroskopi

Fouriertransformer (FT) gör det möjligt att behandla signaler i tidsdomänen i stället för i frekvensdomänen, och i FT-spektroskopi (FTS) mäts typiskt signaler i tidsdomänen och transformeras sedan till frekvensdomänen.

Fouriermetoder kan **förbättra noggrannhet, känslighet och upplösning**, beroende på omständigheterna.

Konventionell spektrometer: En monokromator väljer ut en våglängd i taget, och intensiteten mäts. Ett spektrum fås genom att svepa våglängden, t.ex. mekaniskt genom att rotera ett gitter eller ett prisma.

FT-spektrometer: Hela våglängdsintervallet studeras på en gång, och Fouriertransformeras till frekvensdomänen. I praktiken genomförs detta på två olika sätt, antingen via kontinuerlig/svepande FT-spektroskopi (t.ex. IR) eller via pulstekniker (t.ex. NMR).

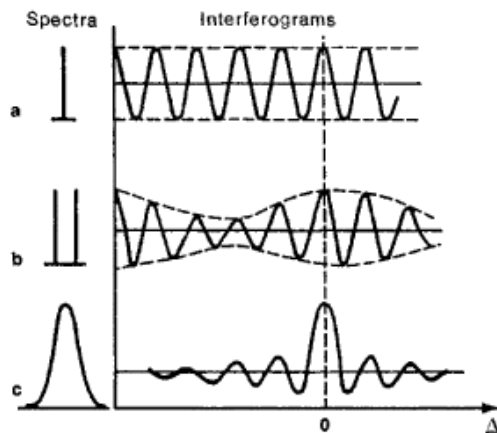
Förbättringen ligger främst i effektivare tidsanvändning; i stället för att studera en frekvens i taget, mäts hela spektrumet på en gång, vilket gör det möjligt att förbättra signal/brus-förhållandet för jämförbara mättider.

FT-metoder i spektroskopi

Kontinuerlig/svepande FTS

En interferometer med rörlig spegel används för att mäta intensiteten vid olika positioner hos spegeln (motsvarande olika optisk längd), vilket resulterar i ett interferogram, vars FT är spektrumet.

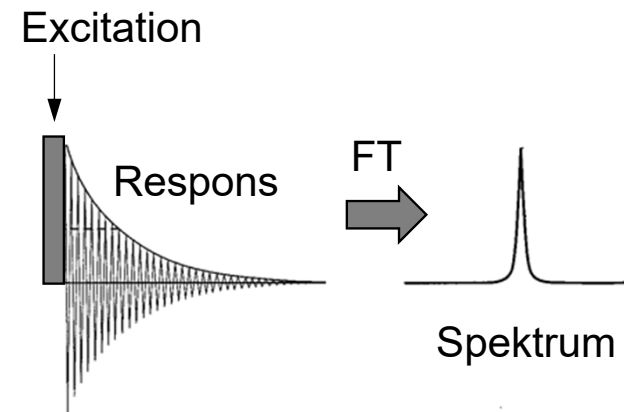
- FT-IR spektroskopi



Pulstekniker

En kort excitationspuls inducerar en periodisk respons, överlagrad på en exponentiellt avtagande intensitet. Frekvensen hos responsen beror på provet.

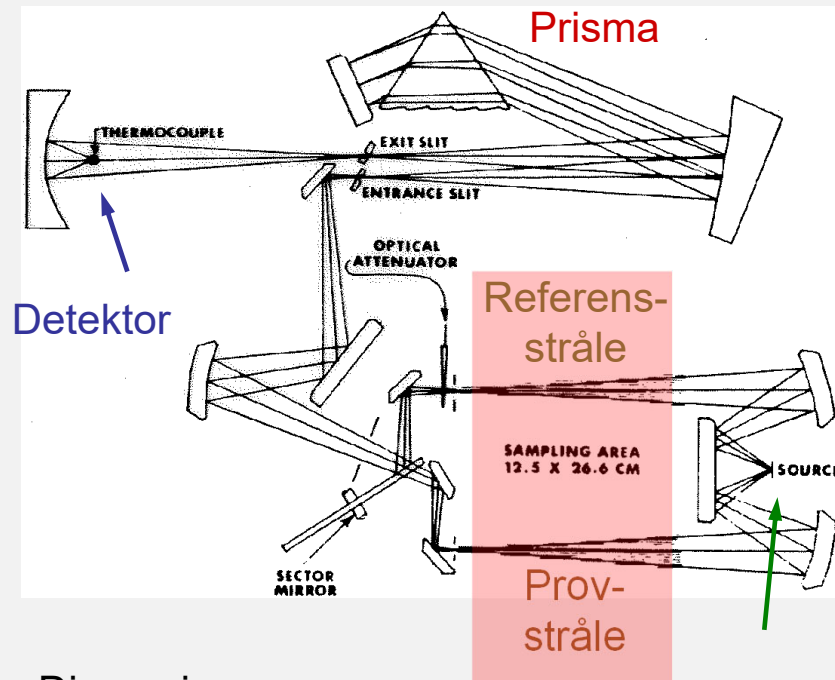
- NMR-spektroskopi



IR-spektrometrar: dispersiva eller FT-IR?

Moderna IR-spektrometrar använder interferometrar!

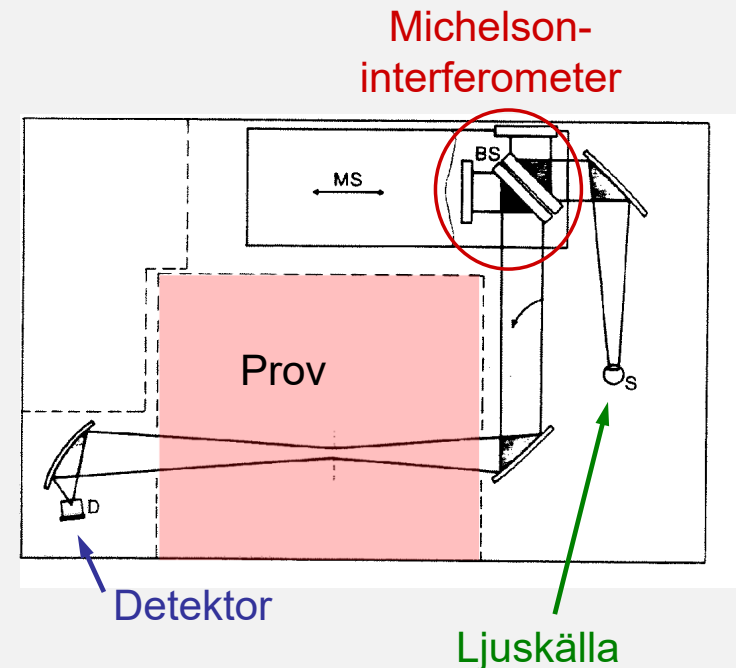
Perkin Elmer 137 Infracord Spektrofotometer



Dispersiv

En bredbandig ljuskälla belyser provet, den detekterade våglängden väljs med en monokromator (prisma eller gitter), och $I(\lambda)$ registreras.

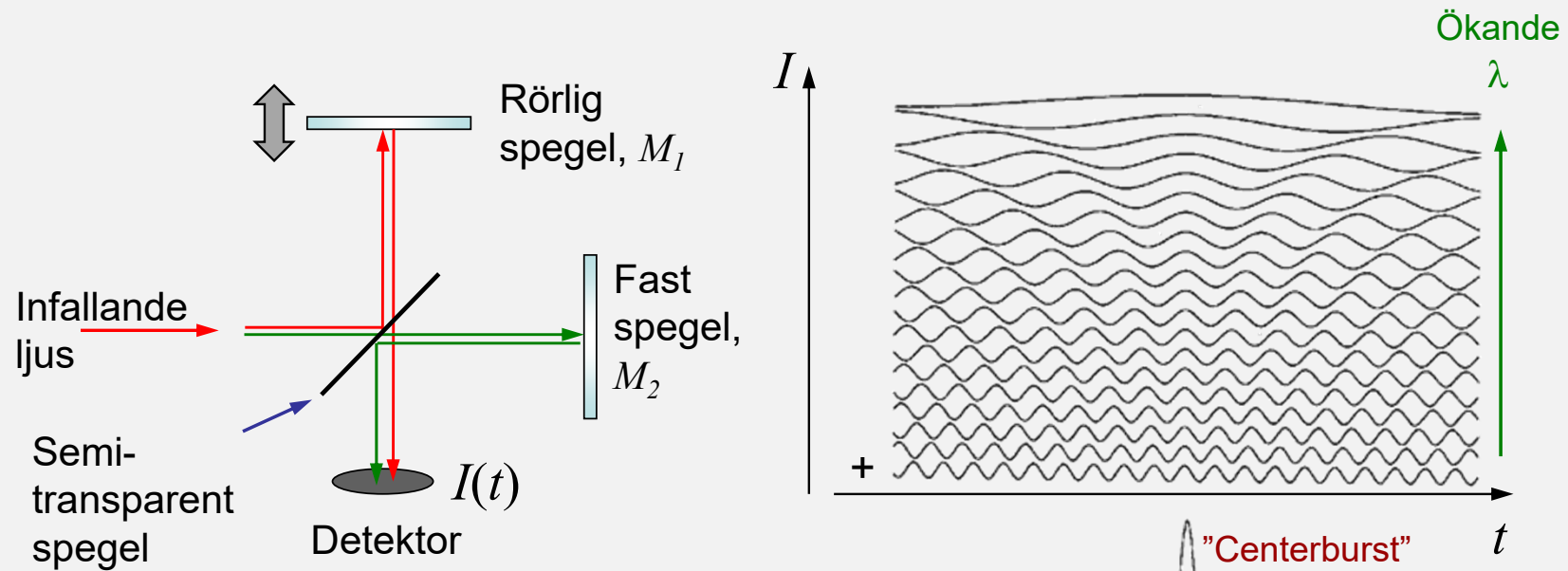
Bruker IFS 48 FTIR-Spektrometer



Fourier

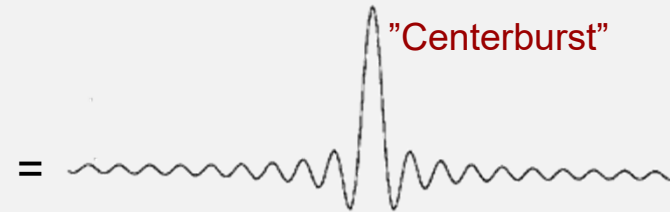
I ett interferogram registreras intensiteten under en hel cykel hos spegeln, $I(t)$, som sedan Fourier-transformeras för att ge $I(\lambda)$.

Michelson-interferometern



Om infallande ljus är monokromatiskt, och spegel M_1 rör sig med konstant hastighet, varierar intensiteten på detektorn periodiskt.

För ett kontinuum av våglängder, blir det resulterade interferogrammet en summering av dessa.



Summering av sinussignaler till ett *interferogram*.

Fouriertransformation ger signalens frekvenskomponenter.

Fördelar med FTIR-spektroskopi

FTIR = Fourier-transform IR

1. **Jaquinots fördel** (multiplex): I FTIR mäts signalen över hela våglängdsområdet på en gång, inte var för sig för varje våglängd.
2. **Fellgetts fördel**: hela intensiteten hos infallande ljus utnyttjas hela tiden, inte bara intensiteten vid en viss våglängd.
3. **Connes' fördel**: Genom att låta ljuset från en HeNe-laser passera genom interferometern parallellt med IR-ljuset, fås en exakt referens för den rörliga spegelns position, vilket ger hög noggrannhet i frekvensskalan.

Den spektrala upplösningen bestäms av längden hos spegelns rörelse:

$$\Delta \nu \propto \frac{1}{x} \quad \text{T.ex. } x = 5 \text{ cm ger en upplösning på ca } 0.1 \text{ cm}^{-1}.$$

Normalt är *ett* svep med spegeln alldeles för lite för att få en användbar signal, så i praktiken summeras ett stort antal svep ("scans") i ett experiment.