

FTIR a ARTFTIR

Radek Žemlička

April 6, 2011

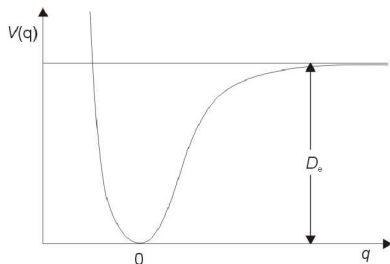
Úvod

Rozsah

800 nm až 0.5 mm

- od 12500 cm^{-1} do 5000 cm^{-1} blízká IR oblast
- od 5000 cm^{-1} do 250 cm^{-1} střední IR oblast
- od 250 cm^{-1} vzdálená IR oblast

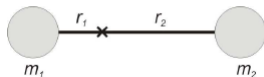
Potenciální energie - newtonovská představa



$$V(q) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial q} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \dots$$

$$V(q) = \frac{1}{2} kq^2$$

Kinetická energie - newtonovská představa



- $m_1 r_1 = m_2 r_2 \Rightarrow m_1 q_1 = m_2 q_2$
- $q = q_1 + q_2$; $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu$
- $T = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2$
- $p = \dot{q} \mu \Rightarrow T = \frac{1}{2} \frac{p^2}{\mu}$

Celková energie

$$E = \frac{1}{2} \frac{p^2}{\mu} + \frac{1}{2} kq^2 \quad (1)$$

$$q \rightarrow \hat{q} = q$$

$$p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$$

$$H_{vib} = -(\hbar^2/2\mu) \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} kq^2 \quad (2)$$

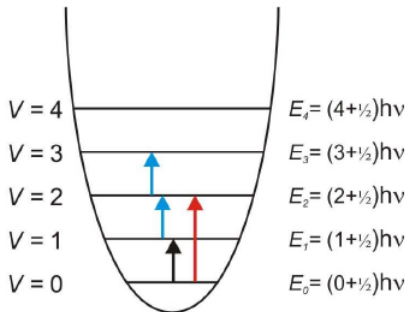
Dosadíme do Schrödingerovi rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \Psi_v}{\partial q^2} + \frac{1}{2} kq^2 \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (3)$$

Řešení

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (4)$$

kde vibrační kvantové číslo $v \in \{0, 1, 2, \dots\}$ a frekvence vibrující molekuly $\nu = \frac{1}{2\pi} (k/\mu)^{\frac{1}{2}}$



Anharmonický oscilátor

Morseho potenciálová funkce

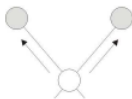
$$V(q) = D_e \left[1 - e^{-\beta q} \right]^2 \quad (5)$$

Energetické hladiny anharmonického potenciálu

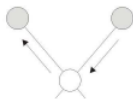
$$E = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu X_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6)$$

Polyatomové molekuly

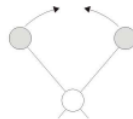
- $3N-6$ stupňů volnosti
- různé módy kmitání:



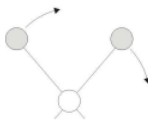
valenční
symetrická



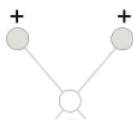
valenční
antisymetrická



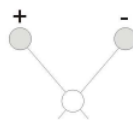
deformační
nůžková



deformační
kyvadlová

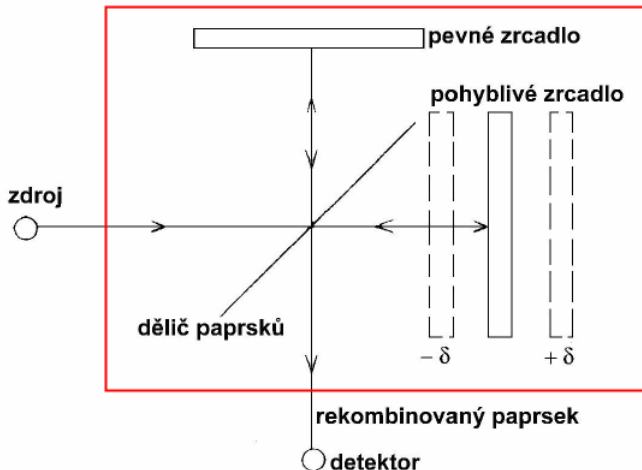


deformační
vějířová

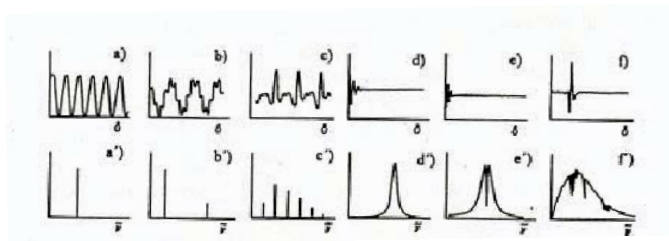


deformační
krouťavá

Michelsonův interferometr



Příklady interferogramů



- (a - f) - interferogramy
- (a' - f') po Fourierově transformaci
- a) monochromatické záření
- b) a c) polychromatické čárové záření
- d) kontinuálnípolychromatické záření - spektrální pás, e) dublet, f) multiplexní záznam.

Fourierova transformace

Mezi $I(\delta)$ a $I(\tilde{\nu})$ platí

$$I(\delta) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (7)$$

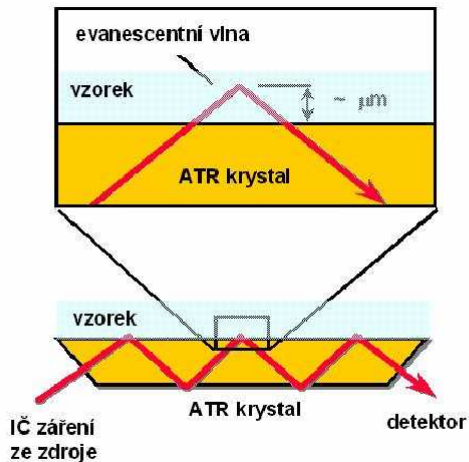
Inverzně

$$I(\tilde{\nu}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}) d\delta \quad (8)$$

Pro optický dráhový přírůstek $\Delta\delta$

$$I(\tilde{\nu}) \propto \Delta\delta \sum_{-n}^n I(i\Delta\delta) \cos(2\pi i\Delta\delta) \quad (9)$$

ATR - Attenuated Total Reflectance

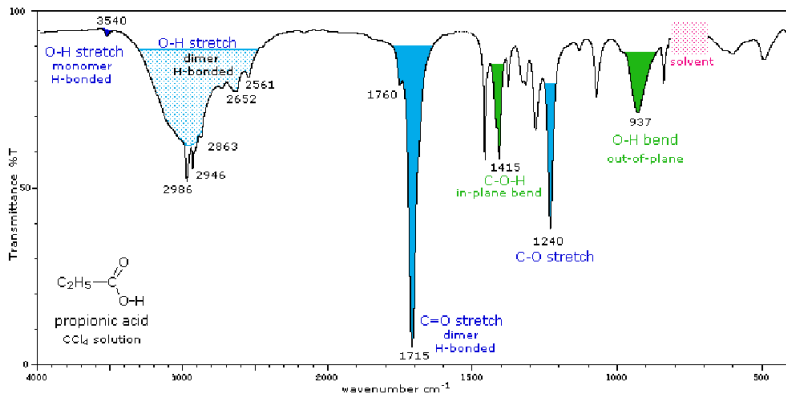


ATR - Attenuated Total Reflectance

- Hloubka penetrace záření do vzorku:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_k \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_v}{n_k}\right)^2}} \quad (10)$$

Ukázka spektra



Infračervené spektrum kyseliny propanové