

III. VIBRATIONSPJEKTROSKOPI

Källor:

- D.C. Harris och M.D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy, Oxford University Press, 1978.
- J. M. Hollas, Modern Spectroscopy, Wiley, Chichester, 1987.
- G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, 1950.
- G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, 1945.
- K. P. Huber och G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, 1979.
- P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1983.
- H.W. Kroto, Molecular Rotation Spectra, Wiley, 1975.
- L.A. Woodward, Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, Clarendon Press, 1972.
- E.B. Wilson, J.C. Decius och P.C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, 1955. (En ny upplaga: Dover, 1980).
- S. Califano, Vibrational States, Wiley, 1976.
- E.F.H. Brittain, W.O. George och C.H.J. Wells, Academic Press, 1970.
- M.D. Harmony, Introduction to Molecular Energies and Spectra, Holt & Winston, 1972.
- CRC Handbook of Spectroscopy.
- T. Hase, Spektrometriset taulukot, Otakustantamo, 1988.
- B. Smith, Infrared spectral interpretation. A systematic approach, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- Handbook of vibrational spectroscopy, Vol. 1-5, J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, Ed.'s, John Wiley, Chichester, 2002.

III.1. Separering av rotationerna och vibrationerna

Enligt den strängaste kvantmekaniska teorin beror alla spektroskopiska övergångar av alla de möjliga ändringarna i molekylerna. De elektroniska fenomenen samt vibrations- och rotationsrörelserna måste alltid beaktas som en helhet där allting påverkar allt. I de tidigare kapitlen har man dock kunnat konstatera att **Born-Oppenheimer approximationen** tillåter oss separera de elektroniska övergångarna från kärnrörelserna. Detta är dock en approximation som inte förmår ge en fullständig förklaring av det elektroniska spektrets utseende. T. ex. **Franck-Condon principen** visar att kärnrörelserna spelar faktiskt en viktig roll vid elektroniska excitationer. På motsvarande sätt visar det sig att hela molekylens rotationsrörelser har ett inflytande på vibrationsrörelserna. I praktiskt arbete vill man emellertid gärna rensa bort denna komplikation precis som man oftast inte vill diskutera vibrationer när man tolkar UV-vis spektra. Detta är möjligt genom att införa approximationen att en molekyl är en **styv rotor**. Då kan man **separera** rotationsrörelserna från vibrationsrörelserna.

Inför en förkortad beteckning ∇^2 i uttrycket för den kinetiska energin i Schrödingers ekvation. Denna notation är ett exempel på matematisk stenografi som gör formlerna lättare att läsa.

Laplace operatorn

nabla i kvadrat ∇_i^2 definieras i kartesiska koordinater som

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (\text{III.1})$$

Separering av variabler är ett standardknep i kvantmekaniken för att förenkla ekvationerna. Det appliceras upprepade gånger i följande härledning. Diskussionen börjar vid en formel som uttrycker Born-Oppenheimers approximation, dvs. visar att atomkärnornas rörelser kan skrivas skilt från elektronernas rörelser. Den elektroniska energin utgör bara en potential $V(R)$ för kärnrörelserna.

Betrakta en tvåatomig molekyl i kartesiska koordinater. Schrödingers ekvation för kärnrörelserna i det elektroniska tillståndet ℓ lyder

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2 + V(R)\right]\Phi_{t,\ell}(R) = E_{tot}\Phi_{t,\ell}(R). \quad (\text{III.2})$$

Alla kärnrörelserna, även translationerna, ingår i denna ekvation. Observera, att R i ekvationen står för de två atomernas kartesiska koordinater x_1, y_1, z_1, x_2, y_2 och z_2 .

De kartesiska koordinaterna ger varje enskild kärnas rörelser i rymden. I denna beskrivning ingår inte någon restriktion som skulle säga att atomerna bildar en molekyl. Det

är praktiskt att dela atomrörelserna i två klasser som beskriver dels hela molekylens rörelser och dels atomernas rörelser inom molekyl. För att uttrycka hela molekylens rörelser använder man molekylens tyngdpunkt.

Tyngdpunkt

Inför koordinaterna för **tyngdpunkten** och den totala massan,

$$\begin{aligned} X &= \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{M_1 + M_2} \\ Y &= \frac{M_1 y_1 + M_2 y_2}{M_1 + M_2} \\ Z &= \frac{M_1 z_1 + M_2 z_2}{M_1 + M_2} \\ M &= M_1 + M_2 \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

och koordinaterna för de **interna rörelserna**

$$\begin{aligned} x &= x_2 - x_1 \\ y &= y_2 - y_1 \\ z &= z_2 - z_1 \\ \mu &= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

i Schrödingers ekvation. Storheten M är systemets totala massa och μ den **reducerade massan**.

En tvåatomig molekyl beskrivs lämpligast med de **sfäriska koordinaterna** r , ϕ och θ . Koordinatsystemet för en tvåatomig molekyl visas i Fig. III.1.

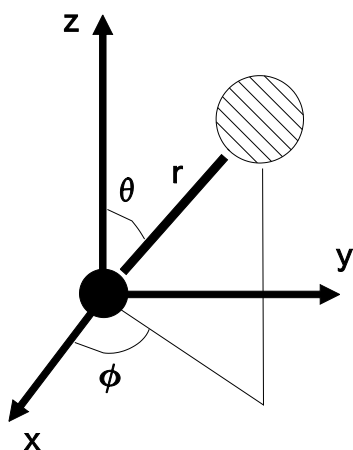


Fig. III.1. Tvåatomig molekyl i sfäriska koordinater.

Transformationen till de sfäriska koordinaterna lyder

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \phi &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \\ \theta &= \arctan\left[\frac{1}{2}(x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}\right] \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

och den inversa transformationen

$$\begin{aligned} x &= r \cos(\phi) \sin(\theta) \\ y &= r \sin(\phi) \sin(\theta) \\ z &= r \cos(\theta) \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

Rotationskoordinater

I det sfäriska koordinatsystemet kan molekylens **rotationer** beskrivas med Schrödingers ekvation

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \phi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] Y_J^m(\theta, \phi) = -\epsilon Y_J^m(\theta, \phi) \quad (\text{III.7})$$

Lösningarna till ekvationen (III.7) är (se KK I) **ytklotfunktioner** (*spherical harmonics*) $Y_J^m(\theta, \phi)$. Några av dem visas i Tabell III.1. Symmetriegenskaperna av ytklotfunktionerna (och således av energinivåerna av en styv rotor) ges i Fig. III.2. Beteckningarna + och - hänvisar till symmetrin under spegling σ_h .

J	m	Imaginary Wave Function	Alternative Real Wave Function
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	-
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	-
1	± 1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$ $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	-
	± 1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$ $\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$ $\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
3	0	$\sqrt{\frac{63}{16\pi}} (\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta)$	-
	± 1	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \phi$ $\sqrt{\frac{21}{32\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi$
	± 2	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$ $\sqrt{\frac{105}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$
	± 3	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$	$\sqrt{\frac{35}{32\pi}} \sin^3 \theta \cos 3\phi$ $\sqrt{\frac{35}{32\pi}} \sin^3 \theta \sin 3\phi$

Tabell III.1. Ytklotfunktioner.

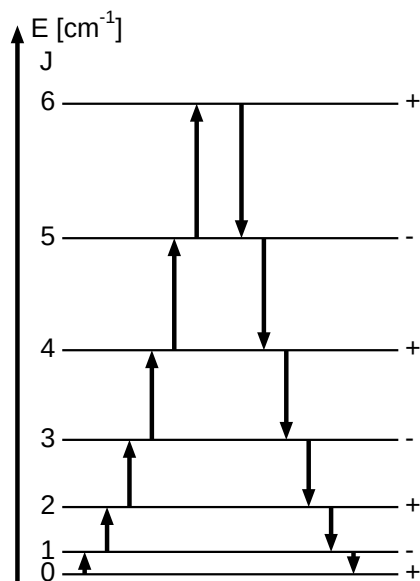


Fig. III.2. Energinivåerna för en styv rotor.

Rotationsenergin

Egenvärdena av Schrödingers ekvation (III.7) för en tvåatomig molekyl är

$$E_J = BJ(J+1). \quad (\text{III.8})$$

Faktorn B är **rotationskonstanten**

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_e^2} \quad (\text{III.9})$$

och J är **rotationskvanttalet**.

Observera, att kvanttalet m inte förekommer i energiuttrycket. Rotationsenerginivåerna för en tvåatomig molekyl är $2J+1$ -falt degenererade.

Vibrationsrörelser

En tvåatomig molekyls **vibrationer** beskrivs av Schrödingers ekvation

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + r^2 V(r) - r^2 E_{vJ} \right] R_v(r) = \epsilon R_v(r) \quad (\text{III.10})$$

Elektronerna strävar efter att binda atomerna på vissa **jämviktsavstånd** r_e . Ekvationen (III.10) beskriver atomernas oscillationer i fältet $V(r)$ runt jämviktsläget. Även denna ekvation kan lösas analytiskt, om $V(r)$ väljs som

$$V(r) = \frac{1}{2} f q^2, \quad (\text{III.11})$$

där variabeln q är förskjutningen från jämviktsläget,

$$q = r - r_e. \quad (\text{III.12})$$

Då är egenfunktionerna

$$R_v(r) = N_v H_v(q) e^{-\frac{1}{2}\alpha q^2}, \quad (\text{III.13})$$

där H_v är en **Hermite polynom**¹ (se KK I). De fyra lägsta lösningarna är

$$\begin{aligned} R_0 &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\frac{1}{2}\alpha q^2} \\ R_1 &= \sqrt{\frac{4\alpha^3}{\pi}} (2q) e^{-\frac{1}{2}\alpha q^2} \\ R_2 &= \sqrt{\frac{\alpha}{4\pi}} (4q^2 - 2) e^{-\frac{1}{2}\alpha q^2} \\ R_3 &= \sqrt{\frac{\alpha}{9\pi}} (8q^3 - 12q) e^{-\frac{1}{2}\alpha q^2} \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

De visas i Fig. III.3. De motsvarande energinivåerna är

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{III.15})$$

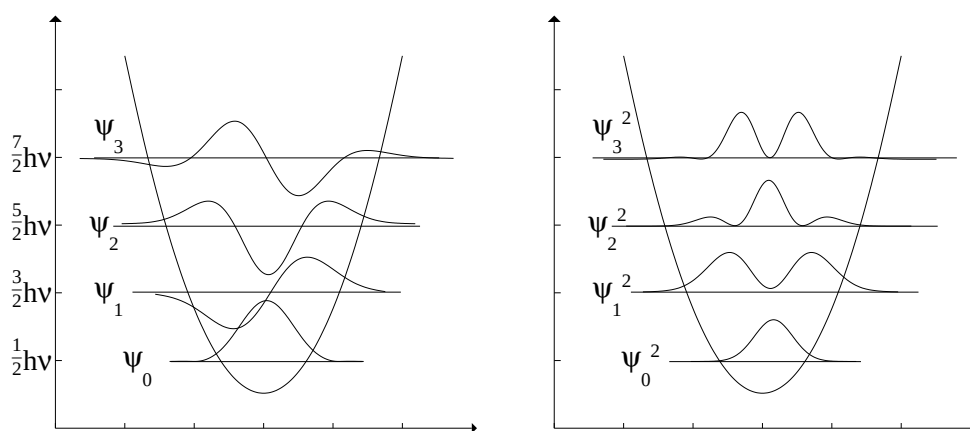


Fig. III.3. Vågfunktioner för en harmonisk oscillator.

Vågfunktionen bestämmer UV-vis spektrets finstruktur vid elektroniska övergångar enligt **Franck-Condon** principen (se kap. II). Fig. III.4. visar principen med hjälp av potentialenergikurvor och ett exempel på det resulterande spektret.

¹ Charles Hermite (1822 - 1901). Fransk matematiker. Professor vid Ecole Polytechnique i Paris från 1869. Den första att lösa en femte ordningens ekvation, vilket han gjorde m.h.a. elliptiska funktioner. Han specialicerade sig i övrigt i analys och egenskaperna av elliptiska funktioner.

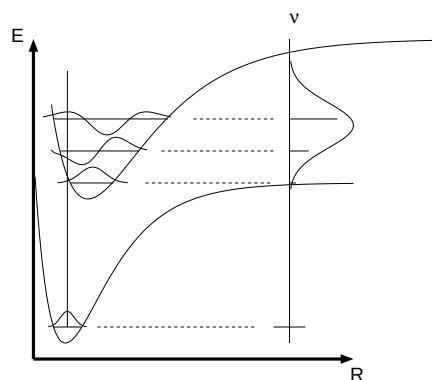


Fig. III.4. Franck-Condon principen och dess inverkan på det elektroniska spektrets finstruktur. Exemplet är $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ övergången i CO .

III.2. Harmonisk oscillator

Ekvation (III.10) beskriver en tvåatomig molekyls vibrationsrörelser kvantmekaniskt. Ekvationen kan lösas analytiskt om uttrycket för potentialenergin, $V(r)$, väljs på ett visst sätt.

I den harmoniska approximationen antas kraften, som påverkar atomerna i den tvåatomiga molekylen, följa **Hookes lag**²

$$F = -fq \quad (\text{III.16})$$

där q är förskjutning från jämviktsläget,

$$q = r - r_e. \quad (\text{III.17})$$

Den motsvarande potentialenergin fås från differentialekvationen

$$dV = -F dq \quad (\text{III.18})$$

som

$$V = \frac{1}{2}fq^2. \quad (\text{III.19})$$

Löser man ekv. (III.10) med denna potentialfunktion får man energinivåerna

$$E_v = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) \quad (\text{III.20})$$

² Robert Hooke (1635 - 1703). Engelsk fysiker. Han är mest känd för sina bidrag till teorin om ljusets vågkaraktär och allmän gravitation samt mätningar av atmosfärens tryck. Han uttryckte många viktiga fysikaliska ideer men fullbordade få av dem. Han skulle säkert uppskattas mera som en fysiker om han skulle ha koncentrerat sig på färre områden. Han var en besvärlig personlighet som beskyllde Newton och andra samtida fysiker för att ha publicerat ideer som egentligen var hans.

med den **fundamentala vibrationsfrekvensen**

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}. \quad (\text{III.21})$$

Vibrationskvanttalet v är 0, 1,

Betrakta som exempel en väteatom, vars massa är

$$\begin{aligned} m_H &= 1.0079 \text{ amu} \\ &= 1.0079 \cdot 1.6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ &= 1.6737 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Vätemolekylens reducerade massa är

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_H \cdot m_H}{m_H + m_H} \\ &= \frac{1}{2} m_H = 8.3686 \cdot 10^{-28} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Kraftkonstanten $f = 573.4 \text{ Nm}^{-1}$. Då är den fundamentala frekvensen

$$\begin{aligned} \nu_e &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{573.4 \text{ Nm}^{-1}}{8.3686 \cdot 10^{-28} \text{ kg}}} \\ &= 1.317 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \\ \tilde{\nu}_e &= \frac{\nu_e}{c} \\ &= \frac{1.317 \cdot 10^{14} \text{ Hz}}{2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cms}^{-1}} \\ &= 4395 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Observera, att molekylen alltid har åtminstone **nollpunktsenergin**

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_e. \quad (\text{III.22})$$

Avståndet mellan två konsekutiva vibrationsnivåer är i denna approximation konstant och oberoende av kvanttalet.

$$\Delta E(n \rightarrow n+1) = h \nu_e. \quad (\text{III.23})$$

En potentialenergikurva och vibrationsnivåer för en harmonisk oscillator visas i Fig. III.5. Observera, att potentialenergikurvan i den harmoniska approximationen är orealistisk ty den tillåter inte dissociering.

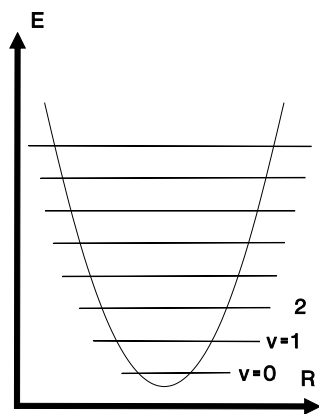


Fig. III.5. Harmonisk oscillator.

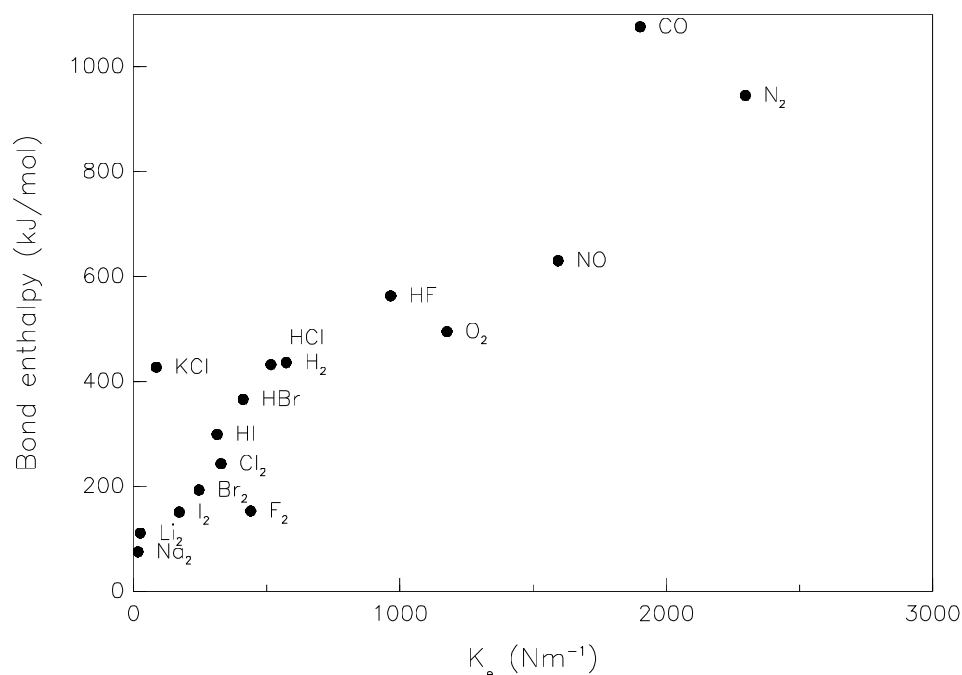


Fig. III.6. Korrelationen mellan kraftkonstanten och bindningsentalpin i tvåatomiga molekyler.

Kraftkonstanten f och således också töjningsfrekvensen är proportionell mot den kemiska bindningens styrka (dissocieringsentalpin). Detta exemplifieras i Fig. III.6.

En mycket användbar metod att identifiera vibrationer är att studera isotopsubstituerade molekyler, oftast deutererade. Formel (III.21) visar, att vibrationsfrekvenserna i de deutererade molekylerna är mindre. Formeln tyder på en faktor på $\sqrt{2}$ för vibrationer som berör endast protonerna. Mindre faktorer observeras oftast i verkliga spektra. T. ex. den observerade vibrationsfrekvensen för molekylen H_2 är 4401.21 cm^{-1} och för D_2 3115.5 cm^{-1} .

III.3. Anharmonisk oscillator

Potentialenergikurvan $V(R)$ i ekvation (III.9) är aldrig en parabel som den harmoniska approximationen förutsätter (se Fig. III.7.). Avvikelserna från den harmoniska potentialen kallas **anharmonicitet**.

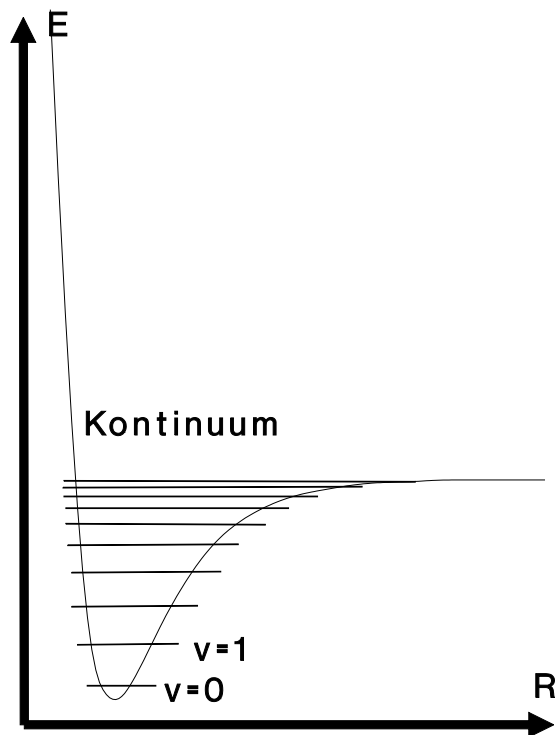


Fig. III.7. Potentialenergikurva för en anharmonisk oscillator.

Det finns två olika sätt att matematiskt ta hänsyn till anharmoniciteten:

- (1) Använd en bättre potentialenergifunktion $V(r)$, dock en sådan, att Schrödingers ekvation kan lösas analytiskt. En sådan funktion är **Morse-potentialen**

$$V(q) = D_e [1 - e^{-\alpha q}]^2 \quad (\text{III.24})$$

(se KK I). Uttrycket för energinivåerna blir

$$E_v = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(v + \frac{1}{2})^2. \quad (\text{III.25})$$

Storheten x_e kallas **anharmonicitetskonstant**.

- (2) Använd en **Taylor-utveckling**³ för $V(r)$. Detta leder till en serieutveckling även för

³ Brook Taylor (1685 - 1731). Engelsk matematiker. Han forskade i differentialekvationer och utvecklade Taylor-serierna för att kunna lösa dem.

energinivåerna,

$$E_v = h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (\text{III.26})$$

Formeln (III.26) tillåter oss att beräkna energin (toppens läge) för övergången $v \rightarrow v + 1$ som

$$\begin{aligned} E_{v+1} &= h\nu_e(v + \frac{3}{2}) - h\nu_e x_e(v + \frac{3}{2})^2 + \dots \\ E_v &= h\nu_e(v + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

$$\Delta E = h\nu_e - 2h\nu_e x_e(v + 1)$$

Om detta framställs grafiskt, ger linjens lutning anharmoniciteten, se Fig. III.8.

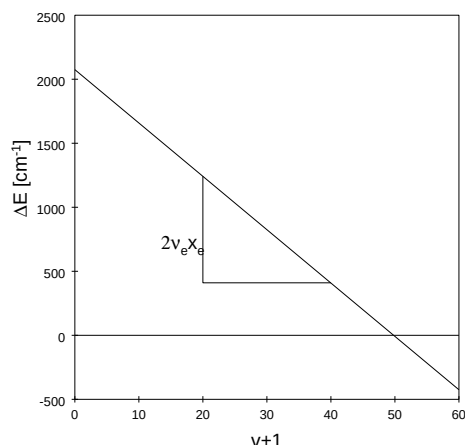


Fig. III.8. Grafisk bestämning av anharmoniciteten.

Dissociationsenergin D_0 kan bestämmas, eftersom avståndet mellan energinivåerna närmar sig noll vid dissocieringsgränsen. Låt m vara det högsta tillåtna värdet av vibrationskvantalet. Då ger ekvation (III.27) resultatet

$$\begin{aligned} h\nu_e - 2h\nu_e x_e(m) &= 0 \\ \Rightarrow m &= \frac{1}{2x_e} \\ \Rightarrow D_0 &= E_m - E_0 \\ &= h\nu_e(m + \frac{1}{2}) - h\nu_e x_e(m + \frac{1}{2})^2 \\ &\quad - h\nu_e(\frac{1}{2}) + h\nu_e x_e(\frac{1}{2})^2 \\ &= h\nu_e(\frac{1}{x_e} - 2)/4 \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

En jämförelse av den harmoniska och den anharmoniska approximationen med experimentet visas i Tabell III.2.

Transition	Description	$\tilde{\nu}_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_{calc}(\text{cm}^{-1})$	
			Harmonic oscillator	Anharmonic oscillator
$0 \rightarrow 1$	Fundamental	2,885.9	(2,885.9)	2,885.70
$0 \rightarrow 2$	First overtone	5,668.0	5,771.8	5,668.20
$0 \rightarrow 3$	Second overtone	8,347.0	8,657.7	8,347.50
$0 \rightarrow 4$	Third overtone	10,923.1	11,543.6	10,923.6
$0 \rightarrow 5$	Fourth overtone	13,396.5	14,429.5	13,396.5

Tabell III.2. En jämförelse av de beräknade och experimentella vibrationsenerginivåerna i *HCl*.

En sammanfattning av vibrationsfrekvenser och kraftkonstanter för några tvåatomiga molekyler ges i Tabell III.3.

Molecule	Fundamental frequency cm^{-1}	$\tilde{\nu}_e(\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$k_e(\text{Nm}^{-1})$	Bond enthalpy (kJ/mol)	Free energy (kJ/mol)
<i>H</i> ₂	4159.5	4395.3	117.90	573.4	436	406
<i>D</i> ₂	2990.3	3118.5	64.10	576.9	-	-
<i>HF</i>	3958.4	4138.52	90.069	965.5	563	533
<i>HCl</i>	2885.7	2988.90	51.60	515.74	432	404
<i>HBr</i>	2559.2	2649.67	45.21	411.6	366	339
<i>HI</i>	2230.0	2309.5	39.73	314.1	299	272
<i>CO</i>	2143.3	2170.21	13.461	1902	1076	1040
<i>NO</i>	1876.1	1904.03	13.97	1594	630	599
<i>F</i> ₂	892	-	-	440	153	119
<i>Cl</i> ₂	556.9	564.9	4.0	328.6	243	211
⁷⁹ <i>Br</i> ⁸¹ <i>Br</i>	321	323.2	1.07	245.8	193	162
<i>I</i> ₂	213.4	214.57	0.6127	172.1	151	121
<i>O</i> ₂	1556.2	1580.361	12.0730	1177	495	460
<i>N</i> ₂	2330.7	2359.61	14.456	2297	945	911
<i>Li</i> ₂	346.3	351.44	2.592	25.5	111	86.9
<i>Na</i> ₂	157.8	159.23	0.726	17.2	75.3	52.3
<i>KCl</i>	278	280	0.9	85.9	427	402

Tabell III.3. Data för några tvåatomiga molekyler.

III.4. Populationerna

I den klassiska termodynamiken antar man vid många sammanhang att varje energinivå innehåller lika många molekyler, dvs. har lika **populationer**. Detta är inte fallet. I frånvaro av all energi skulle alla molekyler ligga i den lägsta energinivån. Om inte någon annan energi finns så förmår värmeenergin ändå excitera molekyler till högre energinivåer. Ju närmare varandra nivåerna ligger desto flera molekyler kan exciteras och populationerna i de högre nivåerna ökar. Värmeenergin bestäms av temperaturen via ekvationen

$$E = kT, \quad (\text{III.29})$$

där k är **Boltzmann-konstanten**.⁴ Observera, att även om $kT = 4.14 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 208 \text{ cm}^{-1}$ vid 300 K kan nivåer på betydligt högre energier innehålla molekyler eftersom kT bara ger medelvärdet av värmeenergin och vissa molekyler kan ha större energier. Populationerna i de olika nivåerna bestäms av Maxwell-Boltzmann fördelningen.

Populationerna

Låt i och j vara två tillstånd hos en molekyl med energierna E_i respektive E_j . Då ger **Maxwell - Boltzmann fördelningen**⁵ förhållandet av **populationerna** n_i respektive n_j i dessa nivåer som

$$\frac{n_j}{n_i} = \left(\frac{g_j}{g_i} \right) \left(e^{\frac{-E_j}{kT}} / e^{\frac{-E_i}{kT}} \right) = \left(\frac{g_j}{g_i} \right) e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (\text{III.30})$$

där g_i är degenerationsgraden av tillståndet i .

I vibrationspektroskopi väljer man $i = 0$ och $j = v$. Energierna för vibrationsnivåerna fås från ekvation (III.20). Då är

$$\frac{n_v}{n_0} = e^{-vh\nu_e/kT}. \quad (\text{III.31})$$

Nu är alltså $kT = 4.14 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 208 \text{ cm}^{-1}$ vid 300 K. Eftersom vibrationsenergin normalt är rätt stor jämfört med detta tal, är de flesta molekylerna i den lägsta nivån, se Fig. III.9. Ingen fara för mättnad finns.

Man kan alltså lugnt anta, att alla molekyler befinner sig normalt i grundtillståndet.

⁴ Ludwig Boltzmann (1844 - 1906). Österrikisk fysiker, professor vid universitetet i Wien från 1895 till hans självmord 1906.

⁵ James Clerk Maxwell (1831 - 1879). Professor i experimentell fysik vid Cambridge universitet i England. Han skrev vetenskapliga inlägg till the Royal Society vid 15 års åldern. Hans viktigaste bidrag i elektromagnetismen skrev han medan han studerade för magistersexamen i Cambridge. Han lade en matematisk grund för den kinetiska gasteorin.

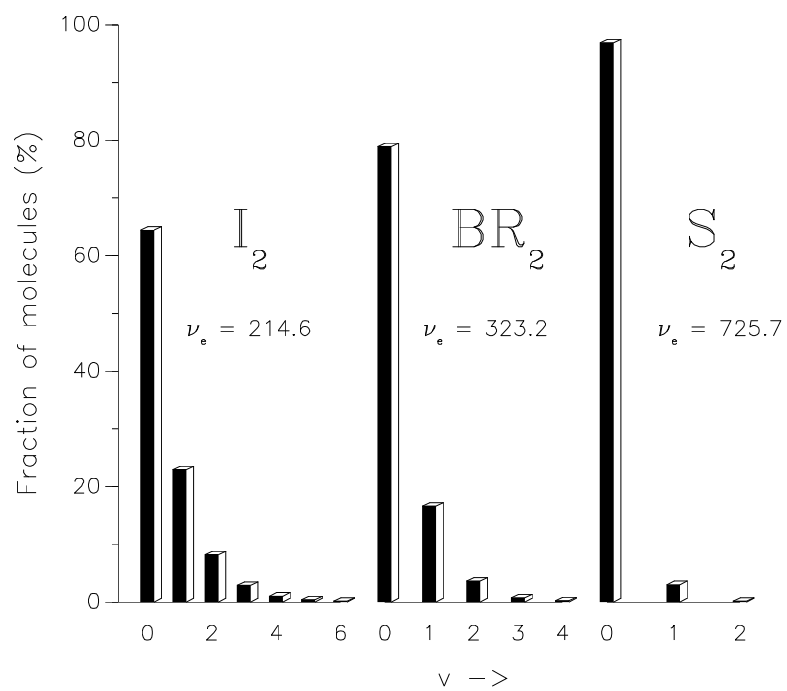


Fig. III.9. Populationerna av vibrationsnivåerna i I_2 , Br_2 och S_2 vid 300 K.

III.5. Frihetsgraderna

Det totala antalet **rörelsefriheter** för N atomer är $3N$: varje atom kan röra sig i x , y och z riktningarna. Separering av rörelserna (se kapitel 1.) visar, att man bör utesluta **hela molekylen translationer** (koordinaterna X, Y, Z i (III.2), 3 frihetsgrader) och **hela molekylen rotationer** (koordinaterna θ och ϕ i (III.7), 2 frihetsgrader i lineära molekyler och 3 frihetsgrader i övriga fleratomiga molekyler).

Antalet frihetsgrader, som beskriver molekylen **interna vibrationsrörelser**, är $3N - 6$ (eller $3N - 5$ i lineära molekyler).

Man kan definiera vibrationsrörelserna så, att de är oberoende av varandra (**normalkoordinater**). Då har man ett skilt vibrationskvanttal och en skild uppsättning vibrationsnivåer för varje rörelse. Denna situation visualiseras i Fig. III.10.

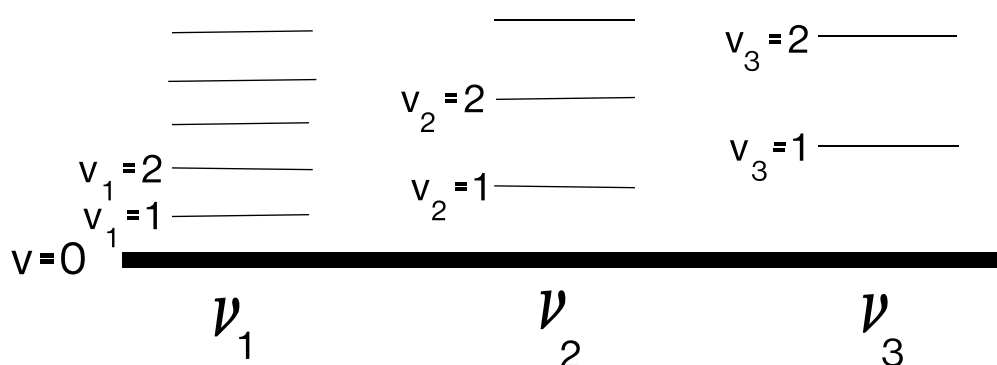


Fig. III.10. Normalvibrationer.

Analysen av populationsfördelningen visar, att man behöver betrakta endast grundtillståndet $v = 0$ för varje frihetsgrad under normala förhållanden. Ingen av vibrationsrörelserna är exciterad.

Den vanligaste typen av övergångar är $v = 0 \rightarrow 1$. Ingen enkel urvalsregel existerar utan övergångarnas sannolikhet måste utredas på basen av deras symmetriegenskaper.

III.6. Normalkoordinater

Betrakta en pendel med **kraftkonstanten** f . Om den är en harmonisk oscillator är den återställande kraften

$$F = -f \cdot q \quad (\text{III.32})$$

och den fundamentala vibrationsfrekvensen

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}. \quad (\text{III.33})$$

Betrakta två identiska pendlar med kraftkonstanten f . Anta, att de inte kan växelverka med varandra. Då beskrivs systemet av ekvationerna

$$\begin{aligned} F_1 &= -f \cdot q_1 \\ F_2 &= -f \cdot q_2. \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

Båda pendlarna oscillerar med frekvensen

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (\text{III.35})$$

så att man observerar endast en vibrationsfrekvens i systemet.

Betrakta två identiska oscillatorer som påverkar varandra. Då är krafterna

$$\begin{aligned} F_1 &= -f \cdot q_1 + f_{12} \cdot q_2 \\ F_2 &= f_{12} \cdot q_2 - f \cdot q_1. \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

Kopplingskonstanten f_{12} anger hur kraftigt den ena oscillatorn påverkar den andra. Systemet uppvisar **två** vibrationsfrekvenser ν_s och ν_a .

Det är inte möjligt att urskilja enskilda oscillatorer i ett system, som växelverkar. Rörelserna sträcker sig över hela systemet så att alla oscillatorer bidrar. I fallet ovan observeras ett rörelsetillstånd där båda pendlarna rör sig i samma takt (symmetriskt) och ett rörelsetillstånd där de rör sig i motsatt takt (antisymmetriskt).

Rörelserna i ett kopplat system följer systemets symmetri.

Vibrationsfrekvensen för en enskild $C = O$ bindning är 2170 cm^{-1} . Kolmonoxid uppvisar denna frekvens. I koldioxid finns två $C = O$ bindningar, som växelverkar. Således observerar man två töjningsfrekvenser, 1340 cm^{-1} för den symmetriska rörelsen och 2349 cm^{-1} för den antisymmetriska rörelsen. (Dessutom observeras en böjningsfrekvens vid 667 cm^{-1} .)

Molekylens kraftkonstanter och kopplingskonstanter bildar en **kraftkonstantmatris**.

Koldioxid har $3 \cdot 3 - 5$ frihetsgrader eller enskilda rörelser som måste beaktas. Två är töjningar av de två identiska bindningarna. Beteckna kraftkonstanten för bindningarna med f_R och kopplingskonstanten mellan dem med f_{RR} . Två av frihetsgraderna är böjningar som också är identiska. Beteckna kraftkonstanten och kopplingskonstanten för böjningarna med f_θ respektive $f_{\theta\theta}$. Ändringarna i bindingsavståndet påverkar också böjningsrörelserna. Den motsvarande kopplingskonstanten är $f_{R\theta}$. Kraftkonstantmatrisen för koldioxid lyder

$$\begin{pmatrix} f_R & f_{RR} & f_{R\theta} & f_{R\theta} \\ f_{RR} & f_R & f_{R\theta} & f_{R\theta} \\ f_{R\theta} & f_{R\theta} & f_\theta & f_{\theta\theta} \\ f_{R\theta} & f_{R\theta} & f_{\theta\theta} & f_\theta \end{pmatrix}$$

För CO_2 är kopplingskonstanterna $f_{R\theta}$ och $f_{\theta\theta}$ mycket små och matrisen kan approximeras som

$$\begin{pmatrix} f_R & f_{RR} & 0 & 0 \\ f_{RR} & f_R & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_\theta \end{pmatrix}$$

Vattenmolekylen har två kemiska bindningar precis som koldioxid och därför två töjningsvibrationer, en symmetrisk (ν_s vid 3652 cm^{-1}) och en antisymmetrisk (ν_{as} vid 3756 cm^{-1}). Dessutom kan $H - O - H$ vinkeln böjas vilket ger en böjningsvibration (δ vid 1595 cm^{-1}). Vibrationsrörelserna och det resulterande spektret visas i Fig. III.11. I figuren ges både det vanliga vattnets och det deutererade vattnets spektrum för att illustrera isotopeffekten.

Etenmolekylens normalrörelser visas i Fig. III.12. I tabellen anges även symmetri-beteckning för varje vibrationsrörelse samt vibrationsfrekvens och symbol som visar om spektrallinjen observeras i ir eller raman spektret. På grund av den höga symmetrin är ingen av vibrationerna i eten aktiv både i ir och i raman.

Etenmolekylens vibrationsspektra, både ir och raman, visas i Fig. III.13.

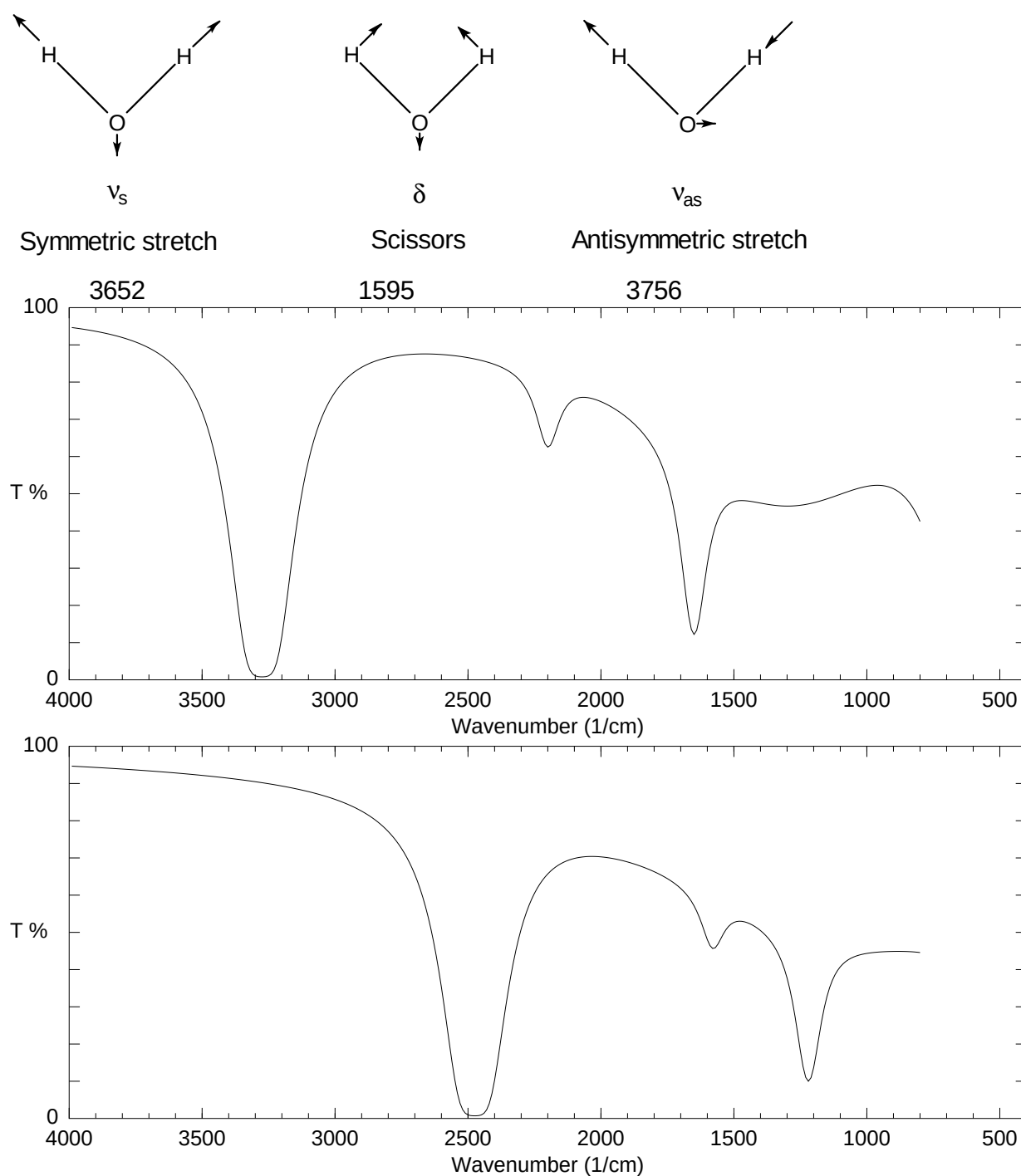


Fig. III.11. Vattenmolekylens normalrörelser samt vattnets och deuteriumoxidens ir spektra i en cirkulär cell.

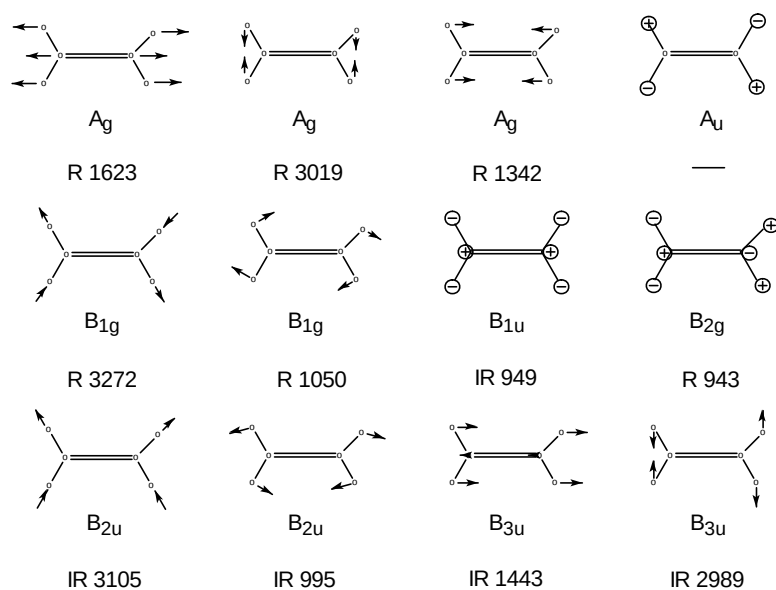


Fig. III.12. Etenmolekylens normalrörelser med symmetribeteckningar, uppgift om ir eller raman aktivitet samt vibrationsvågtalet.

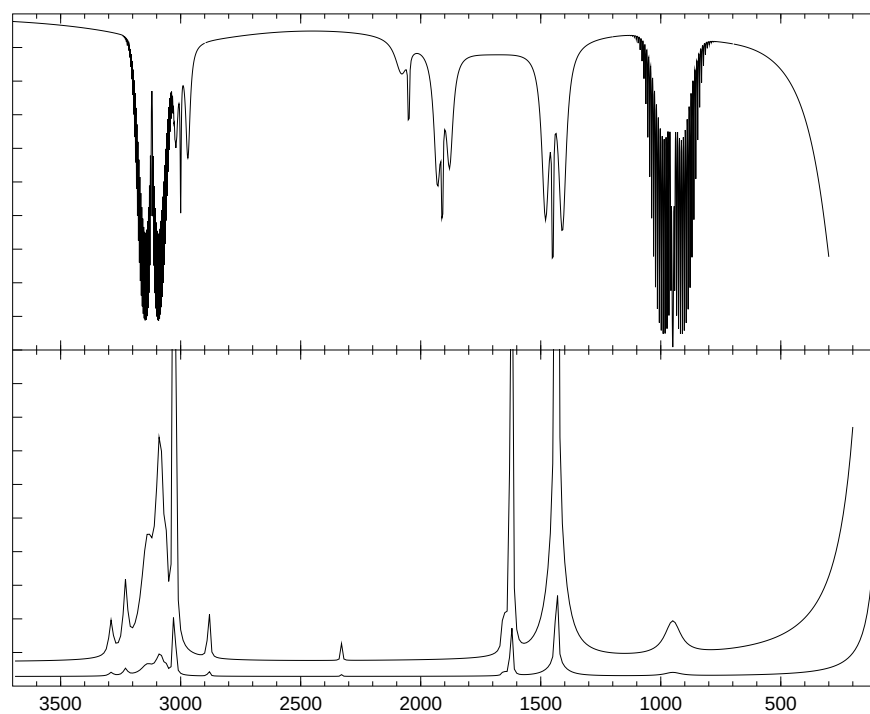


Fig. III.13. Etenmolekylens ir och raman spektra i gasfas.

III.7. Gruppvibrationer

En **gruppvibration** är en vibrationsrörelse som berör endast och är karakteristisk för en funktionell grupp.

Diskussionen ovan visar, att en stor del av kopplingskonstanterna kan vara negligerbart små. Om kopplingskonstanterna mellan bindningarna i en funktionell grupp och de övriga bindningarna i molekylen är nollor är vissa normalvibrationer begränsade till den funktionella gruppen. Sådana normalvibrationer är karakteristiska för den funktionella gruppen och har samma frekvens oberoende av molekylen till vilken den funktionella gruppen är bunden.

En CH_2 -grupp i molekylerna $R-CH_2-R'$ ger upphov till frekvenserna 2926 cm^{-1} (antisymmetrisk töjning), 2853 cm^{-1} (symmetrisk töjning) och 1467 cm^{-1} (böjning) oberoende av R och R' .

Den viktigaste tillämpningen av IR-spektrometrin är (organisk) kvalitativ analys. Detta görs på basen av vibrationsfrekvenser, som är karakteristiska för funktionella grupper.

Hur analyserar man ett spektrum? Töjningsvibrationerna brukar vara en bättre begynnelsepunkt än böjningarna. Därför börjar man från de största vågtalen. Några av de viktigaste töjningsfrekvenserna finns givna i Tabell III.4. Hittar man en kandidat, går man till en tabell över typiska frekvenser, t.ex. tabellen i *Handbook of Chemistry and Physics*, och kollar vilka andra frekvenser som bör finnas i spektret.

Bond	Type of Compound	Frequency (cm^{-1})	Intensity
$C-H$	alkane	2800 - 3000	strong
$=C-H$	alkene or arene	3000 - 3100	medium
$\equiv C-H$	alkyne	3300	strong
$C=C$	alkene	1620 - 1680	variable
$C\equiv C$	alkyne	2100 - 2260	variable
$C\equiv N$	nitrile	2200 - 2300	variable
$C=O$	ketones, aldehydes acids, esters	1700 - 1750	strong
$O-H$	alcohols	3590-3650	variable, sharp
	H-bonded alcohols	3200 - 3400	strong, broad
	H-bonded acids	2500 - 3000	variable, broad
$N-H$	amines	3300 - 3500	medium

Tabell III.4. Typiska töjningsfrekvenser i organiska molekyler.

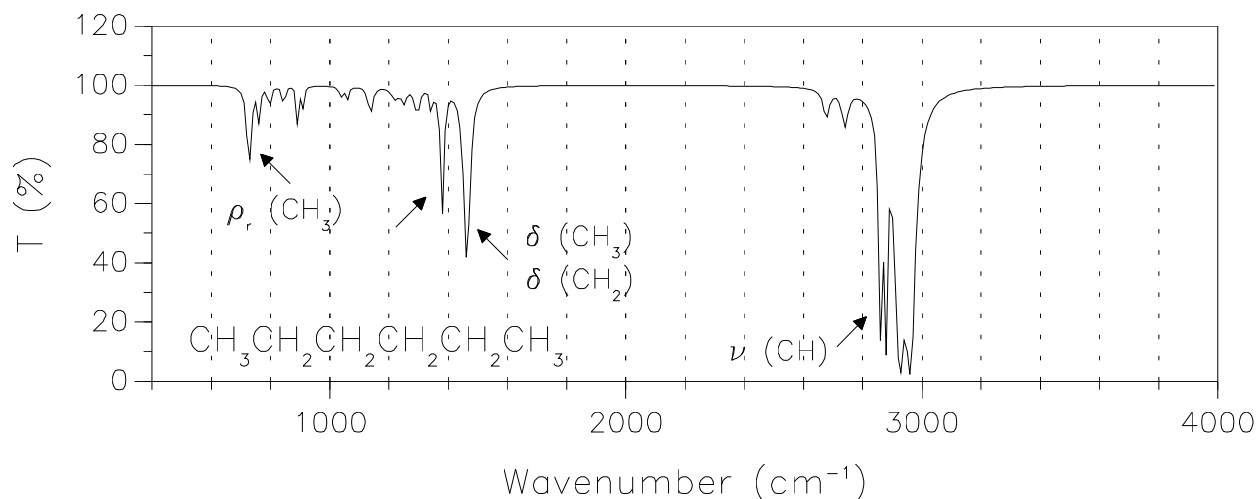


Fig. III.14. IR-spektrum av hexan.

Spektrat av hexan i Fig. III.14. har en intensiv absorption strax under 3000 cm^{-1} . Detta tyder på en $C-H$ töjning i ett mättat kolväte.

CH_3 böjningarna ligger vid $1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ och $1430\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$. Dessa täcks av CH_2 böjningarna inom området $1430\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$. Metylgruppens vibrationer illustreras i Fig. III.15.

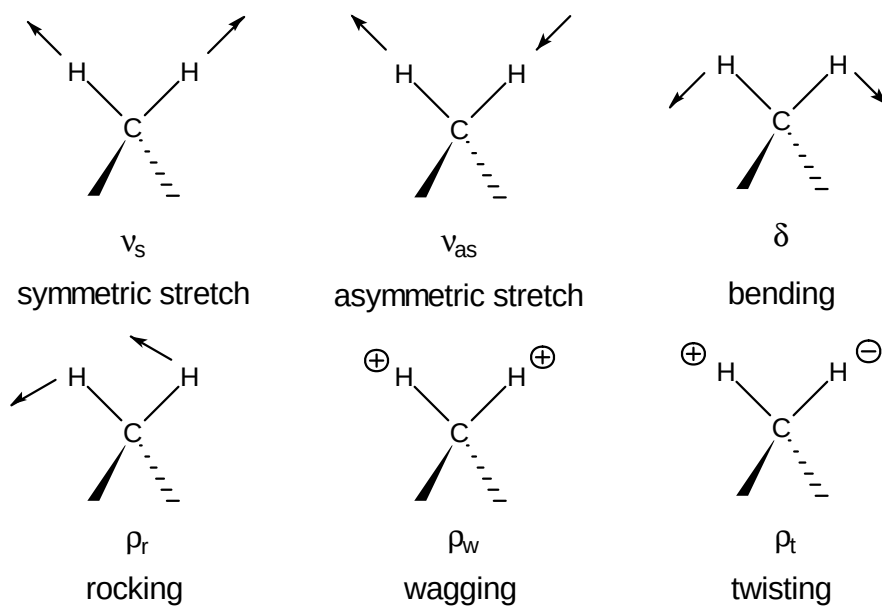


Fig. III.15. Metylgruppens rörelser.

En jämförelse av CH_3 och CH_2 svängningarna visas i Fig. III.16.

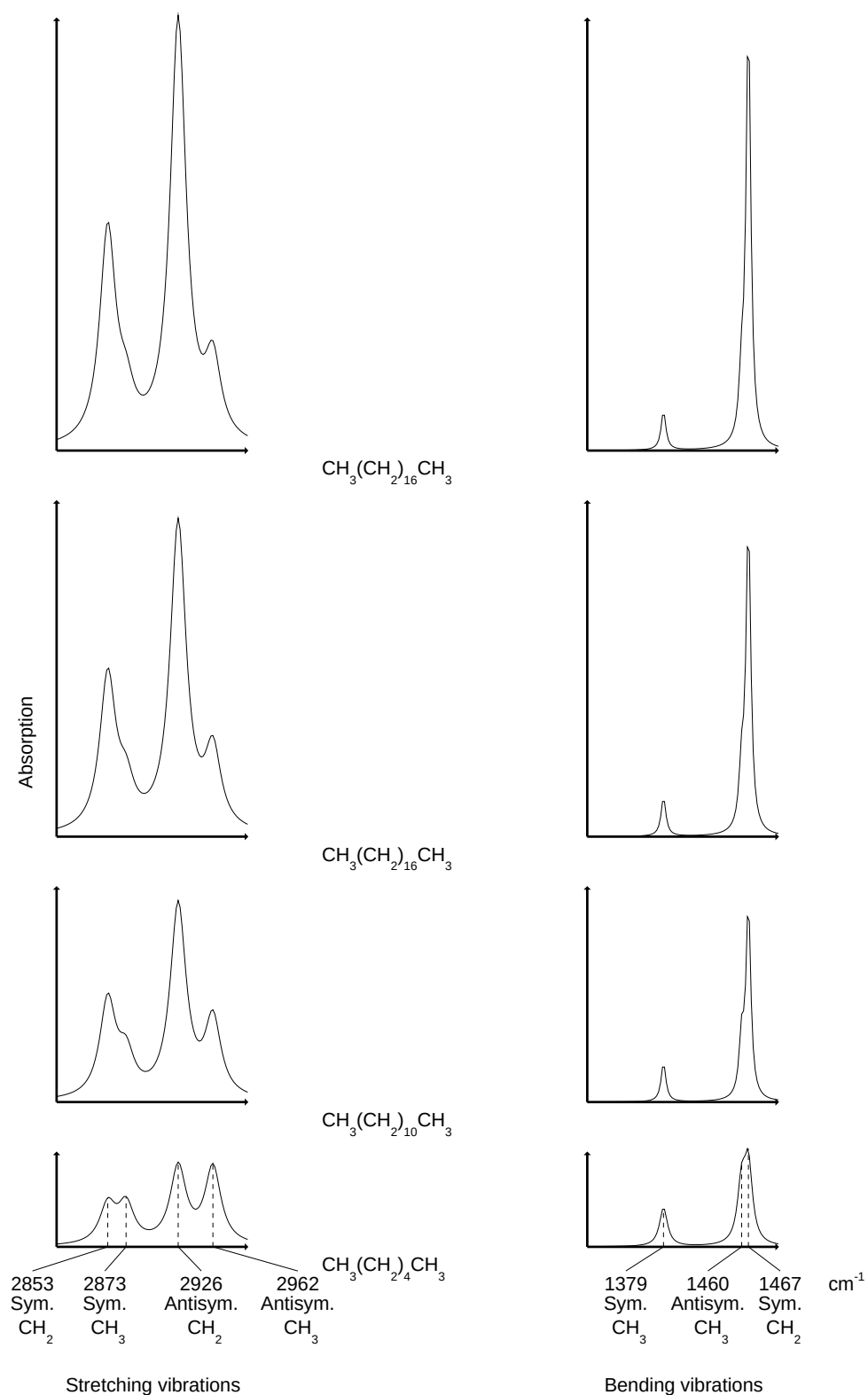
Fig. III.16. Jämförelse av svängningarna hos CH_2 och CH_3 -grupperna.

Fig. III.17. visar typiska IR-frekvenser av en vinylgrupp.

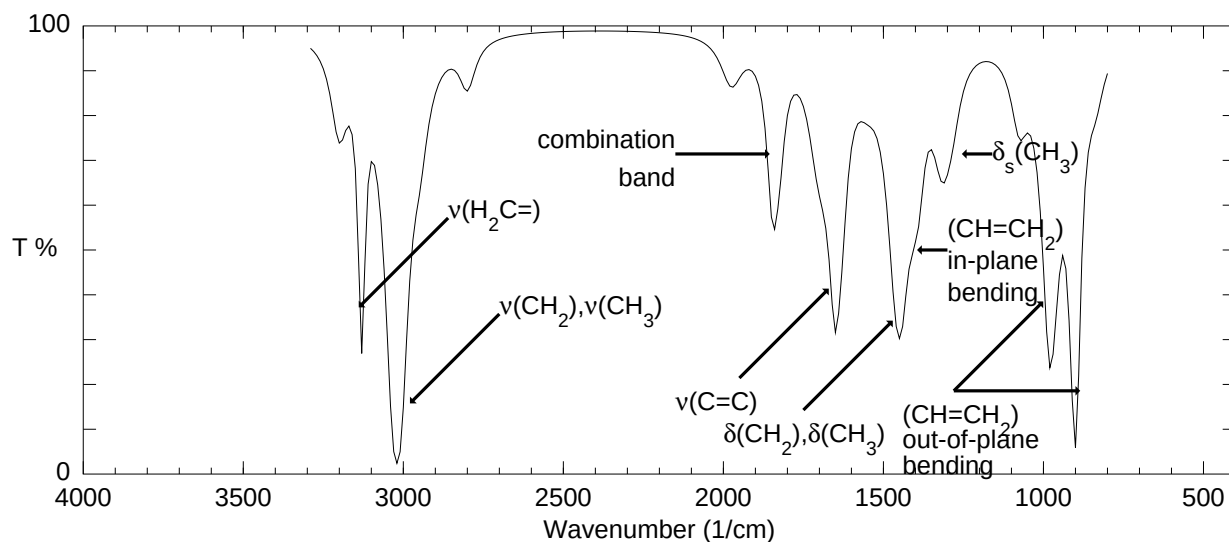


Fig. III.17. Frekvenser i molekyler med en dubbelbindning: infrarödspektret av 1-buten.

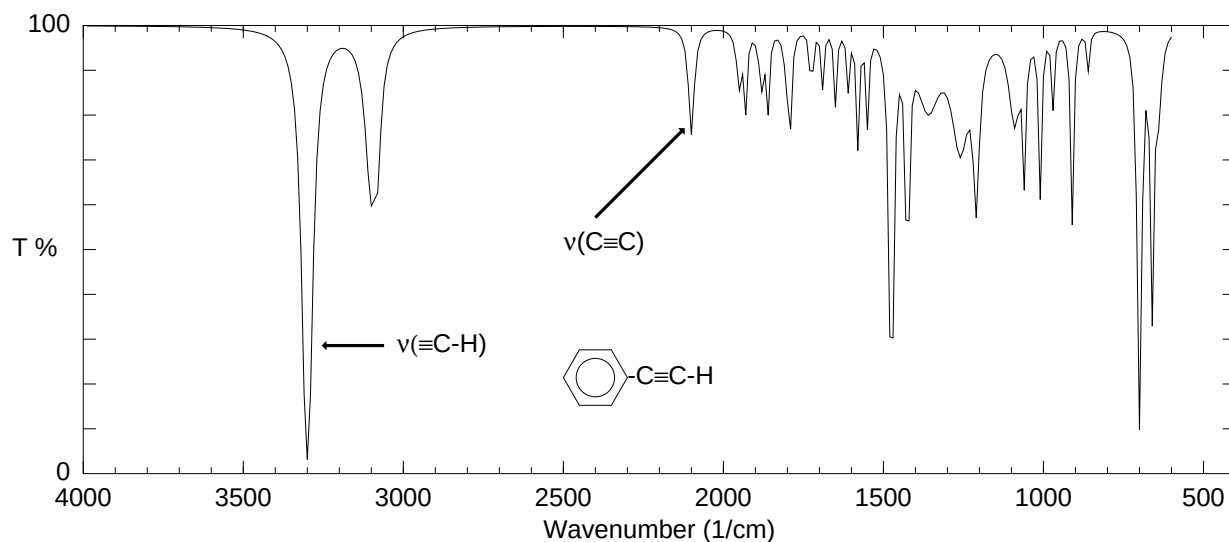


Fig. III.18. Frekvenser i molekyler med en trippelbindning: infrarödspektret av feny-lacetylen.

Fig. III.18. visar frekvenser av molekyler med en tredubbel bindning.

Fig. III.19. visar frekvenser av aromatisk molekyler.

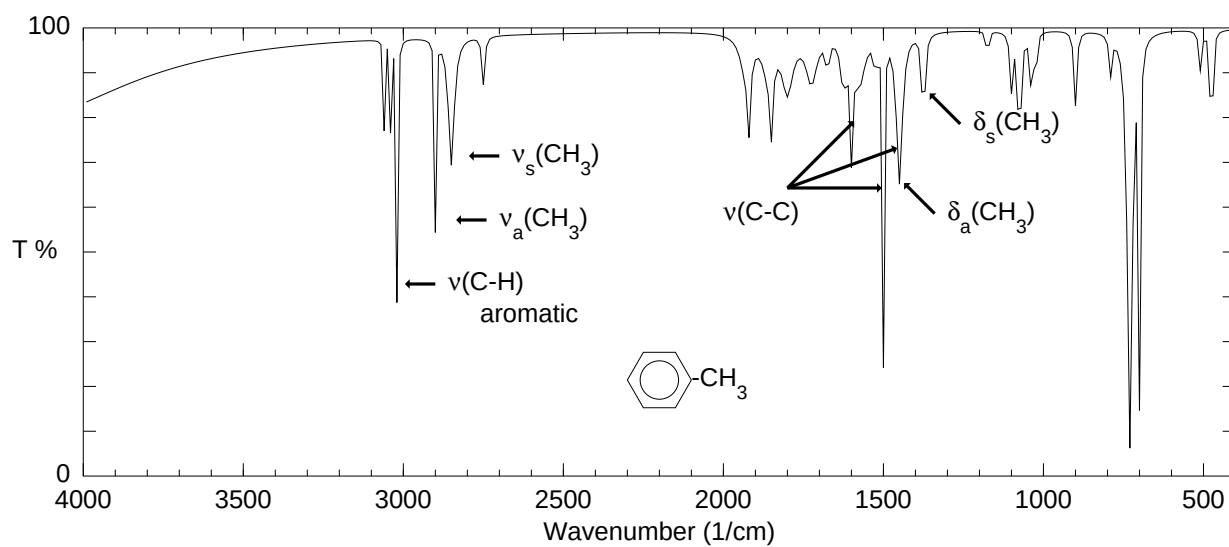


Fig. III.19. Frekvenser i aromatiska molekyler: infrarödspektret av toluen.

III.8. Vad observeras

I följande diskussion utgår man från den harmoniska approximationen. Då är excitationensenergierna additiva. I verkligheten orsakar anharmoniciteten små avvikelser från de beräknade övergångsenergierna.

Molekylens **grundtillstånd** är sådant, att ingen vibrationsrörelse är exciterad.

Fundamental övergång

Om normalvibrationen i exciteras till tillståndet $v_i = 1$, är övergångsenergin den **fundamentala** vibrationsfrekvensen $\tilde{\nu}_i$. En sådan övergång kallas **fundamental övergång**.

Om övergången är tillåten, ger detta upphov till de starkaste linjerna i spektret. Urvalsreglerna baserar sig på vibrationsrörelsernas symmetriegenskaper och diskuteras inte i denna kurs.

Övertton

Om en foton exciterar en svängning direkt till tillståndet med $v = 2$ eller högre, får man en **övertton**.

I harmoniska approximationen är övergångsenergin $2 \times \tilde{\nu}_i$ (eller högre multipel).

Om $v_i = 2$ är det fråga om den första övertonen, om $v_i = 3$, andra övertonen etc.

Den fundamentala frekvensen av normalvibrationen 2 i etan, $\tilde{\nu}_2$ beräknas vara 1375 cm^{-1} . Övergången till det första exciterade tillståndet är förbjuden och den fundamentala frekvensen observeras inte i IR spektret. Den första övertonen, som är en tillåten övergång, observeras som en mycket svag linje vid 2744 cm^{-1} i IR spektret.

Kombinationsvängning

Om en foton samtidigt exciterar två normalvibrationer till det första exciterade tillståndet, $v_i = 1$ och $v_j = 1$, har man en **kombinationsvängning**.

Då är övergångsenergin $\tilde{\nu}_i + \tilde{\nu}_j$.

Betrakta koltetrakloridmolekylen. De starka linjerna motsvarar fundamentala övergångar. $C-Cl$ töjningen, ν_1 kan observeras endast i raman vid 460 cm^{-1} . Böjningsdeformationen ν_2 förekommer också endast i raman vid 218 cm^{-1} medan ν_3 syns i området $750 - 800 \text{ cm}^{-1}$ och ν_4 vid 310 cm^{-1} både i ir och raman spektret. Den dubbla signalen i området $750 - 800 \text{ cm}^{-1}$ kommer från det att den starka fundamentala övergången ν_3 kolliderar med en kombinationssvängning ($\nu_1 + \nu_4$) som blandas och kombinationssvängningen som

egentligen förväntas vara svag stjäla intensitet av den starka fundamentala övergången. En sådan process kallas **Fermi-resonans**. De svaga linjerna är kombinationssvängningar och övertoner ($2\nu_4$ vid 635 cm^{-1} , $\nu_2 + \nu_3$ vid 980 cm^{-1} , $\nu_1 + \nu_3$ vid 1220 cm^{-1} och $2\nu_3$ vid 1520 cm^{-1}). Spektret visas i Fig. III.20.

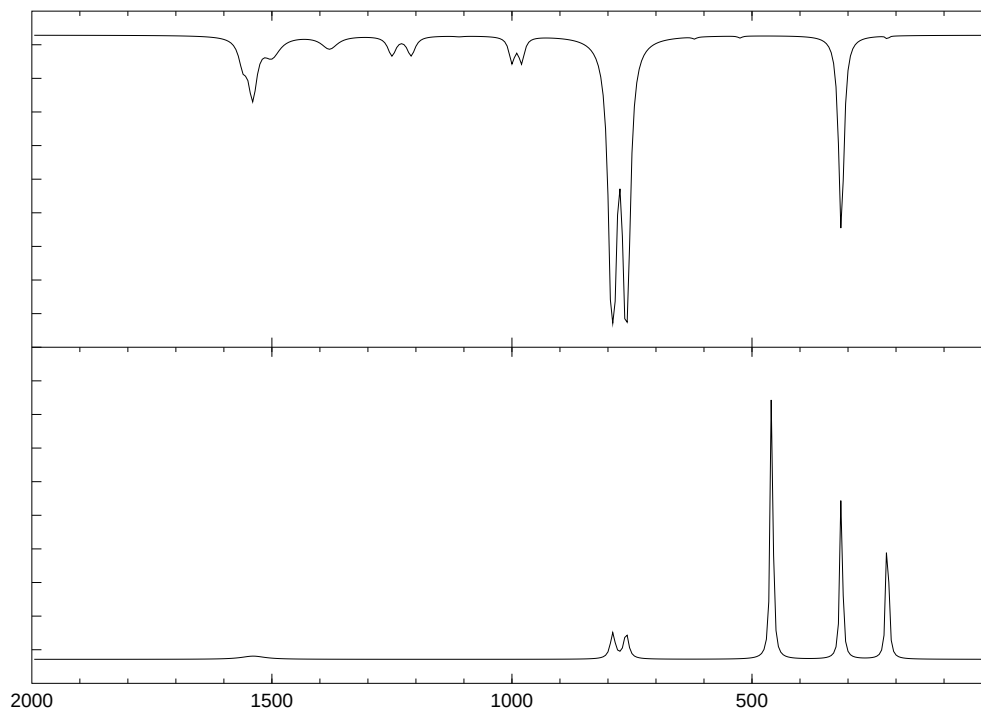


Fig. III.20. Koltetrakloridens ir och raman spektra.

Hot band

Om en foton exciterar en molekyl, som redan är i ett exciterat tillstånd med $v_i = 1$, pratar man om ett **hot band** (en het spektrallinje). Sluttillståndet har i ett sådant fall $v_i = 1$ och $v_j = 1$.

Övergångsenergin är $\tilde{\nu}_j$ eller samma som för den motsvarande fundamentala övergången i den harmoniska approximationen. I verkligheten observeras övergången vid något lägre energi p.g.a. anharmonicitet.

Störningar av olika typer förekommer ofta i ir spektra. De vanligaste spuriösa signalerna kommer från lösningsmedlet samt från koldioxid och vattenånga i luften. Koldioxid-signalen är en dubbel spektrallinje vid 2300 cm^{-1} . Vattenånga ger ofta en bred sekvens av skarpa toppar i området 1600 cm^{-1} och 3600 cm^{-1} .

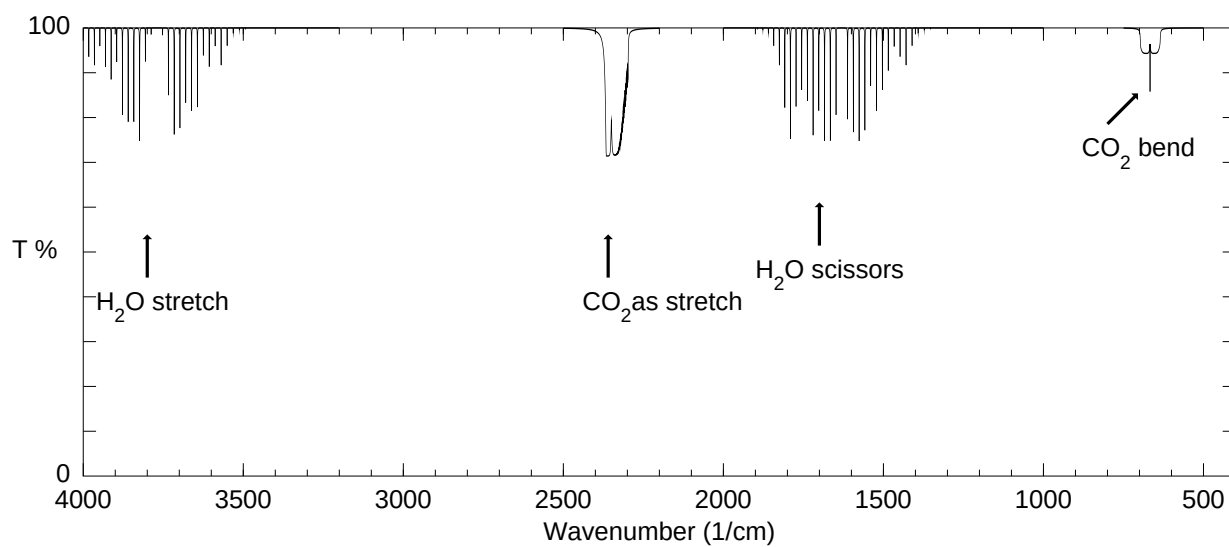


Fig. III.21. Två vanliga störningskällor är koldioxid och vattenånga i luften.

III.9. Mättekniker

Den vanligaste metoden att bestämma fundamentala vibrationsfrekvenser och att studera molekylen vibrationsrörelser är **infrarödspektrometrin**. Där är det alltså fråga om enkel absorption av fotoner med lämplig energi. Två olika mätmetoder används, dels en konventionell dispersiv metod, som baserar sig på en monokromator, och dels en interferometrisk metod. Dessa diskuteras i detalj senare i kapitlet.

Raman spektrometrin baserar sig på spridning och kompletterar IR spektroskopin eftersom urvalsreglerna i dessa två metoder är olika. Raman tekniken diskuteras senare mera ingående. Här konstateras bara, att den fysikaliska växelverkningsmekanismen bygger på den elektromagnetiska strålningens förmåga att polarisera molekylen, dvs. inducera ett dipolmoment.

I vissa sällsynta fall kan UV-vis spektret visa vibrationsfinstruktur. Då observerar man vibrationsnivåer i det **elektroniskt exciterade** tillståndet. UV fotoelektronspektret visar ibland vibrationsfinstruktur, som också hänför sig till det joniserade sluttillståndet.

Fluorescensspektret kan i vissa sällsynta fall visa vibrationsfinstruktur. Eftersom sluttillståndet i denna process är det elektroniska grundtillståndet, kan man studera högt exciterade vibrationsnivåer i det **elektroniska grundtillståndet**.

III.10. Dispersiv IR

Det konventionella sättet att producera ett IR spektrum är att dela upp de olika "färgerna" eller frekvenserna med en monokromator och att mäta intensiteten för varje frekvens skilt. Denna metod kallas **dispersiv IR**.

I de äldre spektrometrarna är de viktigaste källorna av infrarött ljus en **Nernst-tråden**⁶ eller en **Globar**. Nernst-tråd är en glödtråd gjord av oxider av sållsynta jordarter (vanligen Y, Zr eller Nb). Eftersom detta material är ledande i höga temperaturer, måste man använda någon annan anordning för att värma upp lampan till tändningspunkten. Globalar är en stav av kiselkarbid, som är ledande vid rumstemperaturen och därför lättare att använda. Den emitterar med något mindre intensitet i fjärran IR området än Nernst-tråden.

All optik i en IR-spektrometer är gjord av salter som *NaCl* eller *KBr* som är genomskinliga i IR-området. De är känsliga för fukt.

Monokromatorn består av antingen en prisma eller ett gitter som det dispersiva elementet. Den vanligaste monokromatortypen baserar sig på en prisma och en spegel, som är kopplade ihop till en **Littrow-spegel**.⁷ Man justerar monokromatorns våglängd genom att vrida på Littrow-spegeln. På detta sätt kommer man ner till 650 cm^{-1} (*NaCl*) eller 375 cm^{-1} (*KBr*). På högre våglängder ($1500 - 4000\text{ cm}^{-1}$) är dispersionsegenskaperna hos dessa kristaller dåliga och man brukar använda gitter i stället.

Detektion av infrarött ljus grundar sig på dess termiska egenskaper. Antingen har man ett **termoelement** eller en **Golay-cell**, som innehåller gas, som värms upp av IR-ljuset och påverkar en flexibel vägg.

Fig. III.22. visar en typisk IR-spektrometer.

⁶ Walther Hermann Nernst (1864 - 1941). Professor vid Göttingen och Berlin universitet. Grundade den fysikaliska kemin tillsammans med Ostwald, van't Hoff och Arrhenius. Han forskade i termo- och elektrokemi och dissociering av starka elektrolyter. Han upptäckte termo- och galvanomagnetiska effekter, utvecklade en metod för att mäta dielektricitetskonstanten av svagt ledande vätskor och en metod för att bestämma värmekapaciteten vid extrema temperaturer.

⁷ Joseph Johann von Littrow (1781 - 1840). Österrikisk astronom, professor vid Krakow och Kazan universitet och direktör vid observatoriet i Wien. Han forskade i praktisk och teoretisk astronomi.

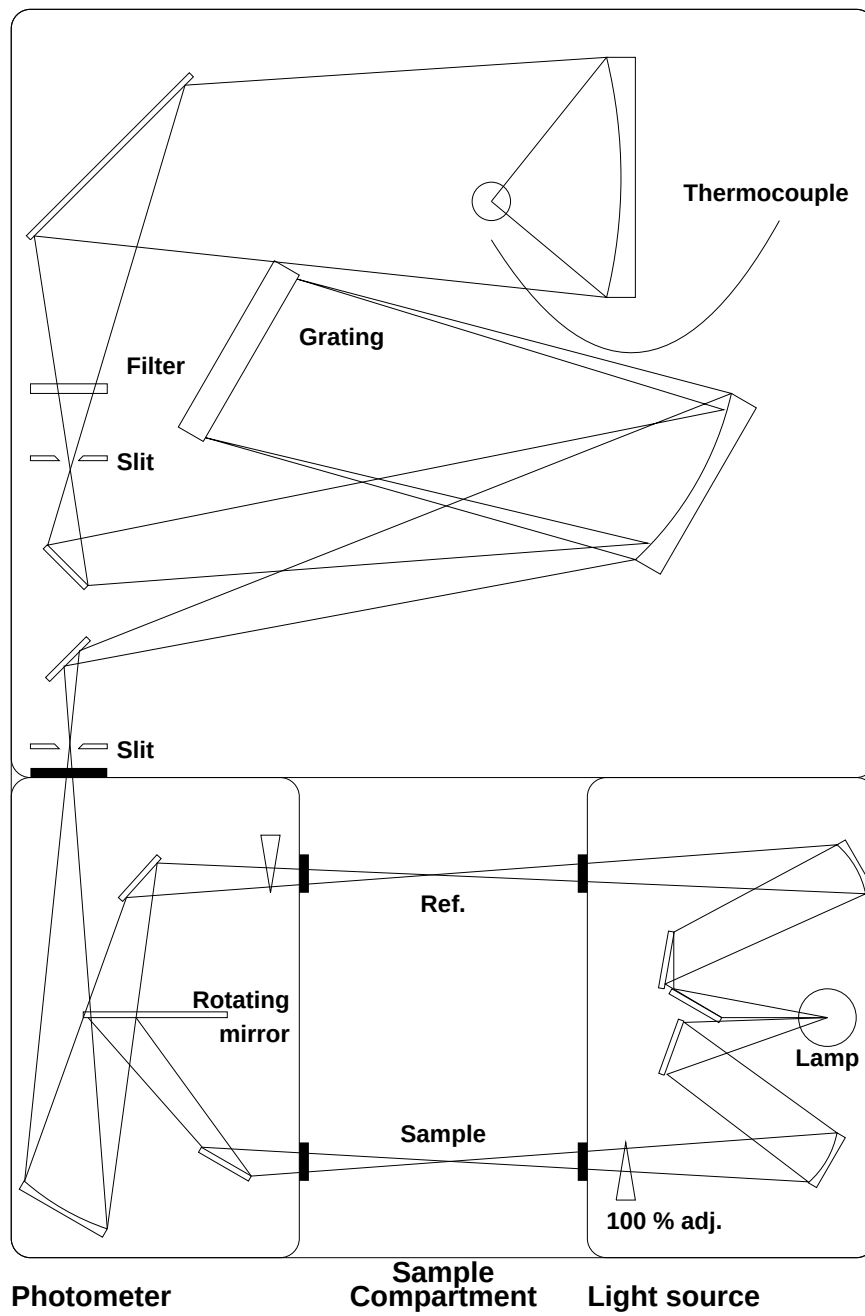


Fig. III.22. En IR-spektrometer av äldre modell.

III.11. FT-IR

I moderna spektrometrar använder man **interferenstechnik**. Ljuskällan är även i detta fall en *broad band* IR lampa, som ofta är ett keramiskt element. Detektorn är antingen ett termoelement (två olika metaller löds ihop) eller en bolometer (temperaturberoende resistor). Den mest centrala optiska komponenten i instrumentet är **Michelson interferometern**. Avståndsmätningen i interferometern görs ofta med en *HeNe* laser.

Interferometrar delas i följande klasser:

- 1) interferometrar, som **delar vågfronten** (t. ex. Young interferometer);
- 2) interferometrar, som **tudelar amplituden** (t. ex. Michelsons interferometer);
- 3) interferometrar, som **delar amplituden** (t. ex. Fabry-Perot interferometer).

Exempel på dessa typer diskuteras nedan.

En **Youngs interferometer**⁸ visas i Fig. III.23. Om man alltså har två hål i en skärm, bildas Youngs interferensringar. Betrakta två strålar, som har böjts vinkeln θ från en rät linje. Då är avstånden från hål till skärm olika för de två strålarna. Skillnaden i avståndet

$$\Delta = s \sin(\theta) \sim \frac{s\xi}{S}. \quad (\text{III.37})$$

Därför har de två strålarna olika faser när de når skärmen. Fasskillnaden är

$$2\delta = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} \sim \frac{2\pi s\xi}{S\lambda}. \quad (\text{III.38})$$

Elektriska vektorn för summan av två överlappande strålar är

$$E = 2E_0 \cos(\delta) \sim 2E_0 \cos\left(\frac{\pi s\xi}{S\lambda}\right). \quad (\text{III.39})$$

Effekten i kombinationsvägen är

$$S_c = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\epsilon} \cdot 4E_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi s\xi}{S\lambda}\right) = 2P \cos^2\left(\frac{\pi s\xi}{S\lambda}\right). \quad (\text{III.40})$$

⁸ Thomas Young (1773 - 1829). Engelsk fysiker och läkare. Han kallas ofta grundaren av teorin för ljusets vågkaraktär. Han var ett geni som barn (han hade läst igenom bibeln två gånger vid fyra års ålder) och blev en utsökt forskare. Hans arbeten om interferens utgjorde det viktigaste bidraget i ljusets teori sedan Newton. Hans tidiga arbeten om ljusets vågkaraktär togs inte på allvar innan Fresnel kunde komma med ytterligare bevismaterial.

Ljust område har man, om

$$\frac{\pi s \xi}{S \lambda} = k \pi \quad (k = \text{heltal}); \quad S_c = 2P. \quad (\text{III.41})$$

och mörkt område, om

$$\frac{\pi s \xi}{S \lambda} = (k + \frac{1}{2}) \pi \quad (k = \text{heltal}); \quad S_c = 2P. \quad (\text{III.42})$$

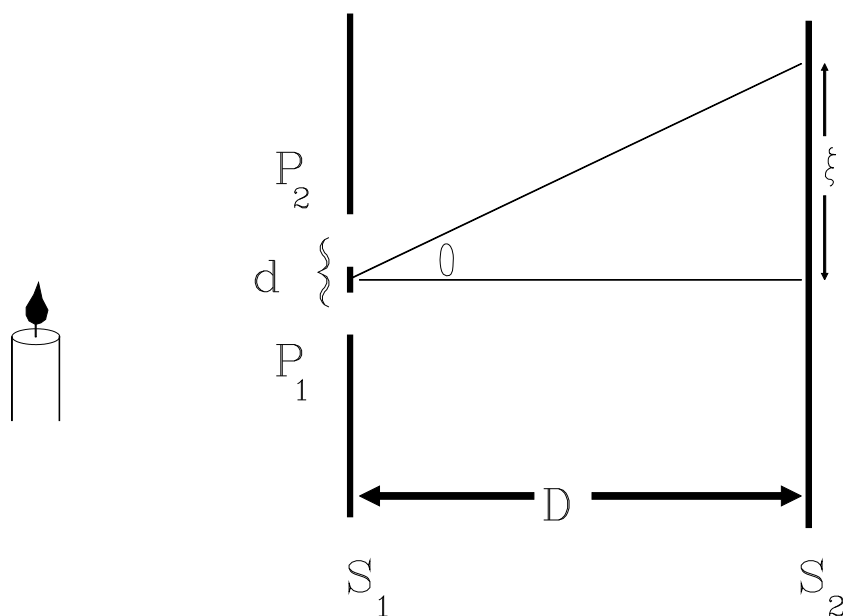


Fig. III.23. En Youngs inteferometer.

Michelsons interferometer⁹ visas i Fig. III.24. Betrakta läget där speglarna M_2 och M_3 är på samma avstånd. Då är den optiska vägen lika lång för bägge delarna av strålen. Om spegeln M_3 förskjuts, blir vägarna olika långa och man får en fasdifferens

$$2\delta = \frac{4\pi\xi}{\lambda}. \quad (\text{III.43})$$

Strålningen har då effekten

$$S(\xi) = P \cos^2 \left(\frac{2\pi\xi}{\lambda} \right). \quad (\text{III.44})$$

⁹ A. A. Michelson (1852 - 1931). Amerikansk genial fysiker. Han blev tidigt fascinerad av ljusets hastighet och började experimentera då han studerade vid the Naval Academy från vilken han utexaminerades år 1873. Anekdoten berättar att hans lärare hade frågat varför den unge Michelson slösade sin tid på sådana värdelösa experiment. Han fick Nobel-priset för dylika arbeten år 1907. Han utförde största delen av mätningarna av ljusets hastighet under de 10 åren han vistades vid the Case Institute of Technology. Sedan blev han professor i fysik vid Chigago universitet där han gjorde största delen av de berömda experimenten om ljusinterferens.

Detektorn ser mörkt [$S(\xi) = 0$], om $\xi = \frac{1}{2}\lambda(k + \frac{1}{2})$, och ljust [$S(\xi) = P$], om $\xi = \frac{1}{2}\lambda k$. Dessa formler gäller om strålningen är monokromatisk. Om ljuskällan har ett emissionsband med flera frekvenser, kan dessa formler tillämpas för varje frekvens separat och summeras. Om emissionsbandet är kontinuerligt, har man oändligt många termer i summan och summeringen övergår till integrering,

$$\begin{aligned} S(\xi) &= \int_0^\infty P(\tilde{\nu}) \cos^2(2\pi\xi\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (\text{i cm}^{-1}) \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty P(\tilde{\nu}) [\cos(4\pi\xi\tilde{\nu}) + 1] d\tilde{\nu} \\ &= \frac{1}{2}P_0 + \frac{1}{2} \int_0^\infty P(\tilde{\nu}) \cos(4\pi\xi\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

$S(\xi)$ är ett interferogram. Det är en Fourier transformation av det normala spektret $P(\tilde{\nu})$. Interferogrammet observeras experimentellt och det normala spektret fås genom en inverterad **Fourier transformation**, som görs med en dator.

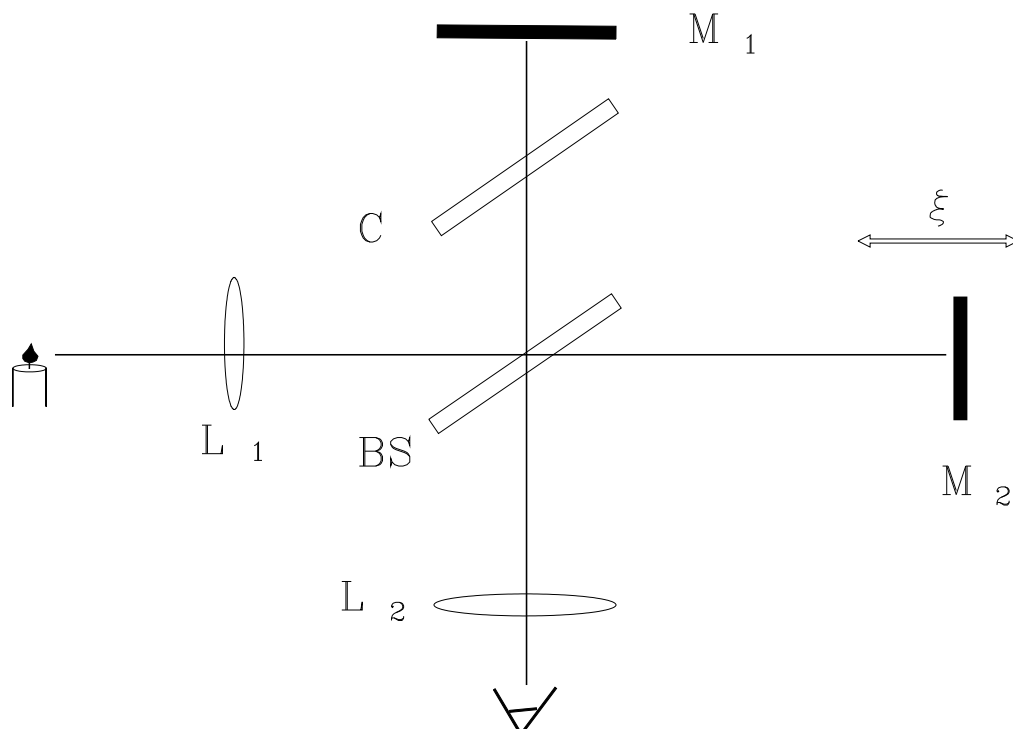


Fig. III.24. Michelsons interferometer.

Fabry-Perot^{10 11} interferometer visas i Fig. III.25. Där ökar varje reflektion den

¹⁰ Charles Fabry (1867 - 1945). Fransk fysiker. Han mätte noggrannt våglängder av ljus med interferometriska metoder. Han föreslog år 1907 meters definition som baserar sig på ljusets våglängd och upptäckte ozon i atmosfären år 1913.

¹¹ Jean-Baptiste Gaspard Gustav Alfred Perot (1863 - 1925). Fransk fysiker.

optiska vägen med $2b \cos(\theta)$. Färförskjutningen är då

$$2\delta = 4\pi b \cos\left(\frac{\theta}{\lambda}\right). \quad (\text{III.46})$$

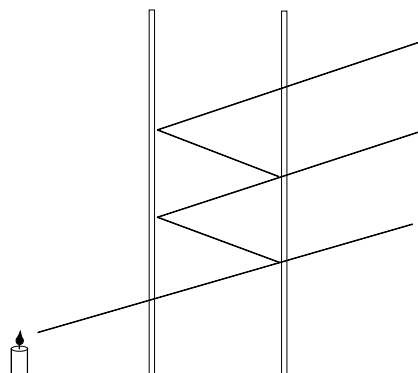


Fig. III.25. Fabry-Perot interferometer.

Figur III.26. visar ett exempel på den optiska lösningen i en FT-IR spektrometer.

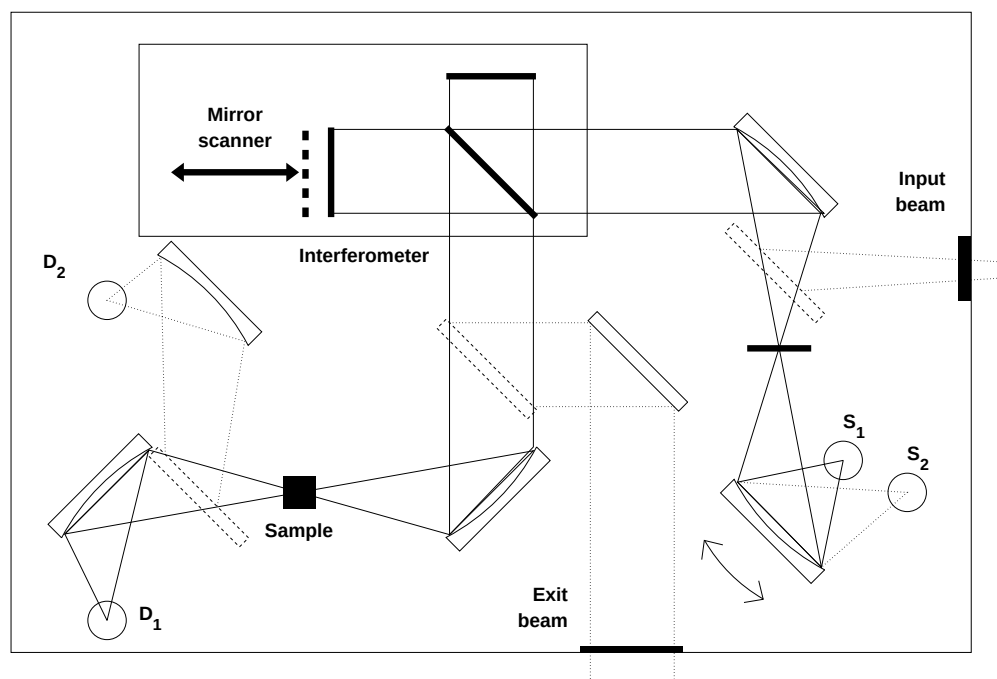


Fig. III.26. En FT-IR spektrometer.

III.12. Near Infrared (NIR)

Det **nära infraröda området** (*near infrared*, *NIR*) ligger i intervallet från 5000 till 15000 cm^{-1} . De viktigaste övergångarna som faller i detta intervall är övertonerna av töjningsvibrationerna i $X-H$ bindningarna, $X = C, N, O, \dots$. Man har också observerat övertoner av $C-N$ och andra $X-Y$ töjningar.

Den strukturella informationen är inte lika rik som i normal IR där de fundamentala av alla typer av vibrationer ligger. NIR spektrometri används nästan uteslutande för **kvantitativ analys**. NIR ger strukturinformation endast för de grupper som ger upphov till övertoner. Detta beror på att signaler, som ligger så nära varandra i mid-IR att man inte kan urskilja dem, separeras från varandra genom multiplikation av de små skillnaderna i vibrationsfrekvenserna.

I NIR kan man urskilja olika typer av $-CH_2-$ grupper. Speciellt den sista $-CH_2-$ gruppen före en terminal $-CH_3$ grupp i kedjan skiljer sig från de övriga $-CH_2-$ grupperna.

Vissa fundamentala vibrationer, som är förbjudna, kan ha tillåtna (och starka) övertoner.

Den tertiära CH gruppen har sin $C-H$ töjning vid 2890 cm^{-1} , men signalen är så svag, att man kan mycket sällan observera den. Övertönen vid 8150 cm^{-1} däremot är stark.

Observera att NIR signalerna är 50 gånger svagare än spektret i det vanliga mid-ir området vilket betyder att detektorn bör vara känslig och att man ser sällan lika skarpa detaljer i spektret som i ett mid-ir spektrum. I kvantitativt arbete försöker man därför ofta analysera konturen av hela spektret i stället för enskilda spektrallinjer. Användning av statistiska och matematiska metoder, dvs. **kemometri**, är ofta en förutsättning för att man överhuvudtaget skall kunna analysera NIR spektra.

III.13. Raman-effekt

Den vanligaste metoden att mäta molekylernas vibrationsrörelser är ir-spektrometri som baserar sig på att provet **absorberar** fotoner från den infallande strålen. Man kan också bestråla provet med ljus som inte absorberas och studera ljuset som **sprids** från molekylerna. Denna metod kallas **raman-spektrometri**.¹²

Klassisk beskrivning av Raman-effekten

Betrakta en molekyl (för enkelhetens skull) utan något permanent dipolmoment. Ett oscillerande fält

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 \cos(\nu_0 t) \quad (\text{III.47})$$

inducerar då ett momentant dipolmoment

$$\mu = \alpha \mathbf{F}_0 \cos(\nu_0 t) \quad (\text{III.48})$$

i molekylen. **Polariserbarheten** α är inte konstant, utan varierar i takt med den vibrerande molekylens med frekvensen ν_k , som är en av molekylens fundamentala vibrationsfrekvenser,

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_k \cos(\nu_k t + \phi_k). \quad (\text{III.49})$$

En fasfaktor ϕ_k har inkluderats i formeln. Det inducerade dipolmomentet är

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \alpha_0 \mathbf{F}_0 \cos(\nu_0 t) + \alpha_k \mathbf{F}_0 \cos(\nu_0 t) \cos(\nu_k t + \phi_k) \\ &= \alpha_0 \mathbf{F}_0 \cos(\nu_0 t) \\ &\quad + \alpha_k \mathbf{F}_0 \{ \cos[(\nu_0 + \nu_k)t + \phi_k] \\ &\quad + \cos[(\nu_0 - \nu_k)t + \phi_k] \}. \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

Intensiteten från en oscillerande dipol är

$$I = \frac{\nu_0^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} |p|^2. \quad (\text{III.51})$$

En insättning ger

$$\begin{aligned} I = & \frac{\nu_0^4}{12\pi\epsilon_0 c^3} \alpha_0^2 \mathbf{F}_0^2 \cos^2(\nu_0 t) && \text{Rayleigh} \\ & + \frac{1}{12\pi\epsilon_0 c^3} \alpha_k^2 \mathbf{F}_0^2 \times \{ (\nu_0 + \nu_k)^4 \cos^2[(\nu_0 + \nu_k)t + \phi_k] && \text{anti-Stokes} \\ & (\nu_0 - \nu_k)^4 \cos^2[(\nu_0 - \nu_k)t + \phi_k] \} && \text{Stokes} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.52})$$

¹² C. V. Raman (1888 - 1971). Professor vid Calcutta universitet. Han fick Nobel-priset i fysik år 1930 för sin livsgärning inom spridningsteori och för effekten som bär hans namn.

Ett oscillerande dipolmoment utstrålar således med det infallande fältets frekvens (**Rayleigh spridning**¹³) i fas med detta fält. Dessutom utstrålar molekylen med frekvenser, som är modifierade med den exciterade normalvibrationens frekvens och fasförskjutna (**raman spridning**). Varje vibrationsfrekvens ger upphov till **Stokes spridning**¹⁴ (Raman-Stokes) med lägre energi än Rayleigh signalen och **anti-Stokes spridning** (Raman anti-Stokes) med högre energi.

Ett av problemen i den klassiska bilden är, att förhållandet mellan Stokes och anti-Stokes intensiteterna borde vara

$$\frac{I(\text{Stokes})}{I(\text{anti-Stokes})} = \frac{(\nu_0 - \nu_k)^4}{(\nu_0 + \nu_k)^4}, \quad (\text{III.53})$$

vilket inte är fallet experimentellt.

Kvantmekanisk beskrivning av Raman-effekten

Det aktuella kvantmekaniska systemet är molekylen plus fältet. Oftast löses systemets tidsberoende Schrödingers ekvation störningsteoretiskt. Intensiteterna blir då

$$I_i^{nm} = \frac{4}{3c^3} (\nu_0 + \nu_k)^4 | \langle n | m_i | m \rangle |^2 \quad (\text{III.54})$$

med matriselement av det inducerade dipolmomentet

$$\begin{aligned} \langle n | m_i | m \rangle = & \frac{\pi}{h} \sum_j \sum_r \left\{ \frac{\langle n | \hat{\mu}_i | r \rangle \langle r | \hat{\mu}_i \hat{F}_j^0 | m \rangle}{\nu_{rm} - \nu_0} \right. \\ & \left. + \frac{\langle n | \hat{\mu}_i \hat{F}_j^0 | r \rangle \langle r | \hat{\mu}_i | m \rangle}{\nu_{nr} - \nu_0} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{III.55})$$

Innebörden i detta uttryck visas i Fig. III.27. Förutom den fria molekylen egentillstånd (något störda) har systemet molekylen + fält också (oändligt många) virtuella tillstånd r . Mycket schematiskt kan man säga, att molekylen exciteras till en virtuell nivå, där en foton ur fältet har överförts till molekylen ("*dressed molecule*") och att den sedan faller till en av de ursprungliga nivåerna.

Ett exempel på ett raman spektrum visas i Fig. III.28.

¹³ Lord Rayleigh, titeln av John William Strutt (1842 - 1919). Engelsk fysiker. Han upptäckte argon tillsammans med Ramsay år 1894. Hans viktigaste forskningsområde var teorin om ljudvågor. Han fick Nobel-priset i fysik år 1904.

¹⁴ Sir George Stokes (1819 - 1903). Mångsidig matematiker och fysiker vid Pembroke College, Cambridge. Han var pionjären i studierna av växelverknningen mellan materia och ljus. Han är känd för sina lagar om fluorescens samt för sina viskositetsstudier.

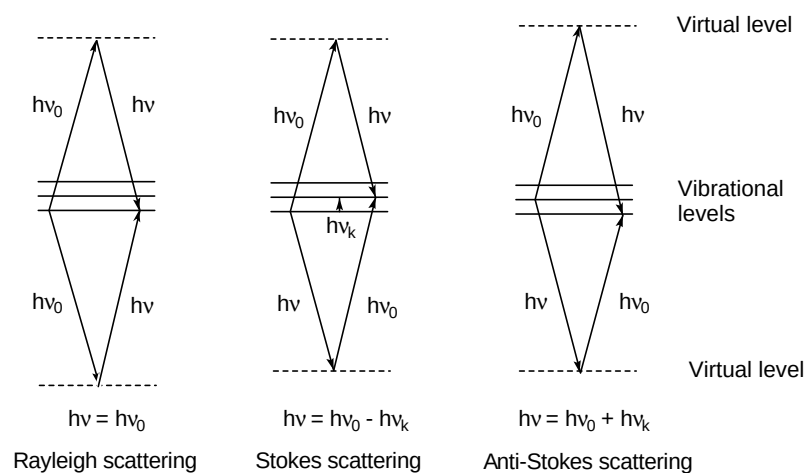


Fig. III.27. Schematisk representation av Raman-effekten.

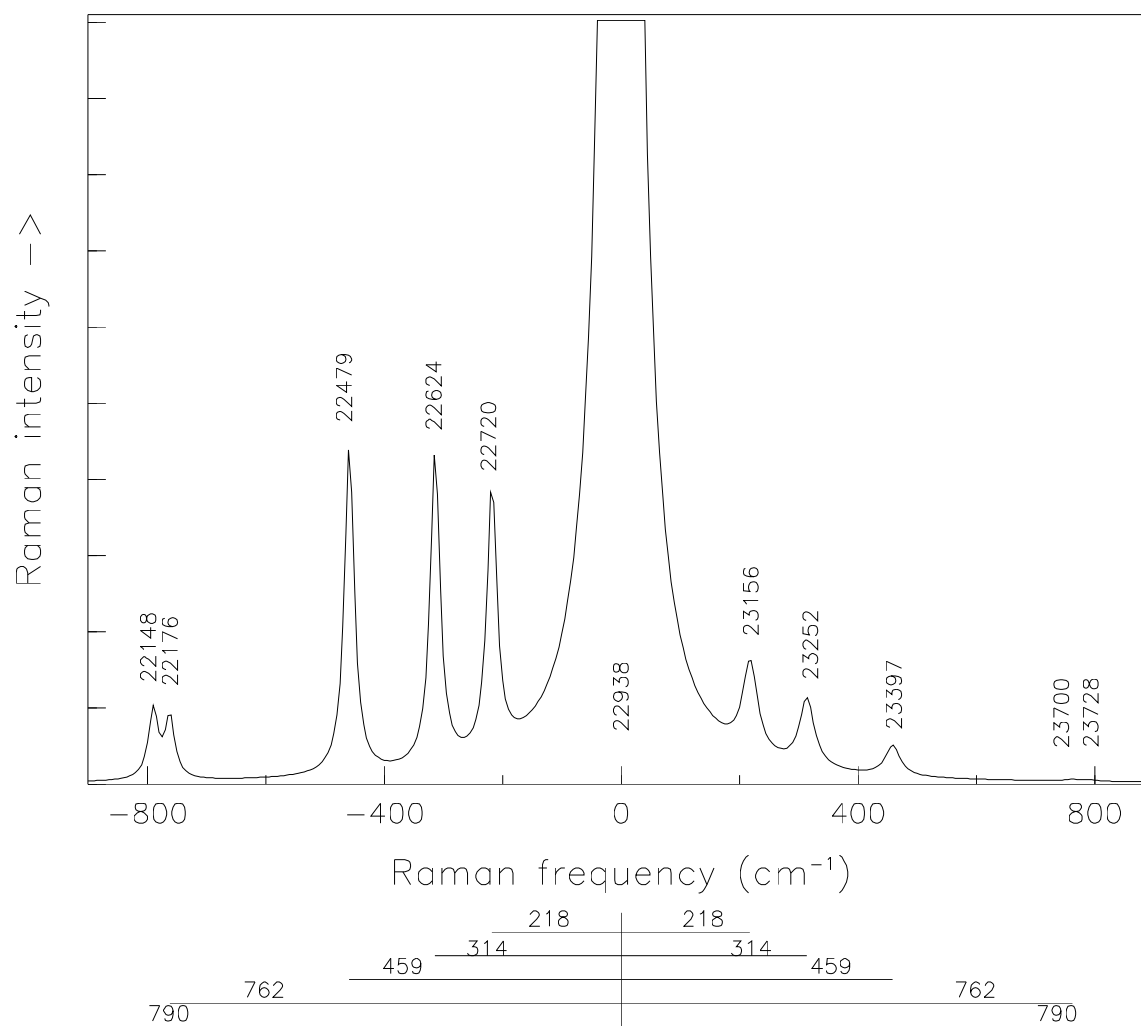


Fig. III.28. Exempel på ett raman-spektrum.

Raman-spektrometer

I raman-spektrometri belyser man provet med monokromatiskt ljus och analyserar frekvenserna i det spridda ljuset antingen med en monokromator eller interferometriskt.

De äldre spektrometrarna är dispersiva. Där använder man en kvicksilverlampa, som är försedd med ett filter för att ljuset skall bli monokromatiskt, eller en laser som oftast är en Ar^+ -jonlaser, som ger grönt ljus. De moderna interferometriska raman-spektrometrarna baserar sig på NIR teknologi och är oftast tilläggsutrustning till NIR-spektrometrar. Där använder man IR ljus från en Nd:YAG laser för att belysa provet. Det infallande ljuset är mycket intensivt, upp till 0.5 W.

Diskussionen ovan visar att synligt eller UV ljus ger en starkare ramansignal än IR ljuset. Å andra sidan ger det synliga eller UV ljuset ofta upphov till fluorescens. Fluorescensljuset är mycket starkt och täcker de svaga ramansignalerna och förstör därmed experimentet.

Ramanspektret observeras oftast i 90° vinkel mot den infallande (laser)strålen. Ibland används ljuset, som sprids i 180° vinkel, alltså bakåt.

De svaga ramansignalerna måste separeras från den mycket starkare Rayleigh-signalen, vilket ställer stora krav på analysatorn. I dispersiva instrument måste monokromatorn vara högklassig. Dubbla eller trippla monokromatorer med en fokallängd på upp till 1 m är vanliga. I moderna instrument bör man ha ett filter med en skarp absorptionskurva framför interferometern för att avlägsna Rayleigh-signalen.

Ramanspektret är svagt vilket gör att detektorn måste vara mycket känslig. I det synliga området används fotomultiplikatorrör och i infrarödområdet oftast specialtillverkade termoelement, som ofta måste vara nerkylda med flytande kväve.

En typisk interferometrisk ramanspektrometer visas i Fig. III.29.

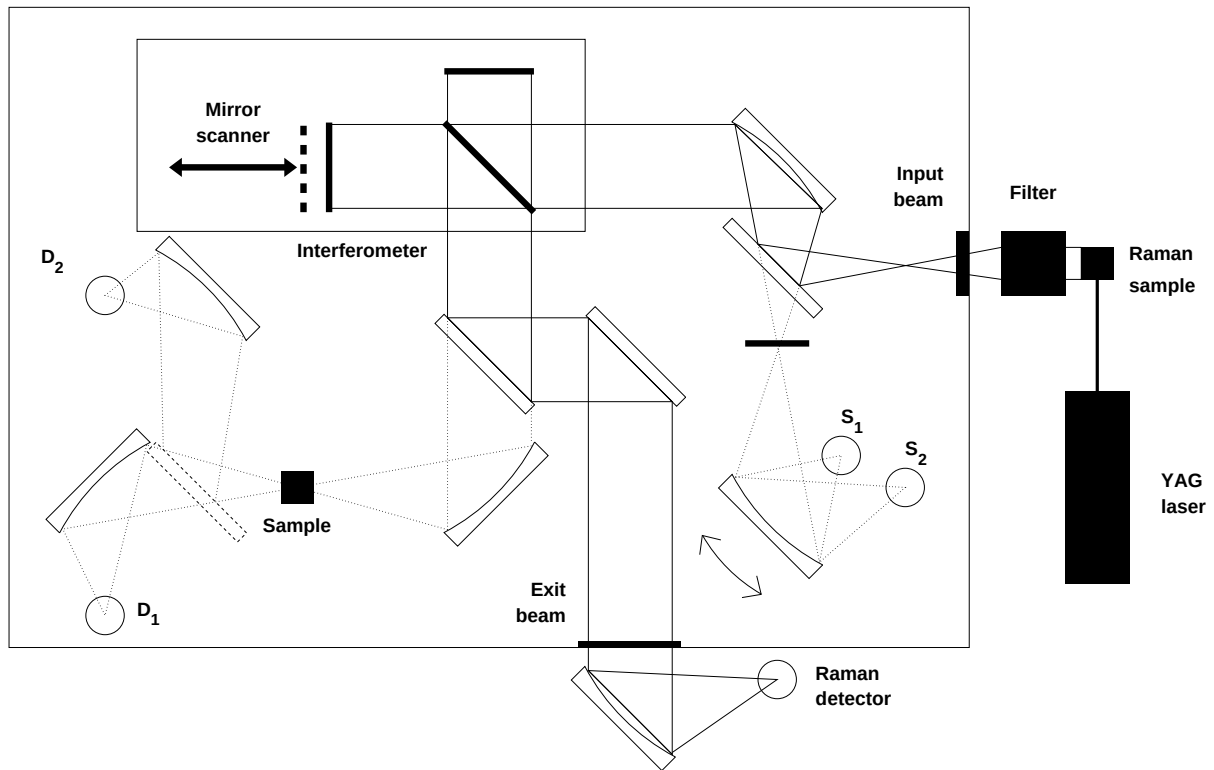


Fig. III.29. En typisk ramanspektrometer.

III.14. Experimentella metoder

Om man vill analysera pulver med en IR spektrometer är det praktiskt att pressa en **KBr tablett**. Man tar ca. 10 mg av pulvret och mal i en mortel. Därefter flyttar man ca. 1-3 mg av det fint malda pulvret till en ren mortel och blandar med 350 mg spektroskopiskt ren KBr till en homogen blandning, som pressas till en tablett under högt tryck i en tablettpress. Man tillverkar en referenstablett av ren KBr på samma sätt. Processen visas i Fig. III.30.

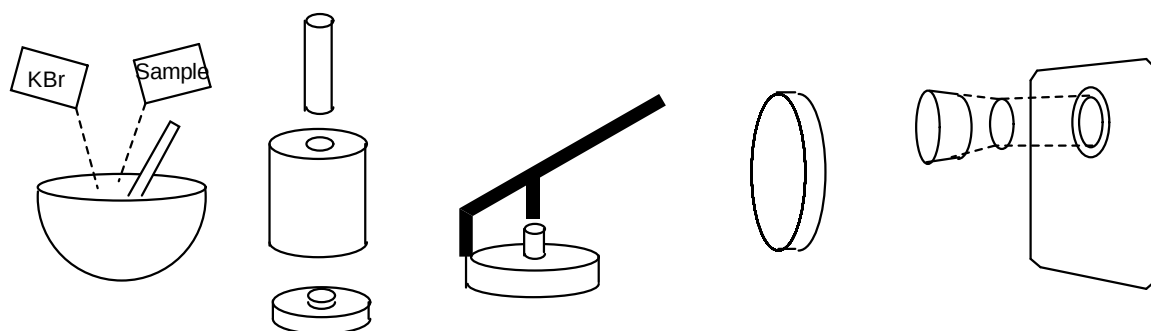


Fig. III.30. KBr tablett.

Plast och andra mjuka fasta material kan skäras till tunna filmer som placeras i spektrometern.

Fasta material kan lösas i lämpliga lösningsmedel och införas i en **vätskekyvett**. Det är brukligt att använda två olika lösningsmedel, som absorberar vid olika frekvenser. Annars riskerar man att tappa spektrallinjer från provet eftersom lösningsmedlets starka absorptioner täcker dem. Ett användbart par av lösningsmedel utgörs av koltetraklorid och svavelkol.

Vätskeprov kan lämpligast analyseras i vätskekyvetter. Ett tunt vätskeskikt kan bildas mellan två fönster, som avskiljes av en tunn O-ring (*spacer*) oftast av bly. Vätskeskiktets tjocklek kan justeras genom att välja en lämplig "spacer". Fönstren är gjorda av material, som är transparenta i IR området. T. ex. *NaCl* och KRS-5 (giftigt!) är vanliga fönstermaterial. Fönstret får inte vara lösligt i provet. De flesta fönstermaterialen är lösliga i vatten och hygroskopiska så de bör förvaras i en exikator. En vätskekyvett visas i Fig. III.31.

Gasprov kan analyseras i gasceller. Den vanliga typen är ett enkelt ca. 10 cm långt rör med fönster, som kan installeras så tätt, att cellen kan evakueras och fyllas med gas. Fönstermaterialet är normalt *NaCl* eller KRS-5. De mera avancerade gascellerna är försedda med speglar i båda ändorna så att ljuset styrs fram och tillbaka i cellen. Den optiska vägen i sådana gasceller är ofta 1 m eller mera. Exempel på gasceller visas i Fig.

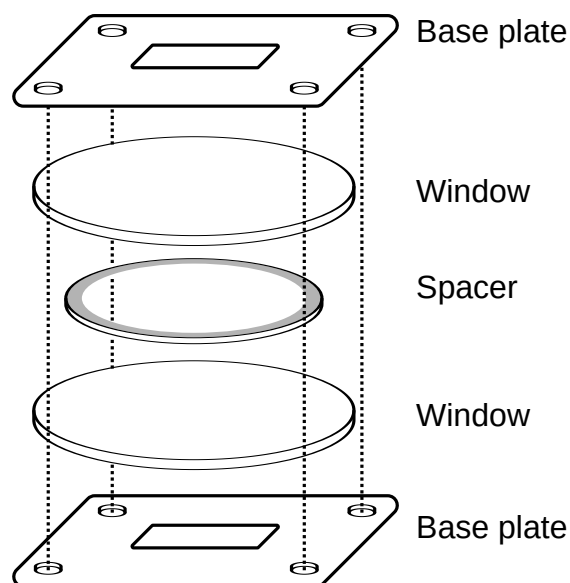


Fig. III.31. En vätskekyvett.

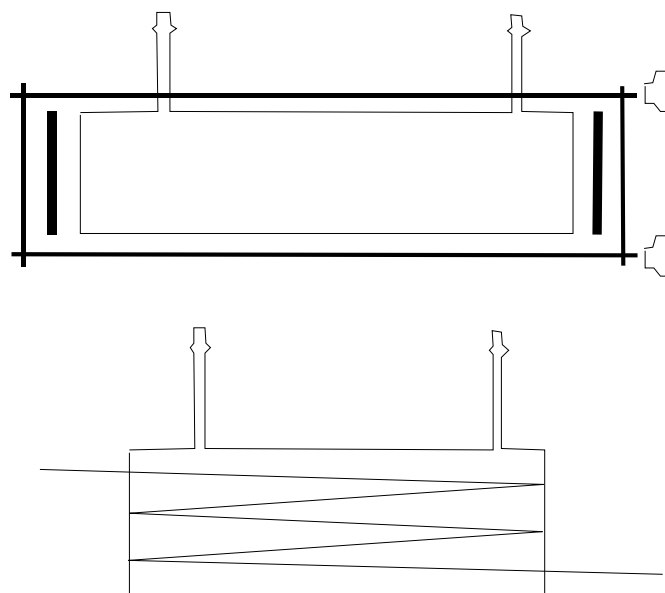


Fig. III.32. Exempel på gasceller.

III.32.

En IR spektrometer är ofta kopplad till en **gaskromatograf** (*gas chromatograf*, GC) antingen som en enkel detektor för GC eller som en spektrometer så att de utgör ett **GC-IR instrument**. Då kan man analysera blandningar av ämnen genom att separera komponenterna med gaskromatografen och identifiera varje komponent på basen av IR spektret. En databas över spektra kan lagras i styrdatorns minne. Har man tillgång till en sådan spektralbank kan identifieringen av ämnen automatiseras.

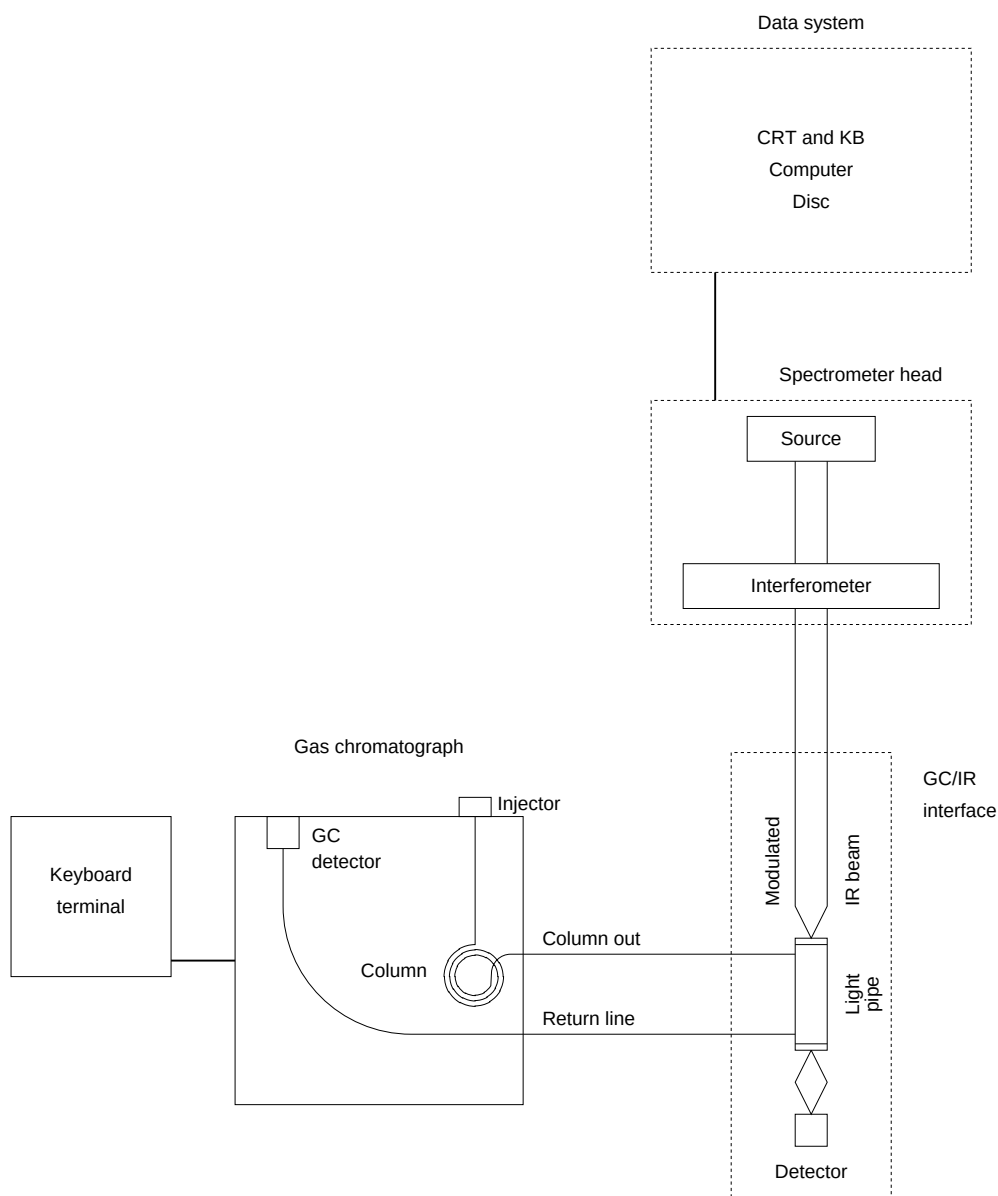


Fig. III.33. Diagram av ett GC-IR instrument.

En modern variant av GC-IR instrument är en TRACER spektrometer där man för de separerade komponenterna från en gaskromatograf till en med flytande kväve nerkyld platta där de fryses. Om plattan är rörlig kan de olika komponenterna deponeras på olika ställen. Proven på plattan analyseras med en känslig FT-IR spektrometer. Med en dylik apparat kan man få spektra av mycket små ämnesmängder ner till storleksordningen av nanogram.

Ett **mikroskop** kan kopplas till en IR spektrometer för att studera fasta prov. Denna teknik har visat sig vara mycket mångsidig och blir allt mera populär. En av fördelarna i mikroskopering är att de ämnesmängder som kan analyseras är små.

ATR (*Attenuated Total Reflexion*) är en metod för att analysera både fasta och vätskeprov. Man lägger provet på ytan av en kristall, i vilken IR ljuset styrs så att den reflekteras mellan ytterväggarna. Även i total reflektans penetrerar IR ljuset lite grann genom ytan till provet och hämtar information om vibrationsrörelserna i provet. Exempel på ATR tekniken visas i Fig. III.34.

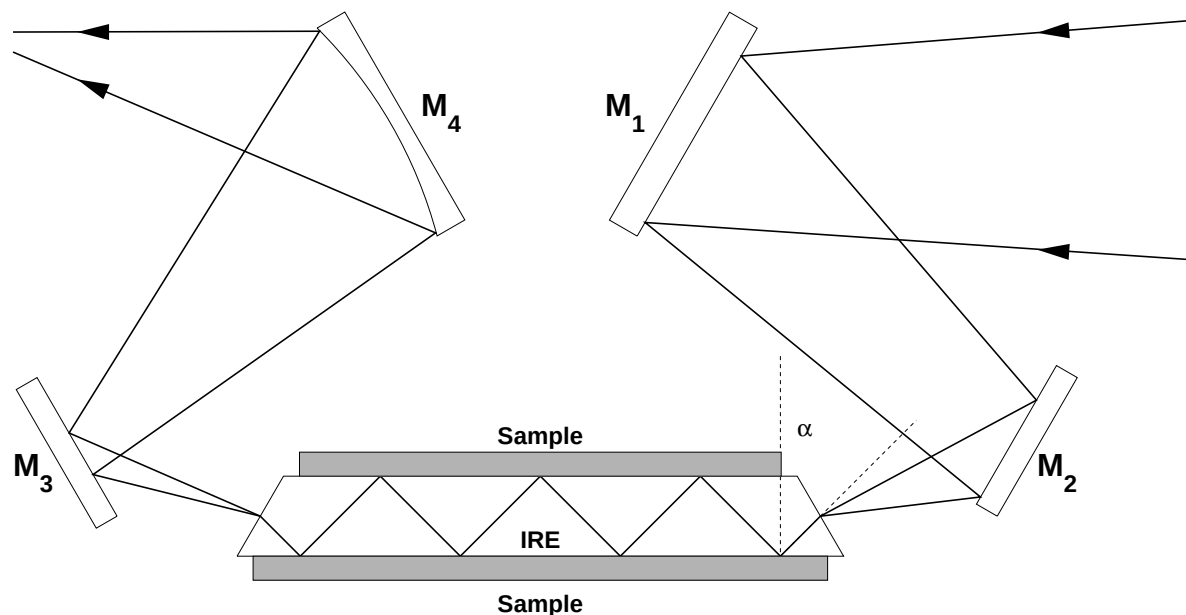


Fig. III.34. En ATR cell.

