

תוכן

1. תיאור הניסוי והוראות
2. מודים של תנועה : מבוא להבנת תנודות המולקולות האינטראקציה עם קרינה ושימוש בתורת הקבוצות לחיזוי מספר תדרי הבליעה.
3. **How the FT-IR works?** : מאמר להכרת המכשיר מרכיביו ושיטות העבודה.
4. התאבכות בשכבות דקות.
5. **ATR**: הכרת התחום של ספקטרוסקופית גל שיעורי ושימושיה.
6. אנליזה של ספקטרום : מבוא פרקטי לאנליזה של ספקטרום מולקולרי
7. **Diatomic Vibrations and rotations**: חישוב הספקטרום של גז דו אטומי (CO), תיאורטי וניסיוני.
8. טבלאות ונספחים

2. מבוא : אינטראקציה קרינה-חומר וסימטרייה

האנרגיות של אוסצילטור הרמוני ורוטור קשיח שהם בקרוב אפס מתייחסות לאנרגיות של מולקולה פשוטה הם בדידות והפרשי הרמות הם בסדר גודל גלי מיקרו ואינפרא אדום. לכן אינטראקציה של החומר עם שדה אלקטרומגנטי יכולה לגרום לשינוי ברמות האנרגיה של המולקולה.

הגישה הקלאסית :

אם למולקולה יש מומנט דיפול חשמלי או מגנטי הוא יכול להגיב לשדה החשמלי או המגנטי של הסביבה.

מולקולה כזאת הנמצאת בשדה אלקטרומגנטי אוסצילטורי תרגיש כוח מחזורי הפועל עליה ותתחיל להסתובב או להתנדנד. אם תדר הסיבוב של הדיפול יהיה זהה לתדר של השדה האלקטרומגנטי – נקבל אוסצילטור מאולץ ואנרגיית הסיבוב תגדל.

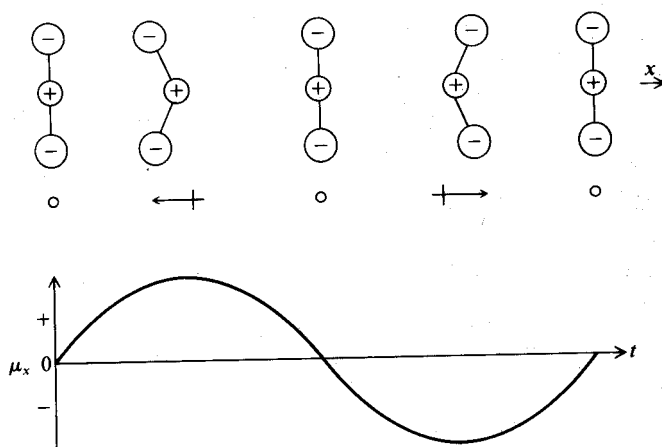


FIGURE 7.2
Creation of a periodically varying electric dipole moment in XY_2 due to a bending motion.

משוואת שרדינגר התלויה בזמן :

$$H\Psi(x, y, z, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + V(x, y, z) \cdot \Psi(x, y, z, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}$$

על ידי הפרדת משתנים לפונקציה התלויה בזמן - $\phi(t)$ ולפונקציה התלויה במרחב - $Y(x, y, z)$ נקבל ש $\Psi = Y\phi$ נציב במשוואה ונקבל :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \nabla^2 Y = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t}$$

הפתרון מתאפשר רק אם כל צד במשוואה שווה לקבוע E ולכן נקבל :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 Y + VY = EY \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{d\phi}{dt} = E\phi$$

$$\Psi_n = Y_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad \phi(t) = e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} : \text{הפתרונות התלויים בזמן הם}$$

בליעה של קרינה :

חוק Beer קובע שכמות הבליעה של הקרינה בחומר ליניארית בריכוז החומר לפי הנוסחה הבאה : $dP(\nu) = -a(\nu_{\alpha\alpha'})CP(\nu)dx$ כאשר P היא עוצמת הקרינה, C הריכוז של החומר, α, α' מספרים קוונטים של שני מצבים, a הוא קבוע הבליעה.

אינטגרציה של הנוסחה לאורך עובי x נותנת :

$$\ln(P_\nu) = -a(V\alpha\alpha')Cx + k'$$

ולכן ניתן לקבל את חוק Lambert-Beer :

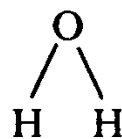
$$\ln \frac{P(\nu)}{P_0(\nu)} = -a(\nu_{\alpha\alpha'})Cx$$

(כדי לקבל רקע מעמיק יותר בנושא האינטראקציה של קרינה עם חומר מומלץ לקרוא בספר "Molecular Spectroscopy" מאת Jack D. Graybeal, ובספר "Theory and practice of Infrared spectroscopy", מאת Nelson L. Alpert, William E. Keise).

מודים עצמיים של תנודה : את כל התנודות של המולקולה ניתן לפשט לכמה מודים עצמיים של תנודה, השיטה הפורמלית היא מעבר לקורדינטות נורמליות והפעלת שיקולי סימטריה. על שיקולי הסימטריה נדבר בחלק הבא.

מולקולה דו אטומית פשוטה : יש שלוש מודים של תנועה ב XYZ, שני מודים של סיבוב (סביב הציר ומאונך לציר) ושני מודים של תנועה יחסית בין האטומים, זאת אומרת שאורך הקשר יכול להשתנות (כמו קפיץ) או שאטום אחד יכול לצאת ממישור המולקולה, זה נקרא Stretch ו Bend בהתאמה. במולקולה דו אטומית יש רק Stretch.

במולקולה מרובת אטומים יש בסך הכל 3N דרגות חופש. אם המולקולה ליניארית – יש שני סיבובים ושלוש תנועות XYZ. אם המולקולה לא ליניארית – יש שלושה סיבובים ושלוש תנועות XYZ. אלו לא תנודות שאנחנו רואים בתחום ה mid infra-red. לכן נשארו עם 3N-5 תנודות למולקולה ליניארית ו 3N-6 ללא ליניארית.

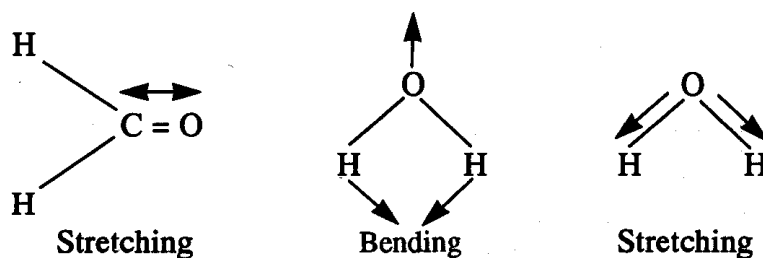


Non-linear



Linear

התנודות מתחלקות לסוגים העיקריים הבאים :

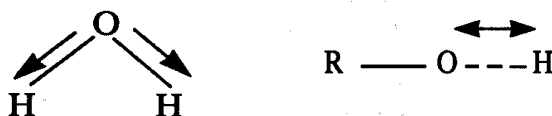


שני גורמים משפיעים על תדר המודים העצמיים :
 1. עוצמת הקשר (קבוע הקפיץ K)
 2. המסות של האטומים.

אנחנו נשתמש בקרוב של חוק הוק ומסה מצומצמת כדי לקבל שיטה לחישוב תדר התנודה. למעשה אנחנו עושים קירוב מדרגה 0, לקירוב הזה נוסיף אחר כך אברים נוספים לתיאור החלק הלא הרמוני ותיאור האינטראקציות.

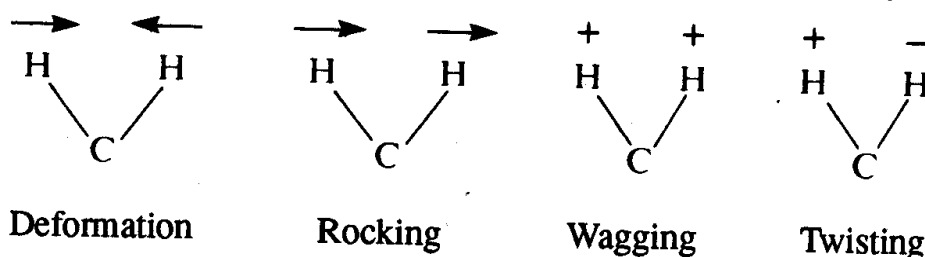
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

המולקולה יכולה לקלוט אנרגיה מהקרינה רק כאשר התדר מתאים לתדר של התנודה העצמית (לפיקים יש גם רוחב כמובן). כאשר יש אינטראקציה עם קרינה בתדר המתאים רק התנודה המתאימה מתגברת, ושאר התנודות לא מושפעות. ישנן תנודות סימטריות ואנטי סימטריות שמקבלות תדרים שונים :



Symmetric stretching Asymmetric stretching

כמו כן יש סוגים שונים של BEND לדוגמא :

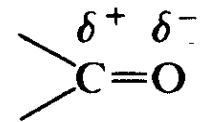


הסיבוכיות בפענוח הספקטרום נובעת לכן מכמות הפיקים שיש אפילו למולקולה פשוטה - $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (allyl bromide) יש $3N-6=21$ תנודות שונות :
 $\text{C}=\text{C}$ stretch, $\text{C}-\text{H}$ stretch, $\text{C}-\text{Br}$ stretch, $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ skeleton bend.
 CH_2 bend out of plane + in plane, $=\text{C}-\text{H}$ bend, Twist of $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$
 וזה מסביר מדוע פענוח ספקטרום נחשב יותר אומנות מאשר מדע.

עוצמת הבליעה :

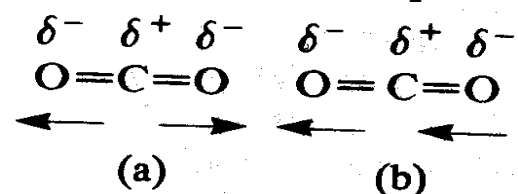
באינטראקציה של קרינה אלקטרומגנטית וחומר יש חשיבות גדולה לשינוי במומנט הדיפול של החומר. ככל שהשינוי במומנט הדיפול גדול יותר כך תגדל עוצמת הבליעה.

לדוגמא : בקשר $C=O$ תמיד יש הבדל במטענים בין הפחמן לחמצן.



תנודת Stretch תגרום להגדלת הדיפול ולכן לבליעה חזקה.

דוגמא CO_2 :



בתנודה a אין שינוי במומנט הדיפול ולכן לא תהיה בליעה! בתנודה b יש שינוי ולכן היא infra-red active.

הקשר בין הסימטריה של המולקולה לבין הספקטרום

חישוב מדויק של הספקטרום המולקולרי על סמך הנוסחה האטומית \ המבנה של המולקולה הוא בלתי אפשרי. הבעיה נובעת מפונקצית הפוטנציאל (הקשר בין האטומים) שאינה ידועה מספיק וכן מהסיבוכיות הגבוהה בחישוב כל התנודות השונות. ניתן לערוך חישוב במכניקה אנליטית שמטרתו למצוא את התנודות השונות האפשריות ולכל תנודה יש צורך לטפל כפוטנציאל הרמוני + תיקונים.

בפרק זה נלמד כיצד ניתן להשתמש בתורת הקבוצות ובסימטריה של המולקולה לחישוב קל של התנודות האפשריות.

אין צורך ללמוד לבוחן איך למצוא תנודות מותרות בתורת הקבוצות - רק לקרוא ולנסות להבין את התהליך ! (סוכם מהספר של Alpert).

קבוצות סימטריה :

1. א. מרכז סימטריה C_i : מרכז סימטריה קיים במולקולה אם ניתן ליצור חצי ממנה בעזרת החצי השני על ידי הפיכה. יתכן גם אטום על מישור ההפיכה.

למשל : $HXYC-CYXH$. המרחק של כל אטום ממישור ההפיכה זהה לאטום בצד השני.

2. צירי סיבוב C_n : סביב ציר סיבוב ניתן לסובב את המולקולה כך שנקבל את הסידור המקורי, n מתייחס למספר הפעמים ב 360 מעלות בו נקבל את המולקולה המקורית – כך הזוויות הסיבוב יהיו $360/n$. לדוגמא – H_2O_2 היא בעלת סימטריה C_2 .

3. **מישורי שיקוף σ** : למולקולה יש מישור שיקוף אם הסידור האטומי מצד אחד הוא שיקוף מראה של הצד השני.
4. **צירי אינורסיה S_n** : אם לאחר סיבוב בזווית $360/n$ עושים שיקוף מראה במאונך לציר הסיבוב ומקבלים את הסידור המקורי.
5. לקבוצות המולקולות בעלות סימטריה C_2 וגם σ יש שם נוסף: C_{2v} .
6. קבוצת D_n : מולקולה בעלת n צירי סיבוב C_n ו- n צירי סיבוב מאונכים C_2 .
7. קבוצת T_d : שלוש צירים כפולים C_2 וארבעה צירים משולשים C_3 .

דוגמא למולקולה מקבוצת C_{2v} : מים

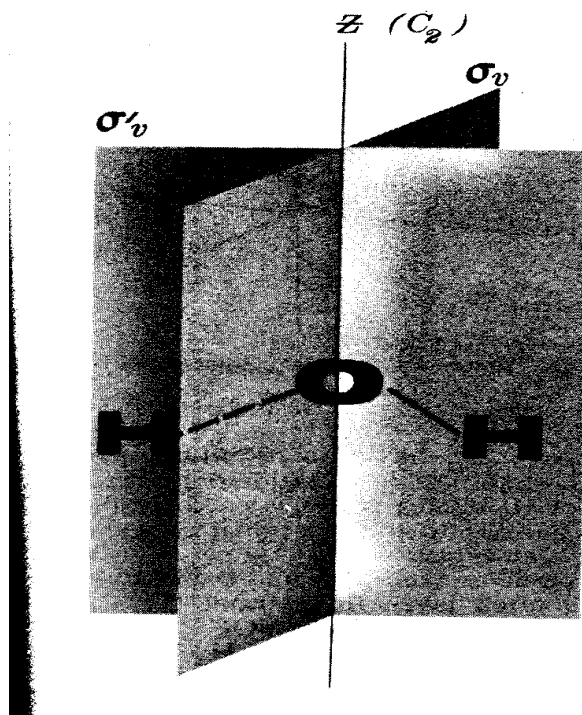


Figure 4-15. The symmetry of H_2O and the C_{2v} point group.

דוגמא לקבוצת C_{2h} :

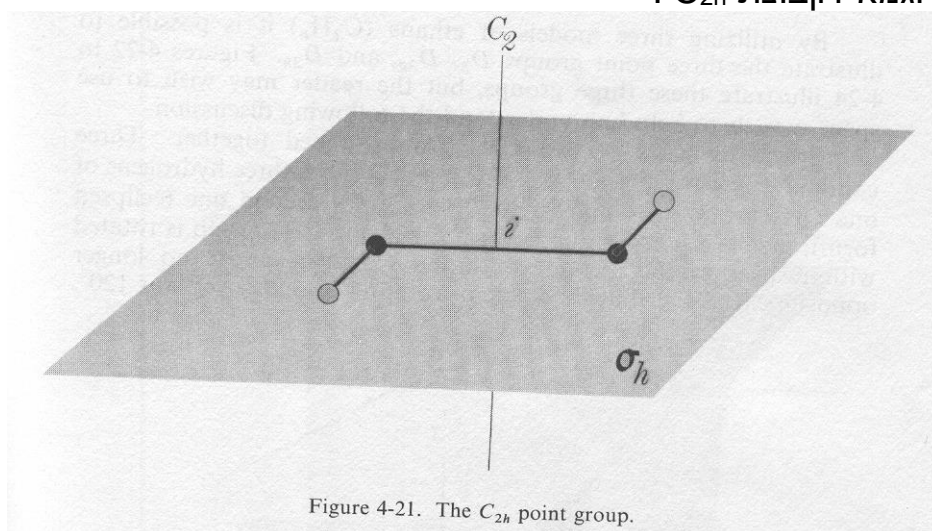


Figure 4-21. The C_{2h} point group.

TABLE 4-H. Species of Vibration for Various Symmetry Groups

Group	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	S_2	S_4	S_6	S_8	σ_v	σ_h	σ_d	Species of vibration	Example
C_1	1													a	CHFCIBr
C_2		1												a, b	Nonplanar H_2O_2
C_3			1											a, e	
C_4				1											
C_5					1										
C_6						1								a, b, e_1, e_2	
$S_2 (C_2)$														a_g, a_u	
S_4		1						1							
S_6	1		1						1						
$C_{1v} (C_2)$											1			a', a''	NOCl
C_{2v}		1									2			a_1, a_2, b_1, b_2	H_2O
C_{3v}			1								3			a_1, a_2, e	NH_3
C_{4v}				1							4			a_1, a_2, b_1, b_2, e	IF_3
C_{6v}						1					6			$a_1, a_2, b_1, b_2, e_1, e_2$	

Group	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	S_2	S_4	S_6	S_8	σ_v	σ_h	σ_d	Species of vibration	Example
$C_{\infty v}$											∞			π, σ^+	HCN
C_{2h}	1	1					1					1		a_g, a_u, b_g, b_u	$(HF)_2$
C_{3h}			1									1		a', a'', e', e''	H_3BO_3
C_{4h}	1			1								1		$a_g, a_u, b_g, b_u, e_g, e_u$	
C_{6h}	1					1						1		$a_g, a_u, b_g, b_u, e_{1g}, e_{1u}, e_{2g}, e_{2u}$	
D_2		3												a, b_1, b_2, b_3	
D_3		3	1											a_1, a_2, e	
D_4		4		1											
D_6		6				1									
$D_{2d} (V_d)$		3						1					2	a_1, a_2, b_1, b_2, e	B_2Cl_4
D_{3d}	1	3	1						1				3	$a_{1g}, a_{1u}, a_{2g}, a_{2u}, e_g, e_u$	C_2H_6
D_{4d}		4		1						1			4	$a_1, a_2, b_1, b_2, e_1, e_2, e_3$	S_8
D_{2h}	1	3									3 planes			$a_g, a_u, b_{1g}, b_{1u}, b_{2g}, b_{2u}, b_{3g}, b_{3u}$	C_2H_4
D_{3h}		3	1								3	1		$a'_1, a''_1, a'_2, a''_2, e', e''$	BCl_3

TABLE 4-II (continued)

Group	C_i	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	S_2	S_4	S_6	S_8	σ_v	σ_h	σ_d	Species of vibration	Example
D_{4h}	1	4		2			1				4	1		$a_{1g}, a_{1u}, a_{2g}, a_{2u}, b_{1g}, b_{1u}, b_{2g}, b_{2u}, e_g, e_u$	C_4H_8
D_{5h}		5			1						5	1		$a'_1, a'_2, a_2, a'_2, e'_1, e'_1, e'_2, e'_2$	
D_{6h}		6				1			1		6	1		$a_{1g}, a_{1u}, a_{2g}, a_{2u}, b_{1g}, b_{1u}, b_{2g}, b_{2u}, e_{1g}, e_{1u}, e_{2g}, e_{2u}$	C_6H_6
T_d		3	4					3			6 planes			a_1, a_2, e, f_1, f_2	CH_4
T_h	1	3	4								3 planes			a, e, f	
O_h	1	6	4	3				3			9 planes			$a_{1g}, a_{1u}, a_{2g}, a_{2u}, e_g, e_u, f_{1g}, f_{1u}, f_{2g}, f_{2u}$	SF_6
$D_{\infty h}$	1	∞									∞	1		$\sigma_g^+, \sigma_u^+, \pi_g, \pi_u$	CO_2

חישוב תנודות מותרות בתורת הקבוצות:

כל מולקולה ניתן למיין לתוך אחת מקבוצות הסימטריה שעליהם דיברנו (או אחרות – יש כמה תריסרים), כדי למצוא את מספר התנודות לכל מולקולה כולל Combination ו Overtone נצטרך לחישוב הבא:

לכל קבוצת סימטריה ניתן לבנות טבלה תכונות, הטבלה נבנית על ידי הפעלת פעולות סימטריה על המולקולה וצפייה בהתנהגות התנודות השונות, הערך של כל תנודה תחת פעולת הסימטריה יהיה 1 (אם אין שינוי) או -1, למשל תנודת Stretch סימטרית במים (a_1) לא משתנה תחת פעולות הסימטריה המותרות במים: (זהות), C_2 , σ , σ' – לכן היא מקבלת את הערך 1 בכולם. ניוון מסומן בטבלאות כמספר 2 או 0.

TABLE 4-IV. Character Table for C_{2v} Group

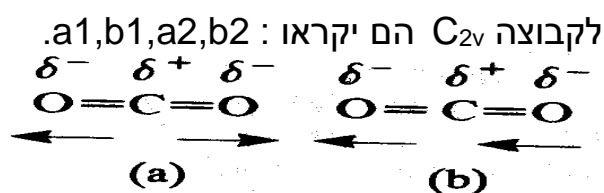
	$I(1)$	$C_2(1)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma'_v(1)$
a_1	1	1	1	1
b_2	1	-1	-1	1
a_2	1	1	-1	-1
b_1	1	-1	1	-1
Variables and Characters for Calculating Allowed Infrared Bands				
ϕ	0°	180°	0°	0°
χ_m	3	-1	1	1
U_R	3	1	1	3
θ	3	1	1	3

סימוני תנודות לקבוצות C:

עבור C_1 יש רק תנודה אחת a ורק אלמנט סימטריה אחד I .
עבור C_2 יש תנודה סימטרית a ואנטי סימטרית b .

סימוני תנודות לקבוצות D_2, C_{2v} :

לקבוצות האלה יש שלושה אלמנטי סימטריה לכל אחד השלישי הוא זהה לצירוף של שני הראשונים – לכן יהיו ארבעה תנודות (2 אלמנטים X סימטרי/אנטי סימטרי)



תנודות a_1 : תנודה סימטרית לחלוטין! זאת אומרת שהתנודה היא סימטרית יחסית לכל אלמנטי הסימטריה של המולקולה – למשל תנודה $C=C$ Stretch או CH_2 bend + stretch במולקולה CH_2

תנודות a_2 : סימטריות ביחס לסיבוב אבל אנטי סימטריות ביחס לשיקוף! בדרך כלל תנודות אלו אינם פעילות באינפרא אדום,

חישוב התנודות הבסיסיות המותרות :

נשתמש בטבלאות של פעולות הסימטריה, צריך להחליט איזה מהתנודות המותרות יהיו פעילות באינפרא אדום.

נחשב קודם את הביטוי המאפיין את שינוי הדיפול בפעולה R :

$$X_m = \pm 1 + 2 \cos \phi$$

כאשר ϕ היא זווית פעולת הסימטריה (למשל ב C_{3v} 0 לזהות, -120, +120 לסיבובים ו 0 לשיקופים)

סיבובים רגילים – סיבוב בזווית כל שהיא (כולל 0) $\leftarrow X_m = +1 + 2 \cos \phi$

לא רגילים – סיבוב בזווית כל שהיא + שיקוף במאונך $\leftarrow X_m = -1 + 2 \cos \phi$

הגודל X_m מאפיין אופרטור סימטריה של המולקולה ומכיל בתוכו מרכיבים מכמה תנודות אפשריות – בצירוף ליניארי, נשתמש בנוסחת צמצום למציאת המרכיבים השונים :

$$N_i = \frac{1}{N_g} \sum_n N_n X_m(R) X_i(R)$$

כאשר N_i הוא מספר הפעמים שמופיעה התנודה ה i , N_g מספר האלמנטים בקבוצה. דוגמא : לקבוצה C_{3v}

TABLE 4-V. Character Table for C_{3v} Group

	$E(1)$	$C_3(2)$	$\sigma_v(3)$
a_1	1	1	1
a_2	1	1	-1
e	2	-1	0
Variables and Characters for Calculating Allowed Infrared Bands			
ϕ	0°	120°	0°
χ_m	3	0	1
U_R	7	4	5
θ	15	0	5

$$N_{a1} = \frac{1}{6}[1 \cdot 3 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1] = 1 \quad N_{a2} = \frac{1}{6}[1 \cdot 3 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1)] = 0$$

$$N_e = \frac{1}{6}[1 \cdot 3 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot 0] = 1$$

לכן יש תנודה מסוג a_1 ומסוג e אבל אין תנודות מסוג a_2 !

חישוב עבור צרופים ליניארים של תנודות (Combination bands)

החישוב מתנהל בצורה דומה – נניח שאנחנו רוצים לבדוק האם הצירוף a_1+e קיים? ראשית נכתוב מחדש את הטבלה רק עבור 2 התנודות האלו ונוסיף שורה שהיא המכפלה של המאפיין X :

	I	C_3	Σ
X_{a1}	1	1	1
X_e	2	-1	0
$X_{a1} \cdot X_e$	2	1-	0

במקרה הזה המאפיין של הצירוף a_1+e זהה למאפיין של e ולכן בברור הצירוף קיים. במקרה שאין זהות ברורה יש להשתמש בנוסחת הצמצום למציאת התנודות הקיימות.

$$N_i = \frac{1}{N_g} \sum_n N_n X_n(R) X_i(R)$$

תוצאות החישוב עבור כל הצירופים:

TABLE 4-VI. Selection Rules for Binary Combination Frequencies of a Molecule with C_{3v} Symmetry

Combination	Number of times the vibration type appears in the character of the combination			Activity*	
	a_1	a_2	e	Raman	Infrared
$a_1 \times a_1$	1	0	0	+	+
$a_1 \times a_2$	0	1	0	-	-
$a_1 \times e$	0	0	1	+	+
$a_2 \times a_2$	1	0	0	+	+
$a_2 \times e$	0	0	1	+	+
$e \times e$	1	1	1	+	+

* + indicates active; - indicates inactive.

חישוב עבור מכפלות של תנודות (Overtones)

חישוב זה זהה לחישוב הקודם (Overtone הוא צירוף של תנודה עם עצמה...)

יש לבנות טבלה לכל Overtone – לחשב את המכפלה של האופיין ולהשתמש בנוסחת הצמצום כאשר צריך.

חישוב עבור מולקולות גדולות

במולקולות ארוכות ניתן להסתכל על שמשפיעות רק על חלק מהמולקולה.

יש לחשב את הגדלים הבאים :

U_R = מספר האטומים שאינם מושפעים מפעולת הסימטריה

$$\theta_{proper} = (U_R - 2)(1 + 2 \cos \phi)$$

$$\theta_{improper} = U_R(-1 + 2 \cos \phi)$$

לחישוב מספר התנודות מכל סוג יש להשתמש בנוסחת הצמצום הבאה :

$$N = \frac{1}{N_g} \sum N_e \theta X_i$$

Why FT-IR?

פרק 3

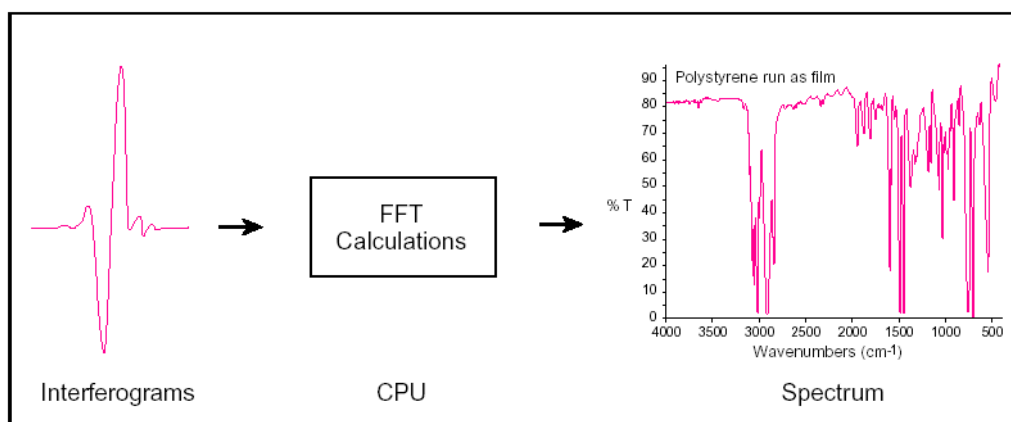
Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectrometry was developed in order to overcome the limitations encountered with dispersive instruments. The main difficulty was the slow scanning process. A method for measuring all of the infrared frequencies **simultaneously**, rather than individually, was needed. A solution was developed which employed a very simple optical device called an **interferometer**. The interferometer produces a unique type of signal which has all of the infrared frequencies “encoded” into it. The signal can be measured very quickly, usually on the order of **one second** or so. Thus, the time element per sample is reduced to a matter of a few seconds rather than several minutes.

Most interferometers employ a **beamsplitter** which takes the incoming infrared beam and divides it into two optical beams. One beam reflects off of a flat mirror which is fixed in place. The other beam reflects off of a flat mirror which is on a mechanism which allows this mirror to move a very short distance (typically a few millimeters) away from the beamsplitter. The two beams reflect off of their respective mirrors and are recombined when they meet back at the beamsplitter. Because the path that one beam travels is a fixed length and the other is constantly changing as its mirror moves, the signal which exits the interferometer is the result of these two beams “interfering” with each other. The resulting signal is called an **interferogram** which has the unique property that every data point (a function of the moving mirror position) which makes up the signal has information about every infrared frequency which comes from the source.



This means that as the interferogram is measured, all frequencies are being measured **simultaneously**. Thus, the use of the interferometer results in extremely fast measurements.

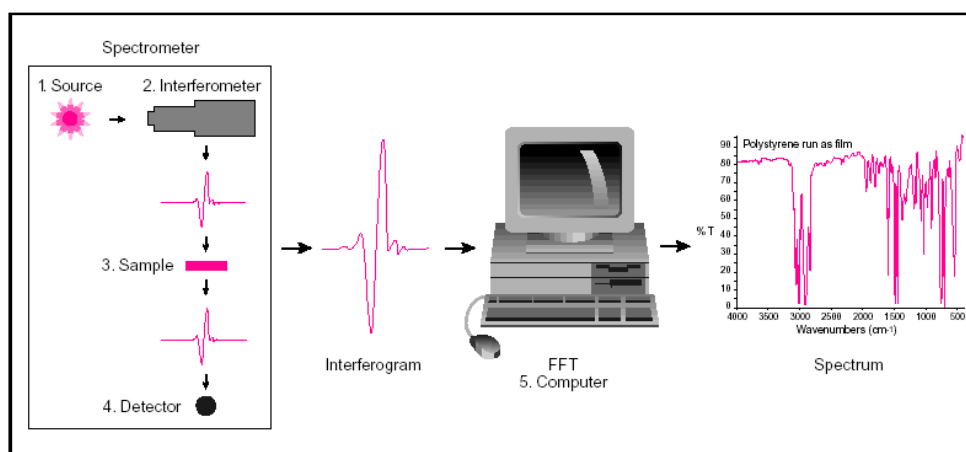
Because the analyst requires a **frequency spectrum** (a plot of the intensity at each individual frequency) in order to make an identification, the measured interferogram signal can not be interpreted directly. A means of “decoding” the individual frequencies is required. This can be accomplished via a well-known mathematical technique called the **Fourier transformation**. This transformation is performed by the computer which then presents the user with the desired spectral information for analysis.



The Sample Analysis Process

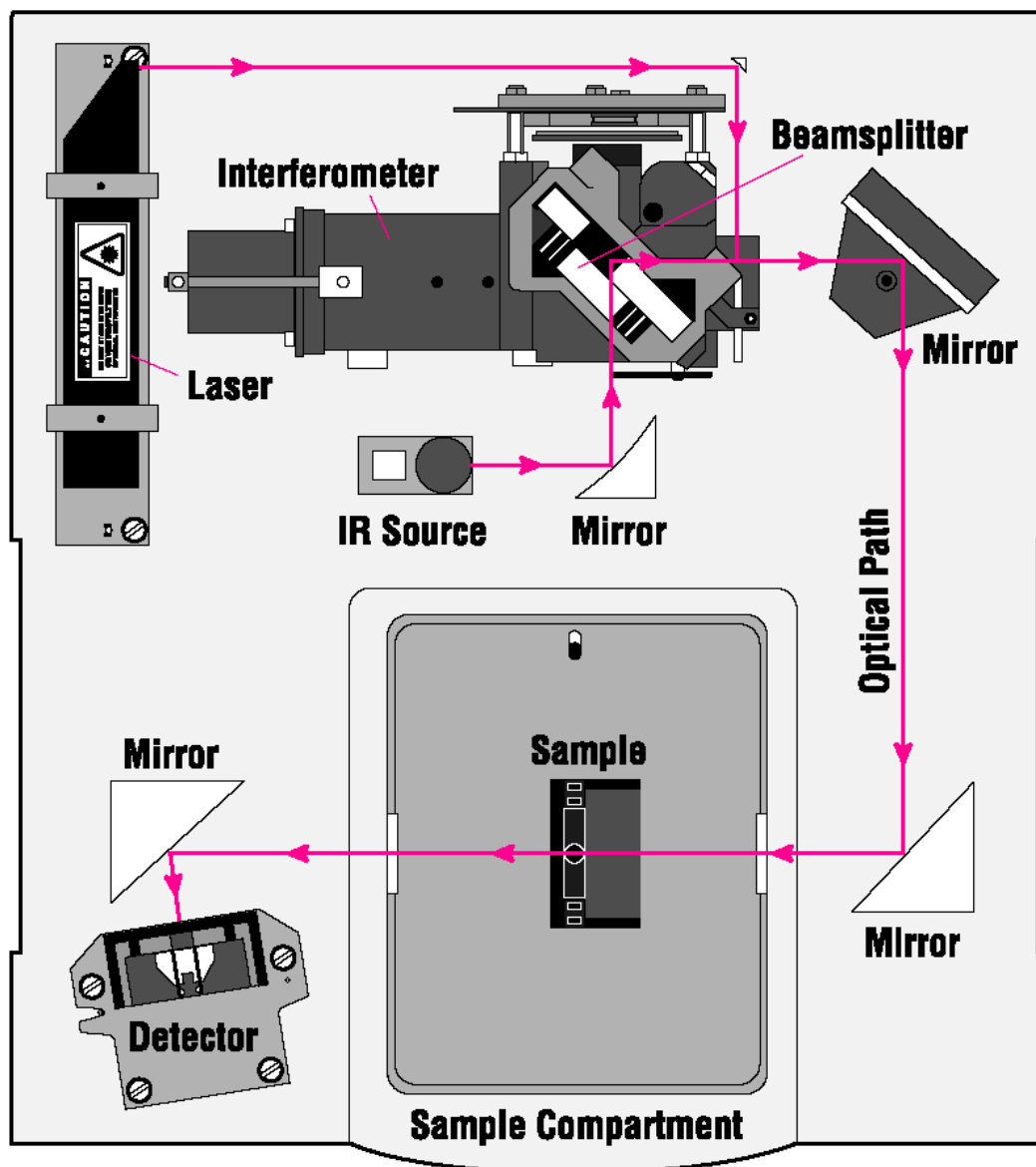
The normal instrumental process is as follows:

- 1. The Source:** Infrared energy is emitted from a glowing black-body source. This beam passes through an aperture which controls the amount of energy presented to the sample (and, ultimately, to the detector).
- 2. The Interferometer:** The beam enters the interferometer where the “spectral encoding” takes place. The resulting interferogram signal then exits the interferometer.
- 3. The Sample:** The beam enters the sample compartment where it is transmitted through or reflected off of the surface of the sample, depending on the type of analysis being accomplished. This is where specific frequencies of energy, which are uniquely characteristic of the sample, are absorbed.
- 4. The Detector:** The beam finally passes to the detector for final measurement. The detectors used are specially designed to measure the special interferogram signal.
- 5. The Computer:** The measured signal is digitized and sent to the computer where the Fourier transformation takes place. The final infrared spectrum is then presented to the user for interpretation and any further manipulation.



Because there needs to be a relative scale for the absorption intensity, a **background** spectrum must also be measured. This is normally a measurement with no sample in the beam. This can be compared to the measurement with the sample in the beam to determine the “percent transmittance.” This technique results in a spectrum which has all of the instrumental characteristics removed. Thus, all spectral features which are present are strictly due to the sample. A single background measurement can be used for many sample measurements because this spectrum is characteristic of the **instrument** itself.

A Simple Spectrometer Layout



How does FTIR work? (www.ijvs.com)

The basic idea

The building blocks of an F-T are very different from the predecessor, the double beam (diffraction) infrared spectrometer. In an F-T you have the chain –



Source → Interferometer → Sample → Detector

Each building block varies from manufacturer to manufacturer but basically they all obey the same laws of physics. I can't be exhaustive, but I will try to cover most of the bits and pieces used in contemporary instruments.

Sources

The easy bit. All the manufacturers use a heated ceramic source. The composition of the ceramic and the method of heating vary but the idea is always the same, the production of a heated emitter operating at as high a temperature as is consistent with a very long life. Historically, people have achieved this objective in almost bizarre ways e.g. using an old fashioned gas mantle, or the Nernst Glower [a device utilising the fact that some ceramics conduct electricity when heated. The Nernst had to be pre-heated and then could be used as a conductor and hence as a hot source – they were tricky to use and unreliable]. These days, the manufacturers tend to go for either a conducting ceramic or a wire heater coated with ceramic. Now, as I explained recently when talking about hot samples in Raman spectroscopy, heated objects emit, the emission occurs at all wavelengths AND the emission at any wavelength increases with temperature. The plots of emission vs. frequency are shown in Figure 1.

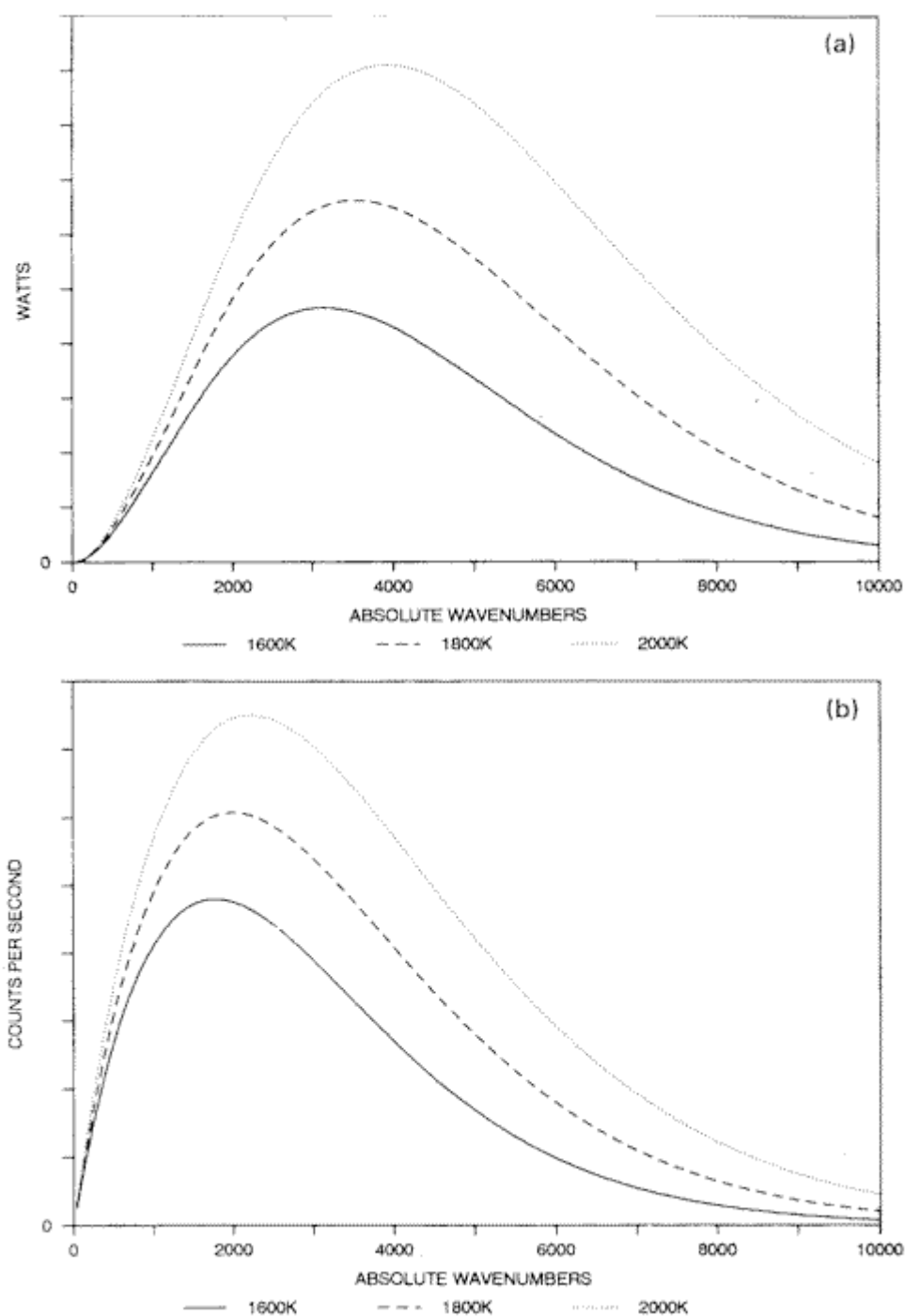


Figure 1. Blackbody curves for a variety of temperatures on an absolute wavenumber abscissa scale, (a) in watts, (b) in counts per second. As the temperature is increased the overall intensity increases and the maximum of the curve shifts to higher temperature.

All infrared spectrometers are energy limited i.e. they are short of photons hence it is obvious that the hotter the source, the better. Equally obviously, it would be disastrous if the source operated at a variable temperature so manufacturers go to some lengths to prevent draughts passing the hot source. This is not as easy

as it sounds because air will inevitably convect past the source due to its temperature. Many manufacturers get round this problem by monitoring the source output, using the output signal to control the electrical power in a feedback loop.

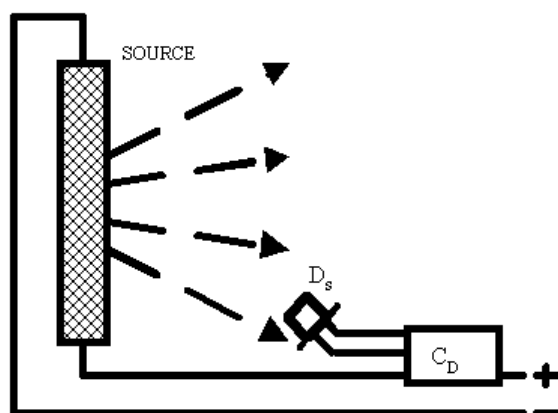


Figure 2. The Source emits and is detected by D_s . Output regulates the chip C_D which controls the power fed to the source.

Ideally, then we have a stabilised hot source operating at a feverishly high temperature. Well not quite!

As all you folks who have kept an eye on the atmospheric pollution game will know, heating air to high temperatures can be problematic – generation of the notorious $(NO)_x$!

The equilibrium $N_2 + O_2 \rightleftharpoons NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ lies overwhelmingly towards the reactants BUT moves towards NO_2 and hence N_2O_4 at elevated temperatures. Unfortunately, as it turns out, good modern sources can be hot enough to generate measurable amounts of NO_2 (and other nitrogen oxides hence $(NO)_x$). In the atmosphere, this would be only a trivial nuisance, one swamped by other sources of pollution but inside the sealed housing of an FTIR, the $(NO)_x$ can well cause unwanted absorption and even corrosion of the metal and plastic components. So, sources are hot but not too hot. Temperatures vary but a little above $1000^\circ C$ are fairly typical. Talk of $2000K$ is, I suspect, not realistic.

Interferometers

We all know that the interferometer is the heart of our instrument. The interferometer is the bit that analyses the infrared or near infrared and hence enables us to generate a spectrum. Most of us will have at one time or another seen the classical diagram of an interferometer and had it explained to us. Let's go through this again.

The classic Michelson Interferometer involves a beam splitter – a component which reflects about $\frac{1}{2}$ of the radiation that hits it and transmits the rest. One bundle of radiation follows one path and the remainder a different path. The two bundles are then recombined and pass out of the device. Now, one path is changed in length allowing radiation to interfere with that following the fixed path. In Figure 3, I show the classical diagram of the Michelson Interferometer.

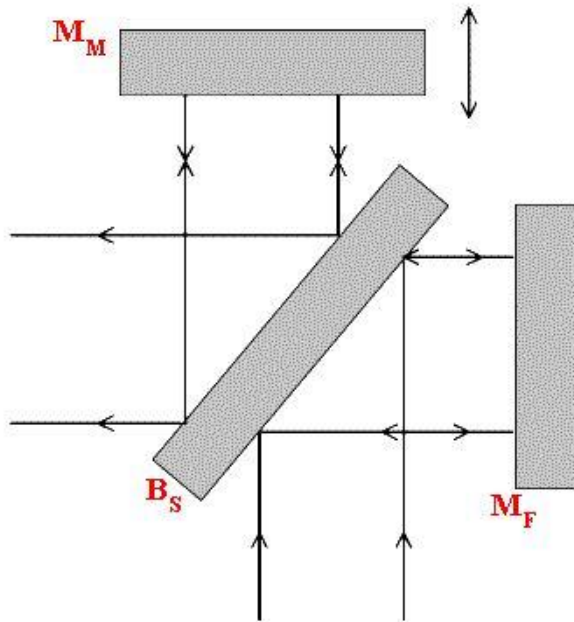


Figure 3.

Parallel radiation entering the device hits beam splitter BS and is either reflected to mirror M_F or transmitted to hit mirror M_M . Radiation reflected by the mirrors then passes either through or is reflected off the beam-splitter and hence either goes back towards the source OR goes forward and out of the interferometer. Thus, only half the radiation entering the interferometer can get out in the OUT direction. Half is reflected back towards the input.

Let's assume we use monochromatic radiation of wavelength λ . If the paths involving M_F and M_M are identical in length, about $\frac{1}{2}$ of the radiation will pass through the interferometer, but if the paths differ by $\lambda/2$ when recombined on the beam-splitter, the two bundles of radiation will be out-of-phase and hence cancel each other out. Now, if M_M is moved, the efficiency with which the interferometer will pass radiation follows what is shown in Figure 4.

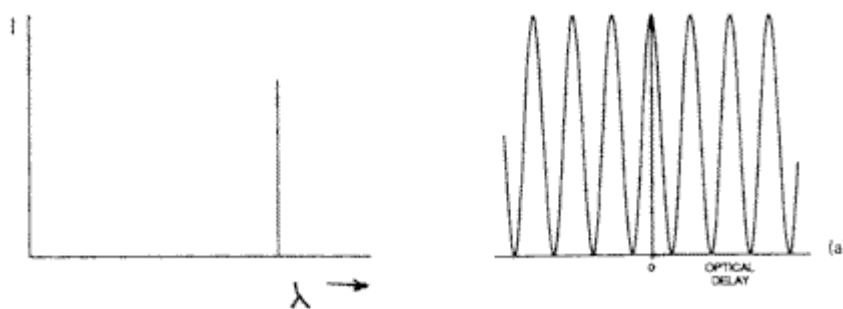


Figure 4.

If now, we use radiation of 2 wavelengths λ_1 and λ_2 the result is shown in Figure 5,

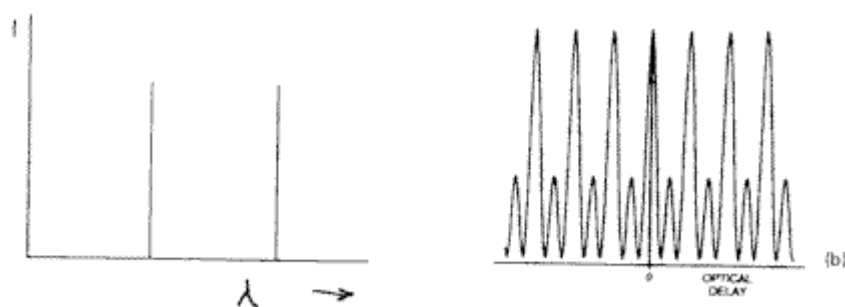


Figure 5.

that is, we will actually observe the sum of the two cosine functions. If white light is used, we will see the sum of all the cosine functions typical of ALL the wavelengths.

Now, note one feature – at zero path difference all the radiation of whatever wavelength passes through the interferometer. At any other path difference, only some will pass. Hence, the plot of the efficiency of transmissions vs. path difference for white light looks something like

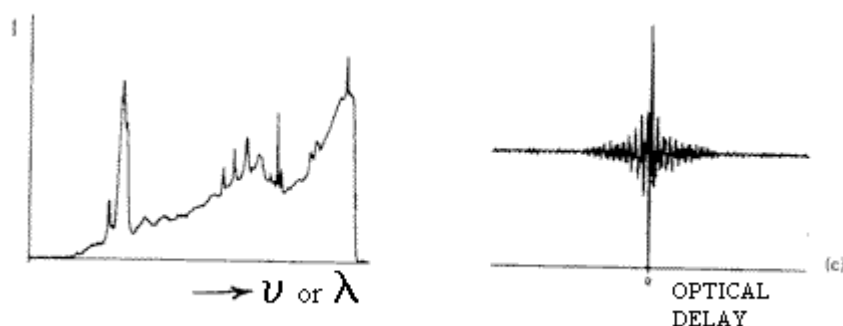


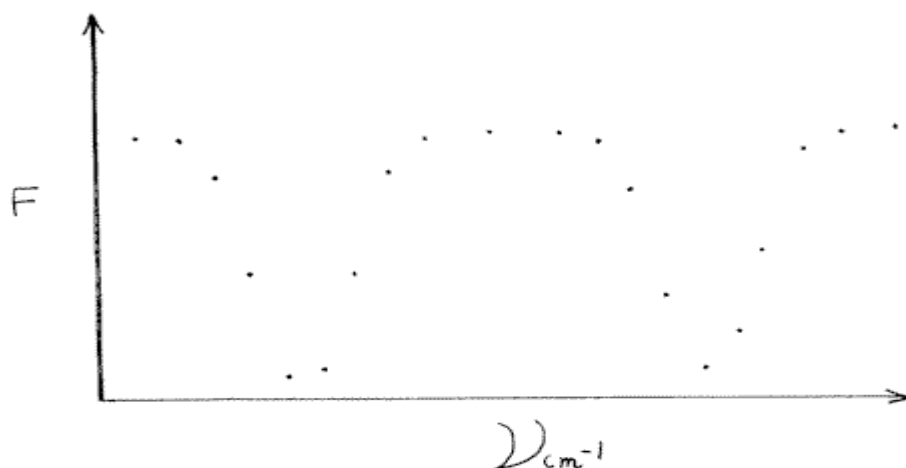
Figure 6.

And is characterised by a "centre burst" at zero path difference and a very complex pattern of waves symmetrically dispersed about it. [Go now to your FTIR and call up the interferogram of the background and you will see a much better picture than the one I have drawn for you in Figure 6].

The interferogram, as Figure 6 is not recognisable as a spectrum. To convert it into something useful, it needs to be **Fourier Transformed**. At this stage, all textbooks launch into calculus, but I have always found that students went cross-eyed when I tried, so here is a simple-minded explanation of the Fourier Transform process.

Let's assume the interferogram is digitised and stored in a processor. Now let us also assume that the spectrum we want spans the range $4000 \rightarrow 400\text{cm}^{-1}$ (or in near infrared instruments $12,000 \rightarrow 2,500\text{cm}^{-1}$). If the processor is told to generate a cosine function for radiation frequency 4000cm^{-1} (wavelength $2.5\text{ }\mu\text{m}$) it can then search the memorised interferogram for its presence to produce a function F. The search can then be made for radiation of frequency 3999cm^{-1} and

so on down to 400cm^{-1} . The outcome will be the results shown in Figure



A series of points define how much of the various waveforms are present in the interferogram. Put another way, the FT processor acts as a 'frequency analyzer'. If the computer is then told to join up the points the result is a recognisable spectrum.

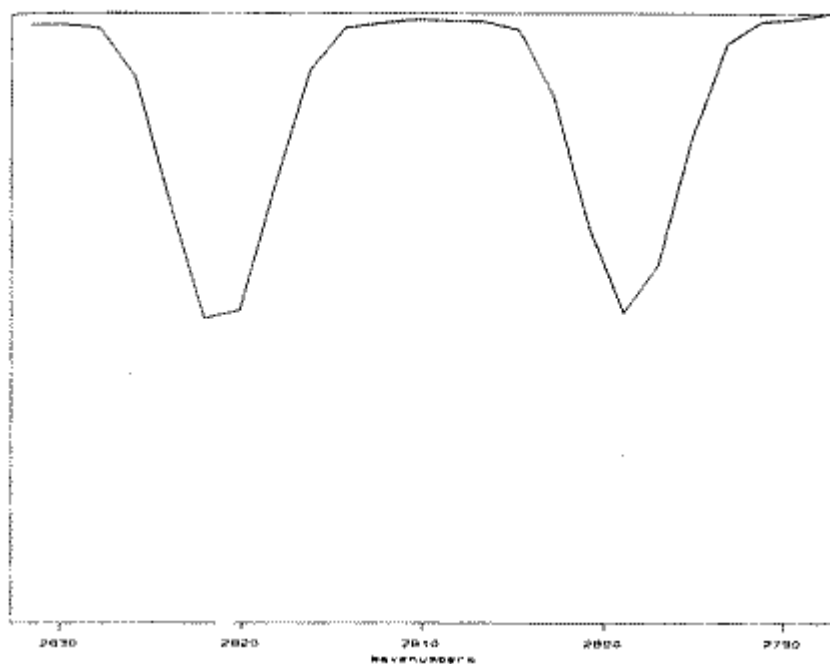


Figure 8.

[Now go to your machine and run a spectrum of anything you like at 4cm^{-1} resolution. Put it up on the screen and then expand the cm^{-1} axis. Once very well expanded you will see that indeed the spectrum is a series of straight lines joining points].

So – we have our interferometer and hence, as we shall see our interferogram. The next problem is to measure the path difference. A ruler is no good, the path difference has to be measured to an accuracy limited only by the precision of the

engineering in the interferometer itself. The way this is done is to use the interferometer itself to do the job and to feed it with a source of precisely known wavelength. The He/Ne laser has a wavelength near 632.8nm and is known to very high precision. If a He/Ne laser beam passes through the interferometer, its intensity at the output will generate a superb simple cosine with a peak in intensity every 632.8nm of change in the path difference. How this can be done is shown below in Figure 14.

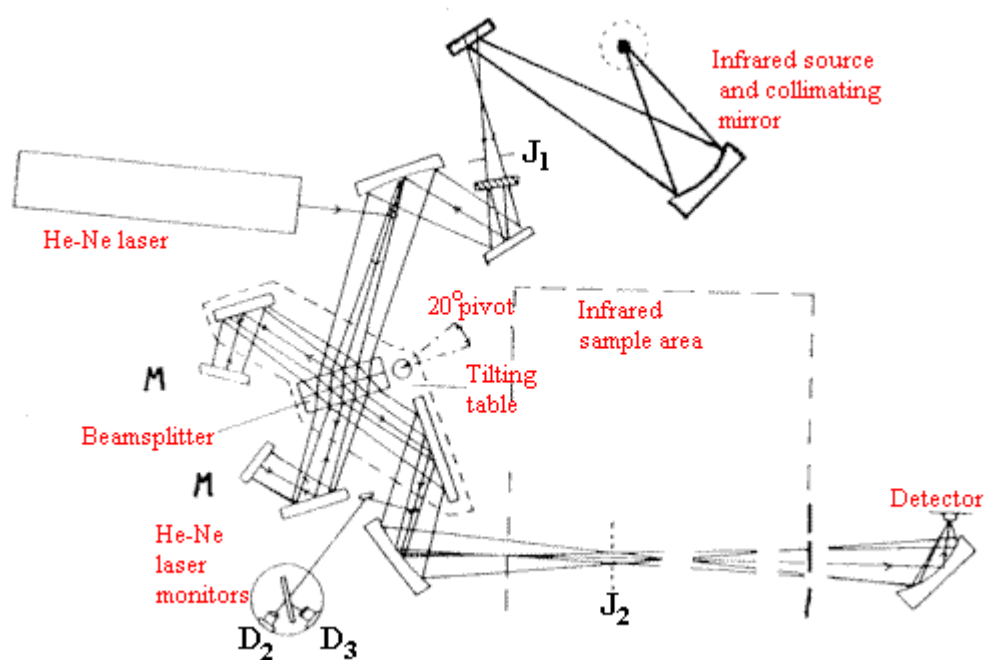


Figure 14. An example of an early FTIR - the 1700 Series Perkin Elmer instrument. J= Jacquinot stop, J₁ is real, J₂ is imaginary. Both mirrors M are fixed

The He/Ne laser generates a parallel beam reflected along the axis of the interferometer by tiny mirror M_{L1}. The beam leaving the interferometer is picked up by mirror M_{L2} and passed to a detector [or rather 2 detectors. If polarised light is used, (thus polariser P) the interfered radiation is split into two polarisation analysed signals, it is possible for the electronics to work out whether the path difference is increasing or decreasing]. The output of the detector(s) is a cosine. As the signal switches from positive to negative about the mean, a trigger circuit is operated providing a pulse twice every 632.8nm of change in path difference. As we shall see, this pulse train is in effect used to measure the path difference.

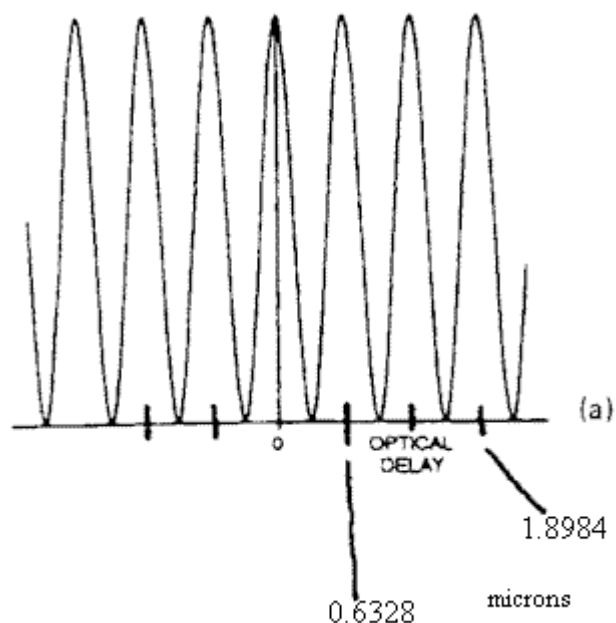


Figure 15. Output from the He/Ne detector (usually called the fringe detector(s)).

In modern instruments, the He/Ne laser beam is moved out of the optic axis of the interferometer so that the infrared beam is not contaminated with red He/Ne radiation. It is usually passed along an optical bath above or below the infrared beam.

The radiation leaving the interferometer is then passed through the sample area before being focussed onto the detector. Figure 16a and b show the optical diagram and schematic of a complete instrument.

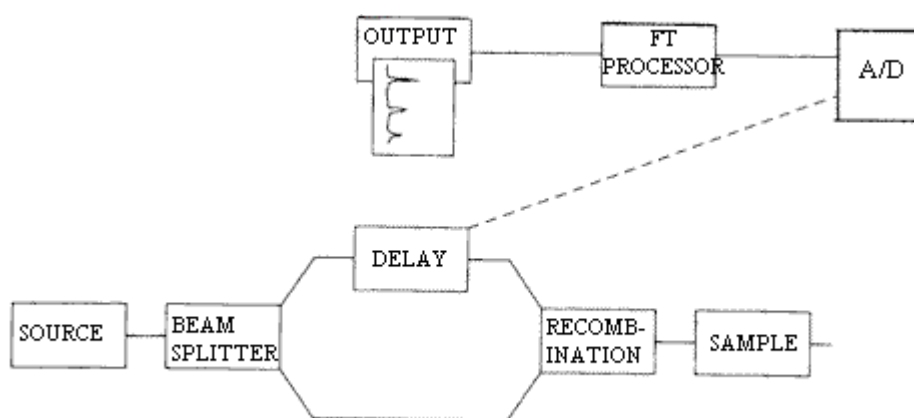


Figure 16a.

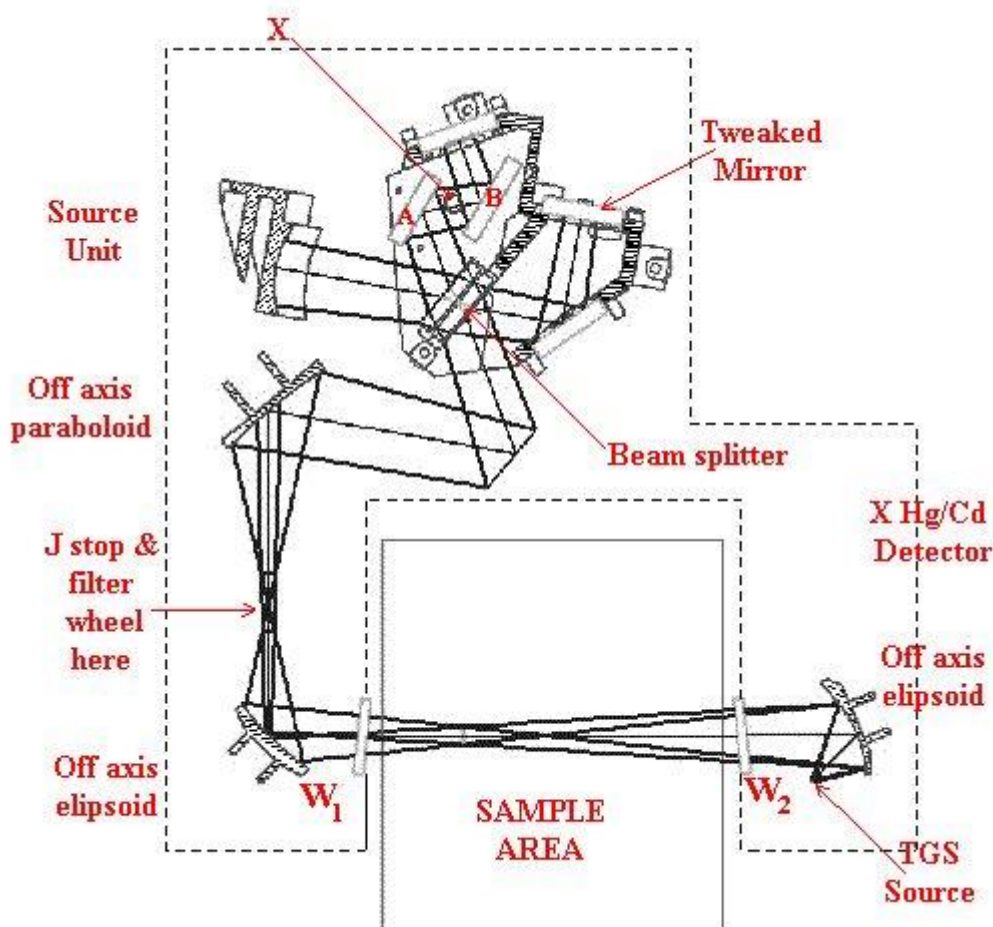


Figure 16b. A modern compact FTIR.
X is the pivot axis of the swinging mirrors A & B.

This is all very well, but how is the interferometer actually aligned? The job is done roughly at the factory, but in use it needs very frequent optimisation. This is done by tweaking the orientation of the fixed mirror M_M over tiny angles using electric motors or solenoids driven by software. In fact, in some research grade interferometers several $^{4}\text{He}/^{20}\text{Ne}$ laser beams are used and the alignment is maintained at perfection continuously.

Detectors

Various detectors are encountered in FTIRs, FTNIRs and F-T Raman instruments. The vast majority act as photo resistors i.e. they have a very high resistance in the dark and this falls as light falls on them. The most sensitive are the Ge and InGaAs semi-conductor devices. In the dark, they can have resistance as high as $3 \times 10^8 \Omega$. Measuring resistance at these high values and doing so rapidly requires the use of very clever electronics if spurious signal (noise) is not to be added to the detected signal. All semi-conductor detectors show an 'absorption edge' i.e. they will ignore radiation longer than a characteristic wavelength.

Cooling detectors invariably reduces the amount of noise they develop [we are all familiar with noise. If you listen to your car radio you will be aware that in some areas the sound is clear, in others it is accompanied by hiss – this is "noise" in electronics language. The ratio of signal: noise (S:N) is critical in the

measurement of electrical signals and also in the pleasure in listening to your car radio or mobile phone], but unfortunately cooling shifts the absorption edge towards shorter wavelength. Some detectors give adequate performance (an acceptable useful S:N ratio) at room temperature but others must be cooled.

In an FTIR, one normally finds a TGS or similar detector for ordinary use. If better results [or more often, you need results on samples or sample accessories that transmit very little light] are required, one then resorts to the use of a cryogenically cooled mercury cadmium telluride semi-conductor detector. Thus, these are invariably used in infrared microscopy and very often in diffuse reflection experiments.

The output from the detector goes to a preamplifier where it is converted into a voltage signal varying with time. This signal has to be digitised and the job is usually done with a dedicated 'analogue to digital' converter chip. These devices will measure the input voltage in binary numbers with 8, 16, 20 or 32 or more digits. Clearly, the number of useful digits is governed by the quality (S:N ratio) of the signal. 16 and 20 bit devices are frequently used.

An A/D converter will carry out the conversion only when it is told to do so – it needs a pulse (or 'handshake') to tell it to do the job. The pulse is provided by the He/Ne fringe detector and trigger circuit. So, the A/D converter makes its measurement every 316.4nm of path difference. Clever, ain't it? Thus, the He/Ne makes it possible to measure the interferogram at ultra precise path difference intervals. If the temperature changes, or you lean on the FTIR, the interferometer will very slightly distort and hence the interferogram will shift. However, the He/Ne beam will ALSO shift helping to correct for the distortion.

The digitised interferogram is now fed to the F-T processor. This can be a dedicated chip or a PC. Obviously, a dedicated chip has its advantages (simplicity, lower cost etc) but the PC increases the versatility enormously. The block diagram looks like Figure 16b.

Recording spectra

When you record a spectrum you are, in fact recording two and ratioing them. Let me explain. You empty the sample area (or accessory) and record a BACKGROUND – you then insert the sample, run again and the computer produces a spectrum. What actually happens is that you first record the emission spectrum of source attenuated by the losses in the instrument, the response characteristics of the detector and any absorption along the optical path. The resultant BACKGROUND looks very different from the true emission characteristics of the source. Thus, the beam splitter characteristics and the performance of the detector attenuate the high frequency end of the spectrum. Meanwhile, H₂O+CO₂ in the optical path between the source and the detector cause sharp absorptions [Run the 'BACKGROUND' on your instrument and display it on the screen. You will see intense absorption around 2300cm⁻¹ and 670cm⁻¹ – these are due to CO₂. The forest of bands around 3200 and 1600cm⁻¹ are due to the vibration rotation spectrum of water – for an explanation refer to my piece in [Edition 3, Volume 5](#) earlier this year].

The next spectrum you then record is with the sample in place and again is the emission spectrum of the source, attenuated as before but ALSO by the sample. Usually this is not displayed but rather the second spectrum is immediately ratioed against the first on a point-by-point basis. The result is to show the

difference between the two i.e. the spectrum of the sample which is what you want.

Once you understand what happens several sources of possible error become clear –

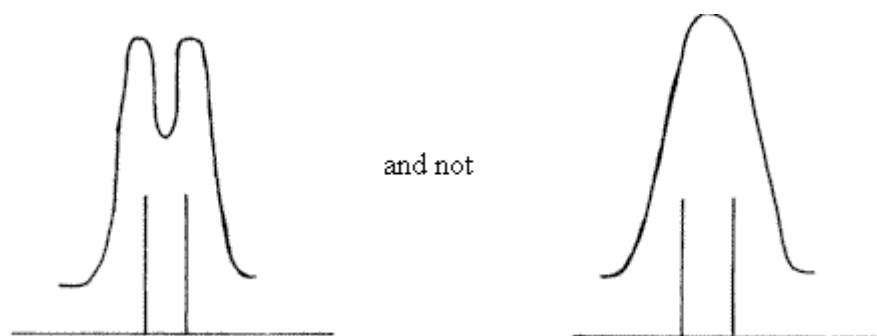
You can't get meaningful results if you ratio nothing against nothing! So, if the background emission is non-existent, as it is over the CO₂ absorption near 2300cm⁻¹, you get no useful results.

If you record the background under one set of conditions (resolution, number of scans etc) and the spectrum under another, the ratioing will be meaningless. It turns out that if the number of scans in the BACKGROUND is greater than that in the sample spectrum you are OK. You can, however, change the conditions between BACKGROUND and sample spectrum unwittingly.

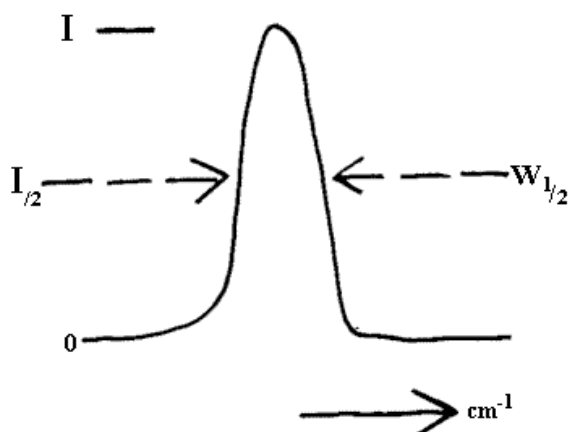
If you breath into the sample area as you insert the sample you will increase the CO₂ and water vapour in the optical path. As a result, the BACKGROUND you are using is not appropriate and spurious bands will appear in your spectrum. If your instrument is purged with dry nitrogen, opening the sample area will introduce CO₂ + H₂O so the BACKGROUND and sample spectrum must again contain unwanted differences. This article is getting a little long so let me come back to these matters in another piece in a future edition.

Resolution

Like S:N ratio resolution as actually visualised by the user is somewhat subjective. We all have a sort of feel for RESOLUTION – it's the ability to pick out one band from another lying close to it. So, we want to be sure that if two bands lie xcm⁻¹ apart we can see them i.e.



Lord Rayleigh way back in the 1800's defined resolution in terms of the appearance of the spectra but now that we have incredibly monochromatic laser sources people define resolution in terms of 'bandwidth'. If you take a truly monochromatic source and pass its emission through an instrument you will actually see



The width of the band at exactly $\frac{1}{2}$ of its height is defined as the resolution. The same criteria apply to absorptions – if the absorption is very sharp and almost monochromatic e.g. a vibration rotation band of a gas at a low pressure, the $W_{1/2}$ value of the absorption band will be its measured resolution.

The instrument makers offer us resolution values on FTIRs. Do the offered values match what I have said above? Well, the answer is yes and no! The industry accepts a rather different set of criteria to define 'resolution'. The standard is that the 'resolution' is related to the data point density in the Fourier Transformed Spectrum, the standard being that the resolution is $\frac{1}{2}$ the data point density. Let me give you an example --if you set the resolution at 2cm^{-1} , the instrument will compute a spectral data point every wavenumber 4000, 3999, 3998.....401, 400cm^{-1} .

The data points will then be joined up and that's what you get. The quality of spectrum you actually see depends on the wavenumbers where the data points are calculated and the wavenumber of the emission or absorption bands but the industry standard is reasonable.

One obvious question is – why not record all spectra at the best resolution of which my equipment is capable? The answer is time (or more strictly S:N ratio).

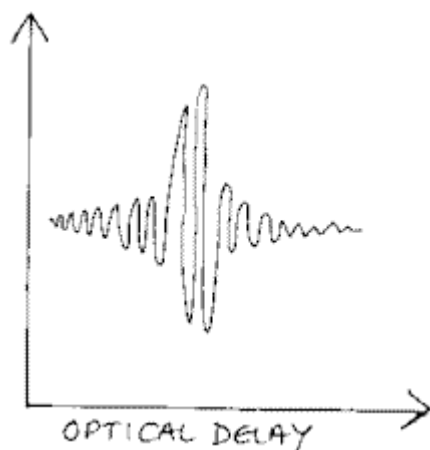
Remember, the resolution is standardised as a half of the data point density – so the number of data points between 4400 and 400cm^{-1} will be a modest 2000 at 4cm^{-1} resolution, but will rise to 16,000 at 0.5cm^{-1} resolution. To be able to calculate more data points, more points must be measured i.e. the interferogram must be longer. In fact, the way it works out, the length of the interferogram – the distance scanned by the moving mirror equals $\frac{1}{\text{resolution}}$. So – a machine capable of 0.1cm^{-1} resolution requires that M_M will move by at least 10cm, a long way remembering the precision of movement required. This is why small cheap machine tend to offer only restricted resolution.

Recording more data points is all very well, but more time is then needed to calculate the points in the spectrum. To sum up – using a better resolution than is required is simply not worth it because every measurement costs time.

Apodization Functions

When your FTIR scans, it actually records an interferogram, which is subsequently digitised, and then Fourier Transformed into a spectrum ([See Article 1 for details](#)).

The form of the interferogram is



The vertical axis is never labelled i.e. it is in arbitrary units BUT in reality it is the output voltage or current of the detector. Unlike a spectrum, which shows peaks against a background, the interferogram shows swings of output about a non-zero mean. At the end of each scan, the machine reverses its direction. Inevitably the reversal means that the scan must be slowed down, stopped, reversed and then sped up again. As the optical delay is slowed, stopped and then accelerated, the output data is corrupted, so the instrument is told to switch off the detector until the reversal is complete and the movement has become nice and smooth. So to put it diagrammatically we have -

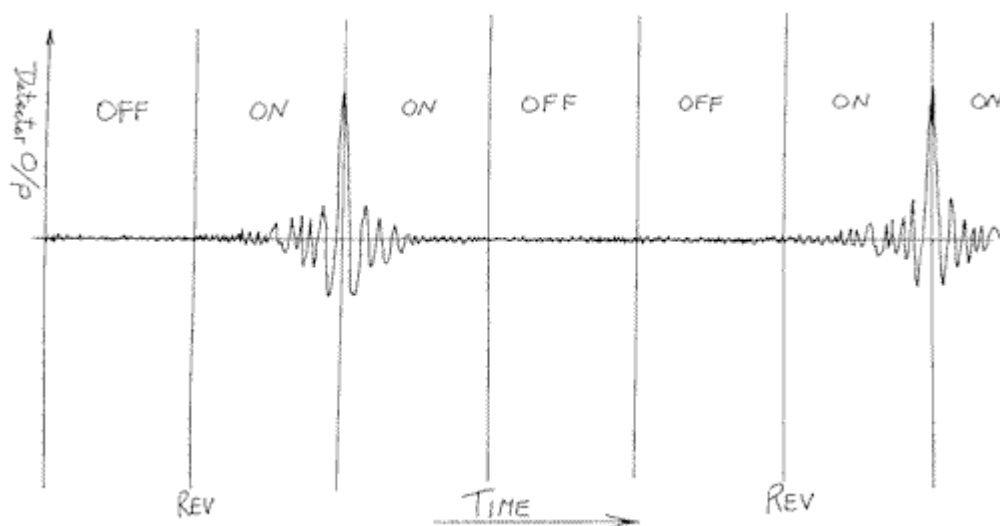


Figure 2.

And when you display the interferogram you only 'see' the good bit, the span between the two switching intervals.

Fine – but there is a problem. If you switch off a signal, it will naturally fall rapidly to zero i.e. there will be a 'step' in the output value of the detector circuit. Unfortunately, the Fourier Transform processor will process this step and will make spectral nonsense out of it. The trick is to minimise this nuisance by lowering the output along a chosen curve – an "apodization function". Each function has a different shape eg.,

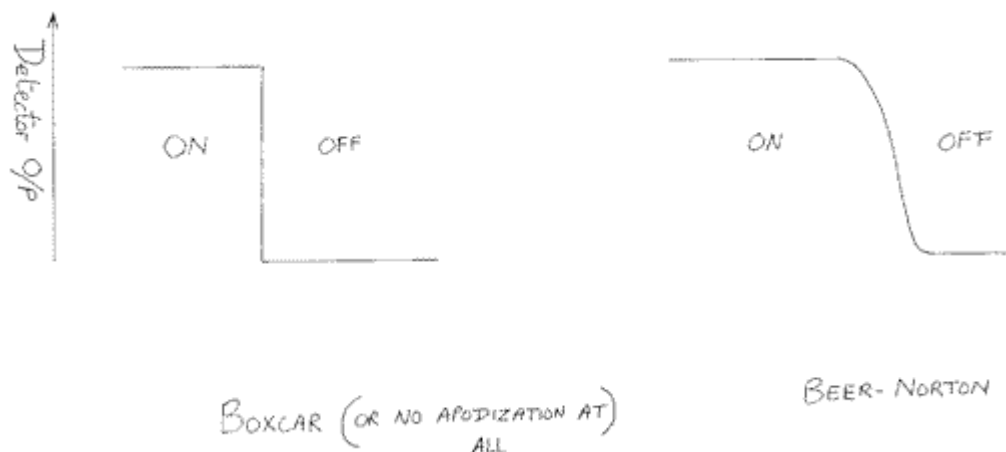


Figure 3.

To demonstrate the effect of these, we recorded spectra of polystyrene under various conditions and compared them. All spectra were recorded with a TGS detector at 4cm^{-1} using 4 co-added scans. The backgrounds and the spectra were each recorded under identical conditions.

	Spectrum 1	Strong (Beer Norton) Apodization	See Figure 1
Compare	Spectrum 2	Weak apodization	See Figure 4a and 4b
	Spectrum 3	Boxcar – no apodization	See Figure 5a and 5b

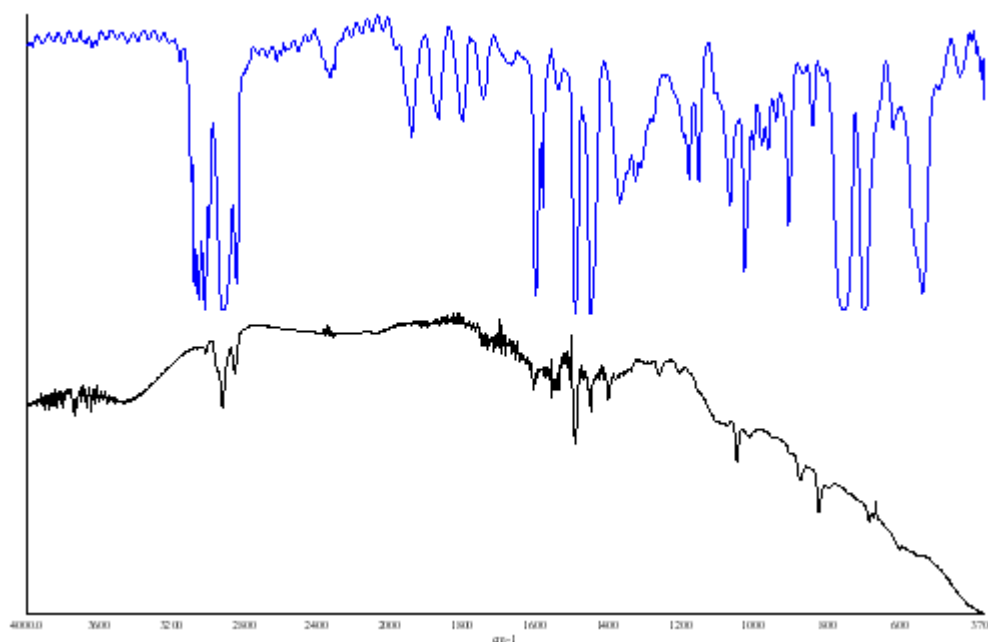


Figure 4. (a) background (b) PS film both with a weak

apodization

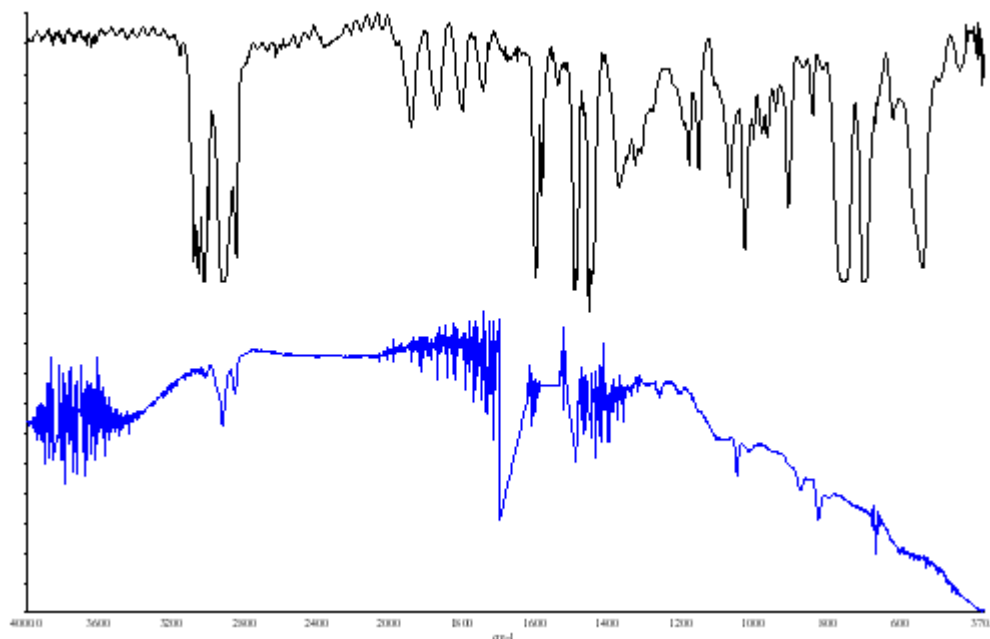


Figure 5. (a) background (b) PS film both with a boxcar apodization

The spectra of polystyrene showed little or no effect as one changes the apodization however, where bands are sharp one can see effects. Look at the backgrounds and you will see that reducing or switching off the apodization can cause the sharp vibration rotation bands of water vapour to alter in apparent position and shape. So – if you are going to record spectra of gases especially at higher resolutions or of crystalline solids with very sharp bands you must be careful about apodization. If too low the bands will appear to be better resolved but 'ringing' can occur.

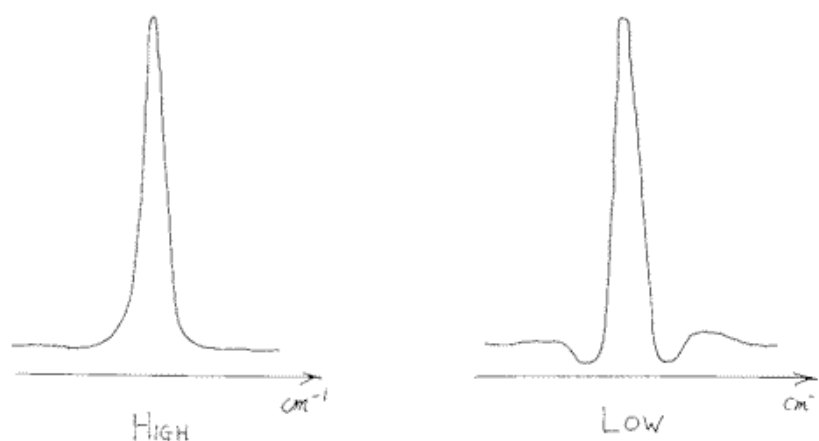


Figure 6.

In most analytical spectroscopy there is little problem. Since the bands are broad, the effect of using high apodization is not disastrous and it is safer to use it rather than not.

Smoothing

Older spectrometers offered simple smoothing procedures eg., the instrument took 3, 5 or even more spectral data points, averaged them and plotted out the average. It then moved by one cm^{-1} increment (usually $\frac{1}{2}$ resolution value) and repeated. These days more sophisticated functions are used but the effect is similar – you reduce the noise by averaging but unfortunately you lose resolution.

Let's try an experiment. Take a piece of Al foil (kitchen quality is just fine) and punch a hole in it 1 to 1.5mm in diameter with a needle or sharp pencil. Place this over your polystyrene film and put the sandwich in the spectrometer after you have run a background. Make sure the hole is roughly in the middle of the IR beam. Run a spectrum. You should see something like this –

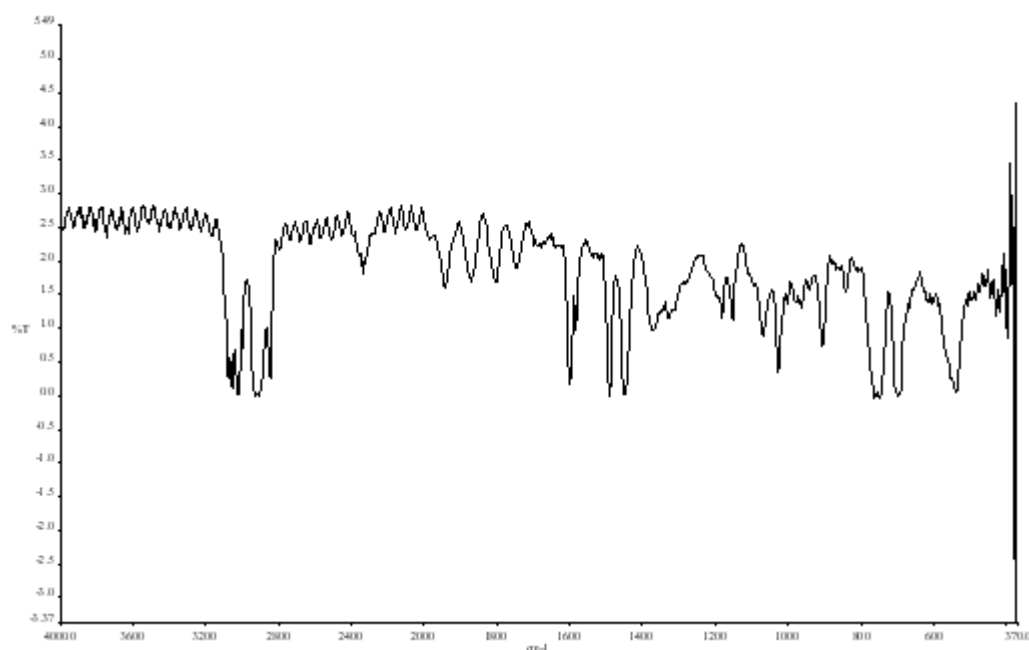


Figure 7.

That is the whole spectrum is squashed up – very little light passes the hole in the foil. Now expand the spectrum to fill the screen – Figure 8.

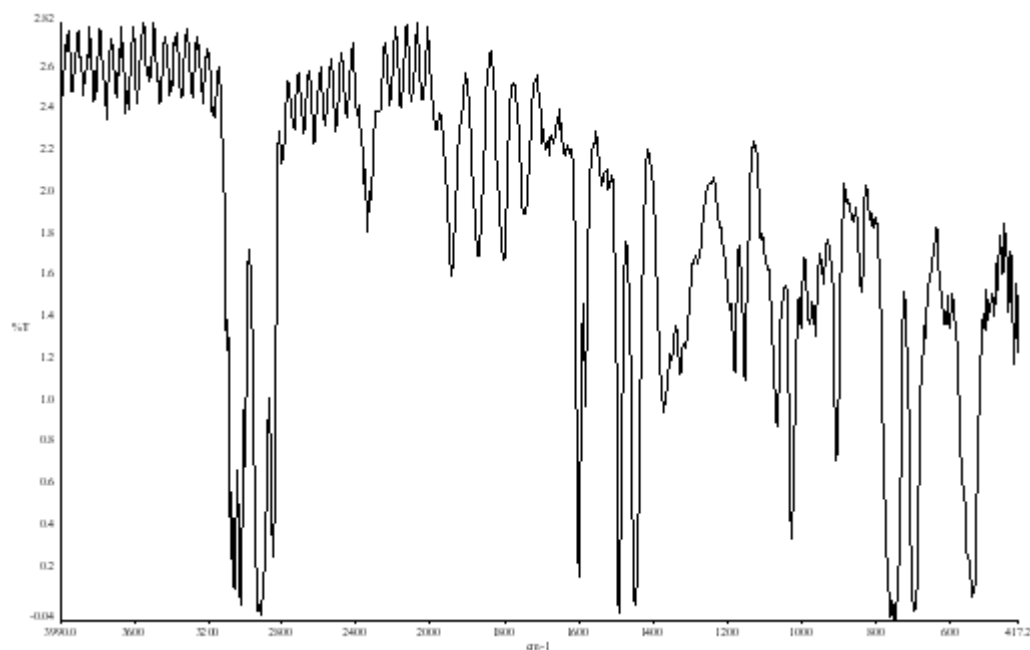


Figure 8.

The spectrum is fine but the result is noisy. This problem can arise where for some reason the energy is very restricted (examples include the use of some spectral reflection techniques, spectra on samples held in some high or low temperature cells or in IR microscopy). The correct way to deal with it is to co-add many scans [Remember, the S:N ratio – improves as $\sqrt{\text{v\# of scans}}$]. Either this may not be possible or just take too long, or the experiment is finished and you want to clean up the results you have and not do the job again. The application of smoothing is worth considering.

In Figure 9 we show the effect of smoothing the data in Figure 8.

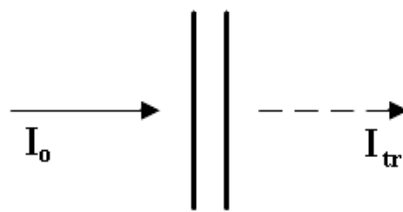


Figure 9.

There is a loss of resolution but the noise is indeed reduced. In this case the loss of resolution is acceptable but in some other cases it may not be.

Absorbance vs Transmittance

In our experience most analytical users of infrared record spectra in transmission (0-100% transmission) and never use absorbance. The theory behind this is –



$$Tr = \frac{I_{Tr}}{I_0}, \quad \%Tr = 100 \cdot \frac{I_{Tr}}{I_0}$$

$$Ab = -\log_{10}\left(\frac{I_{Tr}}{I_0}\right)$$

The negative sign means that the peaks in Absorbance are the negative ones in transmission.

In Figure 10 we show part of the spectrum of polystyrene presented in transmission (bands downwards) and absorbance (bands upwards).

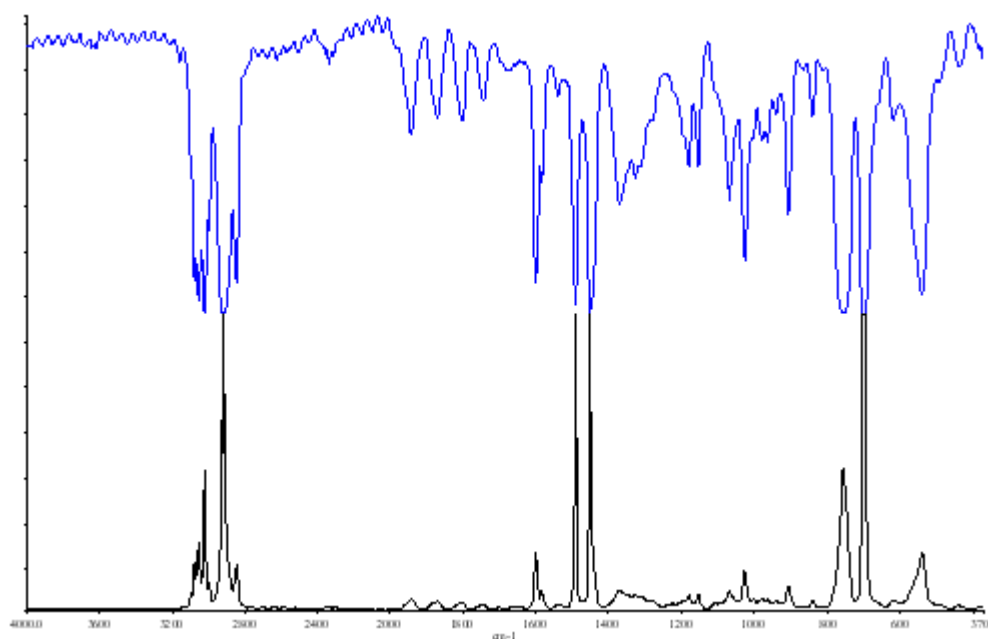
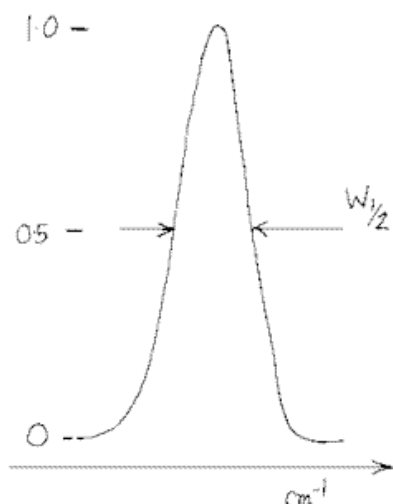


Figure 10.

Several points are clear –

- Absorbance spectra look much better than transmittance. The bands appear to be sharper and clearer.
- The width at half height $W_{1/2}$ is narrow in transmission.



The band at 1451cm^{-1} in polystyrene has $W_{1/2}$ of $\sim 18\text{cm}^{-1}$ in transmittance and $\sim 2\frac{1}{2}\text{cm}^{-1}$ in absorbance. If you check the vibration rotation gas phase spectrum of water vapour in the background you will find less of an effect eg., the band at 1050cm^{-1} narrowed from $W_{1/2} = 6.5$ to about 5cm^{-1} .

So the question must arise – why not use absorbance more often as a method of presentation.

You will note that in Figure 10b, the absorbance scale goes from 0 to 7 i.e. 100 to about 0.1%.

REF: P.J. Hendra & F. Birembaut, *Int.J.Vibr.Spec.*, [www.ijvs.com] **6**, 2, 3 (2002)

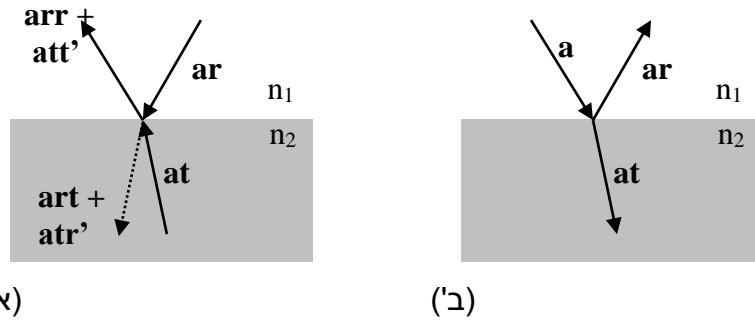
4. התאבכות בשכבות דקות

(מתוך הדוקטורט של וורד שרף. ניתן גם למצוא בכל ספר אופטיקה...)

כאשר מקדם הבליעה בחומר אינו גדול והשכבה מספיק דקה, וכאשר הקרניים המוחזרות בתוך השכבה אינן זניחות בעוצמתן לעומת הקרן הראשונה, תתקבל התאבכות בין הקרניים. עוצמתה של תבנית ההתאבכות תלויה הן במקדם הבליעה בחומר, הן באחידות ומקבילות משטחי השפה והן במידת הקוהרנטיות של האור הפוגע בשכבה. על מנת שתוצר התאבכות בין הקרן הראשונה לקרניים המוחזרות הבאות, על מרחק הקוהרנטיות של הקרניים להיות גדול לפחות כפליים מעובי השכבה. כאשר תופעת ההתאבכות הינה משמעותית, ניתן לראות את תבנית ההתאבכות בספקטרום ההעברה וההחזרה הנצפים של השכבה.

נדון תחילה בהחזרה ובהעברה של קרניים בין שני תווים $n_2 > n_1$

לפי עקרון ההפיכות (reversibility principle), ניתן להפוך את כווני הקרניים.



(א') (ב')
מעבר קרניים בין תווכים $n_2 > n_1$. א'- קרן פוגעת מכוון תווך n_1 . ב'- היפוך כוון הקרניים.

כאשר t, r הם מקדמי ההחזרה וההעברה של האמפליטודה במשטח השפה כאשר הקרן הפוגעת מגיעה מכוון תווך n_1 . t', r' הם מקדמי ההחזרה וההעברה של האמפליטודה במשטח השפה כאשר הקרן הפוגעת מגיעה מכוון תווך n_2 .

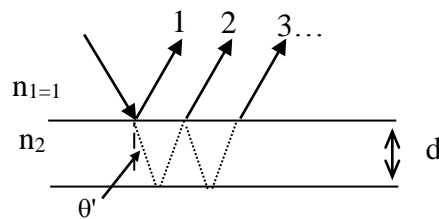
אם אין איבוד אנרגיה ע"י בליעה (ממש בסמוך למשטח השפה), מתקבל:

$$\begin{cases} arr + att' = a \\ art + atr' = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (a) & tt' = 1 - r^2 \\ (b) & r = -r' \end{cases} \quad \text{כלומר,}$$

החזרה משכבה בעלת משטחי שפה מקבילים:

השרטוט מתאר החזרת קרניים משכבה במקרה שבו $n_2 > n_1$.



החזרה משכבה

הפרש הדרך האופטית בין כל זוג קרניים ממוספרות הוא:

$$\Delta = 2n_2 d \cos \theta'$$

כאשר d עובי השכבה, θ' זווית השבירה בתוך השכבה.

אם הפרש הדרכים האופטיות בין כל זוג קרניים מקיים את התנאי:

$$2n_2 d / \cos \theta' = m\lambda$$

(m integer)

מתקבלת התאבכות הורסת. תנאי זה הינו בד"כ התנאי להתאבכות בונה, אך כיוון שקרן מס' 1 עוברת היפוך פאזה, מתקבלת כאן התאבכות הורסת. אם אין איבוד אנרגיה ע"י בליעה בתוך השכבה, ניתן להראות ע"י משוואות (2.51) כי סכום עוצמות הקרניים מ-2 ואילך זהה לעוצמת קרן 1, הנמצאת בפאזה הפוכה. מכאן שבמקרה זה מתקבלת התאבכות הורסת מלאה (אנרגיה אפס). מעשית, כאשר יש איבוד אנרגיה, עוצמת הקרניים הולכת ונחלשת, ולכן ההתאבכות ההורסת אינה מלאה.

התנאי להתאבכות בונה הוא:

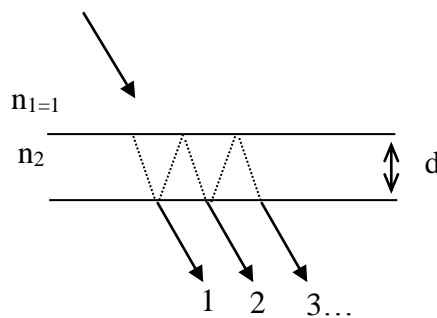
$$2n_2 d / \cos \theta' = \left(m + \frac{1}{2} \right) \lambda$$

(m integer)

ההתאבכות הבונה אינה מכסימלית, כיוון שהקרניים האי זוגיות הינן בעלות פאזה הפוכה לקרניים הזוגיות ולקרן מס' 1.

העברה בשכבה בעלת משטחי שפה מקבילים:

השרטוט מתאר העברת קרניים בשכבה.



העברה בשכבה

כאן אין היפוך פאזה, כיוון שההחזרות הן תמיד מתווך דליל לצפוף. משום כך התנאים להתאבכות הורסת ובונה יהיו הפוכים מאלה שהתקבלו עבור החזרה.

תנאי להתאבכות בונה:

$$2n_2 d \cos \theta' = m\lambda$$

תנאי להתאבכות הורסת:

$$2n_2 d \cos \theta' = \left(m + \frac{1}{2} \right) \lambda$$

בהעברה תתקבל התאבכות בונה מלאה (סכום כל הקרניים). ההתאבכות ההורסת, לעומת זאת, איננה מלאה. כל הקרניים האי זוגיות הינן בפאזה הפוכה לקרניים הזוגיות, אולם רוב האנרגיה נמצא בקרן מס' 1. ככל שההחזרה ז קטנה יותר – גדל המשקל של קרן מס' 1 לעומת שאר הקרניים, וגדלה העוצמה של אזורי ההתאבכות ההורסת. במילים אחרות, ככל שההחזרה קטנה יותר, קטן הפרש בין המכסימום למינימום בתבנית ההתאבכות של ההעברה.

במידת ספקטרום ההחזרה או ההעברה של שכבה בעלת משטחי שפה מקבילים, ניתן לראות את תבנית ההתאבכות. באורכי הגל בהם מתקיים התנאי להתאבכות הורסת יתקבלו מינימא ובאורכי הגל המתאימים להתאבכות בונה יתקבלו מקסימא. נסתכל, למשל, בתנאי להתאבכות הורסת בהחזרה. ההפרש בין שני פסים חשוכים סמוכים הוא:

$$\Delta\lambda = 2n_2d \cos \theta' \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m+1} \right) = \frac{2n_2d \cos \theta'}{m(m+1)}$$

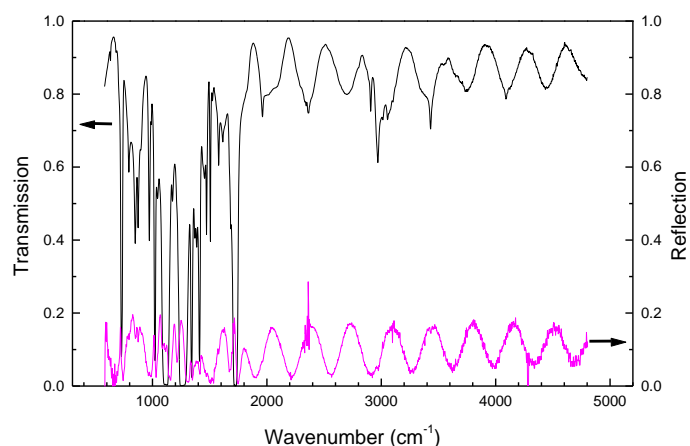
פסי ההתאבכות אינם פרוסים בצורה לינארית על פני ציר אורך הגל. אך אם נציג זאת במונחי מספר גל, k , כאשר $k[cm^{-1}] = \frac{10^4}{\lambda[\mu m]}$, נקבל את ההפרשים הבאים בין כל שני פסים חשוכים סמוכים:

$$\Delta k = \frac{10^4}{2n_2d \cos \theta'}$$

מתקבל גל מחזורי שאורך המחזור שלו הוא Δk . ע"י מדידת אורך המחזור ניתן לחשב את אחד מהפרמטרים- עובי השכבה או אינדקס השבירה, בהינתן הפרמטר השני.

מידה ספקטרלית של שכבות דיאלקטריות

החומר הנמדד הוא שכבות פוליאסטר (Mylar, DuPont, Inc.) בעוביים שונים. עוביין של השכבות נמדד ע"י מיקרומטר. בחרנו להציג את השכבה הדקה ביותר, בה מתקבלת תבנית ההתאבכות הברורה ביותר (קונטרסט גבוה), עקב ההנחתה הנמוכה שעוברות הקרניים המוחזרות מספר פעמים בתוך השכבה.



ניתן לראות התאבכות הורסת מלאה (ממש אפס) רק בספקטרום ההחזרה. תבנית ההתאבכות ברורה ובולטת רק באזורים בהם ההעברה היא גדולה. בתחום הספקטרלי בו

ישנם פסי בליעה בחומר, $600-2000 \text{ cm}^{-1}$, הקרן הראשונה (שעוברת העברה או החזרה אחת בלבד) מכילה את רוב אנרגיה, והקרניים הבאות כבר מונחות מאוד. לכן תמונת ההתאבכות אינה בולטת בחלק זה של הספקטרום.

מתמונת ההתאבכות ניתן לחשב את אינדקס השבירה של החומר בידיעת עובי השכבה. בהנחה שזוויות הפגיעה קטנות (ובמערך המדידה שלנו הן אכן קטנות) אפשר להציב

$$\Delta k [\text{cm}^{-1}] = \frac{10^4}{2nd [\mu\text{m}]} \quad \cos \theta' = 1 \text{ ולקבל:}$$

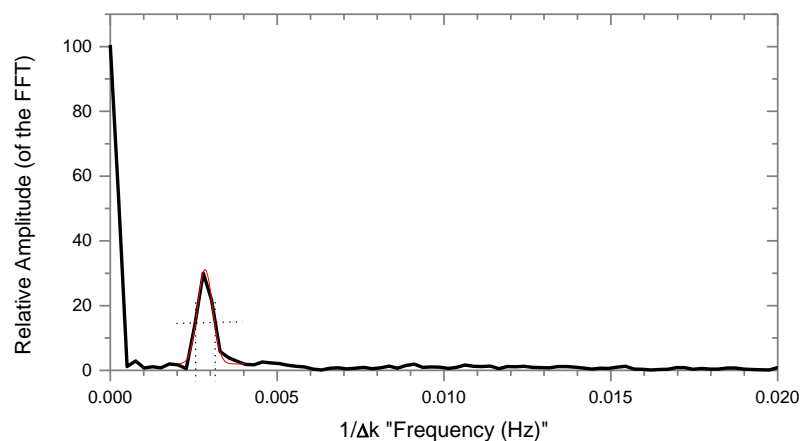
נמצא את Δk ע"י טרנספורם פורייה של תבנית ההתאבכות ונחשב את n . תבנית ההתאבכות היא בקירוב פונקצית סינוס בעלת "תדר" Δk . נציג זאת בצורה הבאה:

$$f(k) \propto \sin\left(\frac{2\pi}{\Delta k} k\right)$$

נבצע טרנספורם סינוס:

$$\begin{aligned} F_s(x) &= \int f(k) \sin kx \, dk = \\ &= \int \sin\left(\frac{2\pi}{\Delta k} k\right) \sin kx \, dk = \\ &= \delta\left(x - \frac{2\pi}{\Delta k}\right) \end{aligned}$$

מתקבלת, אפוא, פונקצית דלתא במיקום $2\pi/\Delta k$ במונחים של "תדר זוויתי" או במיקום $1/\Delta k$ במונחי "תדר". אין לצפות לקבל ממש פונקצית דלתא, כיוון שהסינוס אינו נקי. הדבר נובע מגורמי השגיאה שהם, פרט לרעש הנובע ממערכת המדידה, חוסר האחידות באינדקס השבירה ובעובי השכבה בתוך השטח הנמדד. במקום פונקצית דלתא מתקבל שיא (בקירוב גאוסיאן). ניתן להגדיר את רוחב הגאוסיאן בחצי הגובה כמדד לשגיאה במדידת Δk . בשרטוט מוצג קירוב אזור השיא לגאוסיאן ומסומן הרוחב בחצי הגובה.



טרנספורם פורייה של ספקטרום ההחזרה של שכבה מס' 6

$$\Delta k = 360 \pm 36 \quad \text{מכאן מתקבל:}$$

וניתן לחשב את אינדקס השבירה

$$n = 1.57 \pm 0.16$$

בשכבות העבות יותר מתקבלת תבנית התאבכות צפופה יותר (ככל שעובי השכבה, d , גדל - אורכו של המחזור, Δk , קטן).

אינדקס השבירה אינו קבוע כפונקציה של אורך הגל, לכן הערך שהתקבל הוא ממוצע בתחום הספקטרום שמדדנו. בנוסף, זהו ערך ממוצע משטחי, על פני שטח המדידה, והוא כפוף לחוסר האחידות של השכבות מבחינת אינדקס השבירה והעובי. אין ביכולתנו להשוות ערך זה לספרות, כיוון שקיימים סוגים רבים של פוליאסטר. כל יצרן משתמש בפרמטרים אחרים והנתונים נשמרים כסוד מסחרי. עם זאת, הערך שמצאנו עבור אינדקס השבירה הוא ערך אופייני לחומרים פלסטיים.

5. Attenuated Total Reflectance Spectroscopy

מבוא :

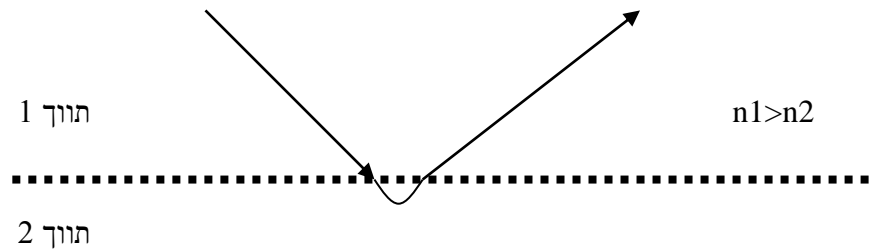
לצורך מדידת ספקטרום של נוזלים נזדקק לשיטה אחרת של ספקטרוסקופיה ספקטרוסקופיית גל שיעורי או בשם אחר ספקטרוסקופיה של החזרה מוחלטת. בשיטה זו קרן אור הנכנסת לגביש או סיב אופטי מבצעת שורה של החזרות פנימיות מלאות כאשר זווית הכניסה היא גדולה מהזווית הקריטית. הזווית הקריטית היא פונקציה של הטווחים המחזירים (סיב וסביבה) לפי חוק סנל. במצב של החזרה מוחלטת יש בכל זאת חדירה של הקרינה לתוך השכבה המחזירה בסדר גודל של כמה אורכי גל, כאשר יש מחוץ לסיב גביש חומר הבולע קרינה אינפרא אדומה הקרן תאבד אנרגיה בתדרים המתאימים. אם נמדוד את עוצמת הקרינה עם החומר הבולע יחסית לעוצמה ללא החומר הבולע – נקבל את ספקטרום הבליעה של החומר. עומק החדירה של הקרינה הוא פונקציה של אורך הגל, זווית הכניסה, ומקדמי השבירה של הגביש \ סיב (2) ושל הסביבה (1) :

$$d_p = \frac{\lambda}{2n_1 \pi \sqrt{[\sin \phi - (n_1/n_2)^2]}}$$

תיאוריה :

כאשר קרינה פוגעת בגבול בין שני חומרים דיאלקטרים, חלק מהקרינה עובר את הגבול וחלק חוזר.

החלק המוחזר יהיה לפי משוואות פרנל $r_s = -\frac{\sin(\phi - \theta)}{\sin(\phi + \theta)}$ $r_p = \frac{\tan(\phi - \theta)}{\tan(\phi + \theta)}$ כאשר S מיצג קיטוב ניצב למישור P קיטוב מקביל למישור הקרניים.



מחוק סנל ($n_1 \sin \theta = n_2 \sin \phi$) ניתן לראות שכאשר $n_1 > n_2$ קיימת זווית קריטית $\theta_c = \sin^{-1} n_{21}$ שלקרינה בזווית גדולה ממנה מתקבלת החזרה פנימית מלאה.

במצב כזה $R=1$, אין מעבר אנרגיה בין התווכים והזווית הנשברת הופכת למדומה:

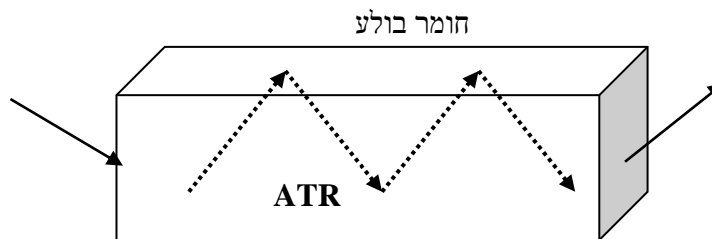
$$\cos \phi = (1 - \sin^2 \phi)^{1/2} = i \cdot (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2} \cdot \frac{1}{n_{21}}$$

$$r_s = \frac{\cos \theta - i(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}{\cos \theta + i(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad r_p = \frac{n_{21} \cos \theta - i(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}{n_{21} \cos \theta + i(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad \text{נקבל:}$$

אם התווך בעל מקדם השבירה הנמוך גם בולע צריך להשתמש במקדם שבירה מרוכב

$$nk = \frac{ac}{4\pi\gamma} \quad k \text{ ו- } n_2 = |n_2| \cdot (1 - ik_2)$$

בספקטרוסקופיית ATR מנצלים את הבליעה בתווך 2 לקבלת ספקטרום של החומר הבולע לשם כך מעבירים את הקרינה בחומר שקוף (אלמנט ATR או סיב) בו הקרינה מוחזרת החזרה פנימית מלאה מהדפנות, אם מצמידים לסיב תווך בולע בעל מקדם שבירה נמוך מהסיב הקרינה תבלע בחומר ותונחת.



ממשוואות מכסוול ניתן להראות שבכל החזרה נוצרים גלים עומדים בניצב למישור המחזיר, השדה של הגל העומד ניתן לפי: $E = 2 \cos(2\pi z / \lambda - \phi)$.

גם בתנאים של החזרה מלאה יש שינוי מחזורי של אמפליטודת השדה עם המרחק מהגבול, **רכיבי השדה החשמלי יהיו:**

$$E_y = \frac{2 \cos \theta}{\sqrt{1 - n_{21}^2}} \quad E_x = \frac{2 \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2} \cos \theta}{\sqrt{1 - n_{21}^2} \sqrt{(1 + n_{21}^2) \sin^2 \theta - n_{21}^2}} \quad E_z = \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{\sqrt{1 - n_{21}^2} \sqrt{(1 + n_{21}^2) \sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

במעבר בין חומרים מתווך שונה לשדה החשמלי רכיבים בכל הכיוונים ולכן כל הדיפולים בכל הכיוונים יכולים לעשות אינטראקציה עם הקרינה כך שמקדם ההחזרה יהיה תלוי בזווית פגיעת הקרן בעיקר כאשר הזווית קרובה לזווית הקריטית. זאת הסיבה שספקטרום בליעת ATR שונה מספקטרום העברה רגיל!

גל שיורי: במצב של החזרה מלאה יש גל אלקטרומגנטי גם בתווך עם מקדם השבירה הנמוך אבל אמפליטודת השדה החשמלית דועכת אקספוננטלית עם המרחק מהשפה

$$E = E_0 \exp(-z/d_p)$$

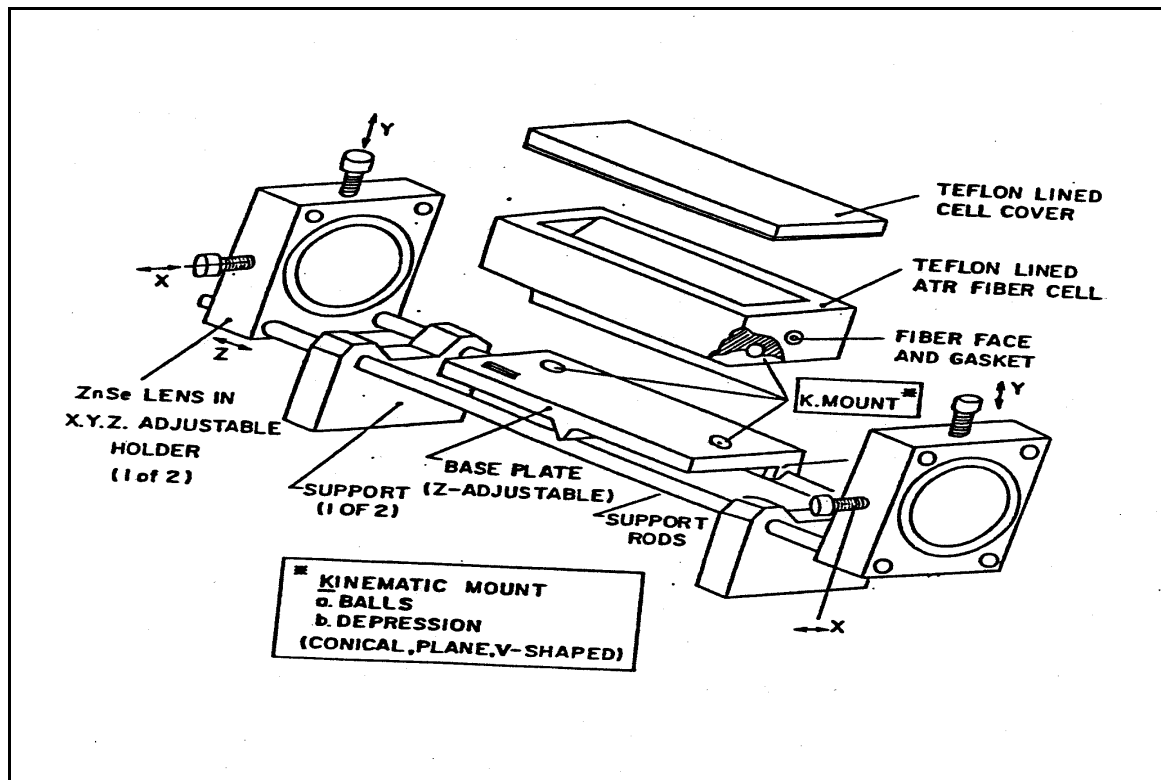
בשל תנאי השפה השדה הדועך הזה מתחבר לשדה הסינוסיאלי בחומר הצפוף יותר כך שהרכיבים המשיקים של השדה יהיו רציפים. וקטור Poynting הוא לא אפס אבל הממוצע שלו על פני הזמן מתאפס דבר שמצביע על כך שאנרגיה זורמת לתווך שני וחזרה לראשון.

את עומק החדירה מגדירים לפי העומק שבו השדה דועך ל $1/e$ מערכו על השפה

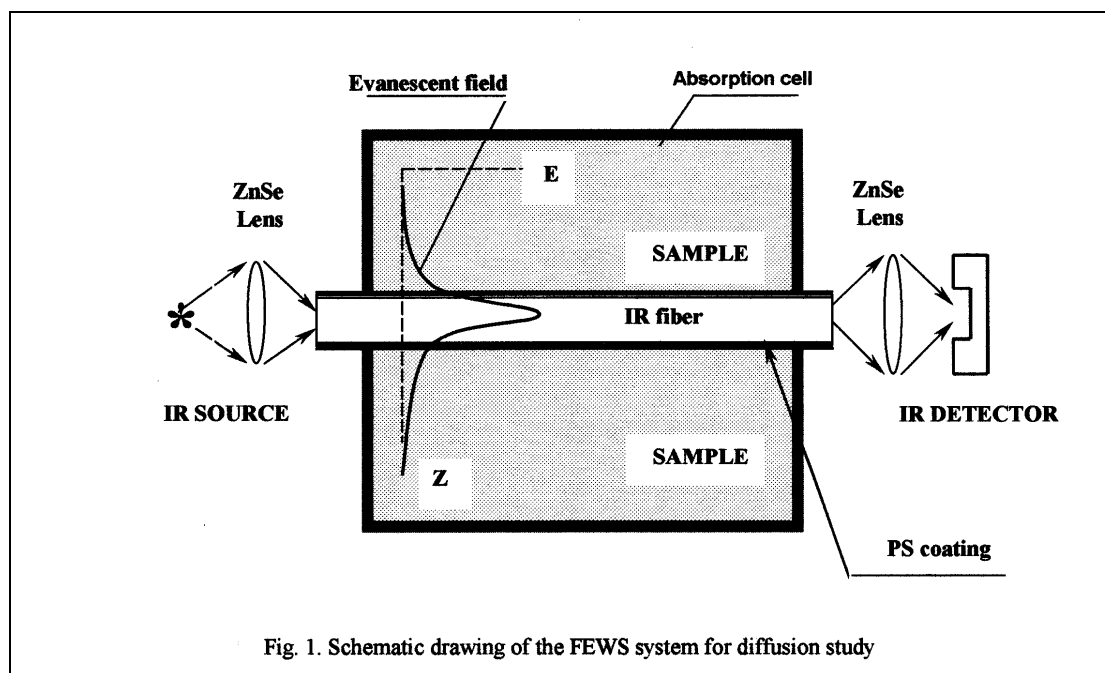
$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi\sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

בקירוב של בליעה חלשה (קטנה מ 10%) ניתן לפתח את האינטראקציה של השדה הדועך עם החומרים הבולעים ואז ניתן להשתמש במקדם עובי אפקטיבי d_e העברה דרך חומר בולע גורמת לדעיכה של האות : $I = I_0 \exp(-\alpha d)$ ובקירוב לבליעה חלשה נקבל $I \approx I_0(1 - \alpha d)$

ההחזרה ניתנת לפי : $R = 1 - \alpha d_e$ ועבור הרבה החזרות נקבל $R^N = (1 - \alpha d_e)^N$



תא מדידה ספקטרלית בשיטת ATR בעזרת סיבים אופטיים בתחום אינפרא אדום, התא נועד להכיל נוזלים.



השימוש במערכת האופטית כולל שתי עדשות, תא וסיב אופטי המשמש כ ATR.

6 פענוח הספקטרום

החלק הקריטי בניסוי בא לאחר מדידת הספקטרום – הניסיון להבין מה מדדנו... למרות העובדה שבחומר בעל מולקולות פשוטות יש עשרות מודים של תנועה, ניתן למזלנו לפשט את התמונה על ידי שימוש בתדרים קבוצתיים. התחום של ה mid infra-red מתחלק לארבע חלקים לפי סוג התדרים הקבוצתיים ואנחנו נעבור עליהם אחד אחד. צריך לשים לב לכך שישנם גם גורמים מסבכים כמו fermi resonance ועוד.

X-H Stretching Region : 4000 – 2500 cm^{-1}

כל הפיקים בתחום 4000-2500 cm^{-1} שייכים לתנודה של X-H. למשל התנודה של O-H stretch יוצרת פיק רחב באזור 3600-3700 cm^{-1} .

N-H : התנודה של N-H יוצרת פיק בין 3400-3400 cm^{-1} , לחומרים בהם יש NH_2 יש מבנה של שני פיקים סמוכים (סימטרי ואנטי סימטרי stretch) – כך ניתן להבדיל ביניהם.

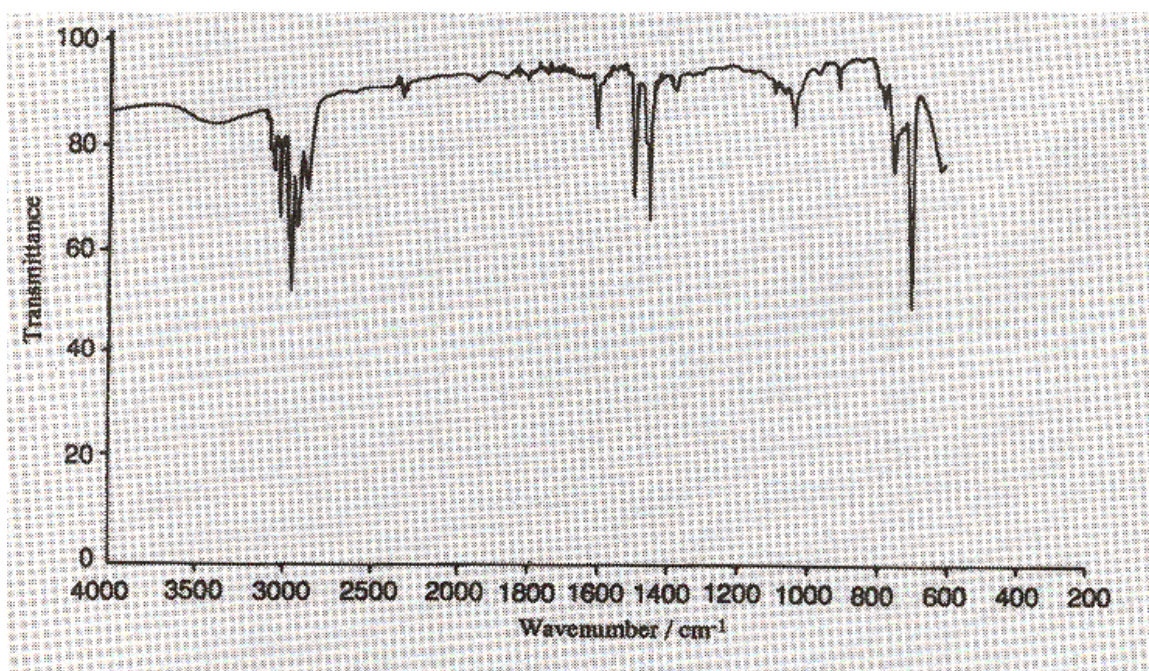
C-H : ה stretch של C-H יוצר פיק בתחום 3000-2850 cm^{-1} רחב. לרוב החומרים האורגניים יש הרבה קשרי C-H וכך בדרך כלל מתקבלת אמפליטודה גבוהה.

CH₃, CH₂ : עבור קבוצת CH_3 ניתן גם להבדיל בין המוד הסימטרי והאנטי סימטרי בתדרים 2965, 2800 cm^{-1} ואילו לקבוצת CH_2 בתדרים 2930, 2860 cm^{-1} .

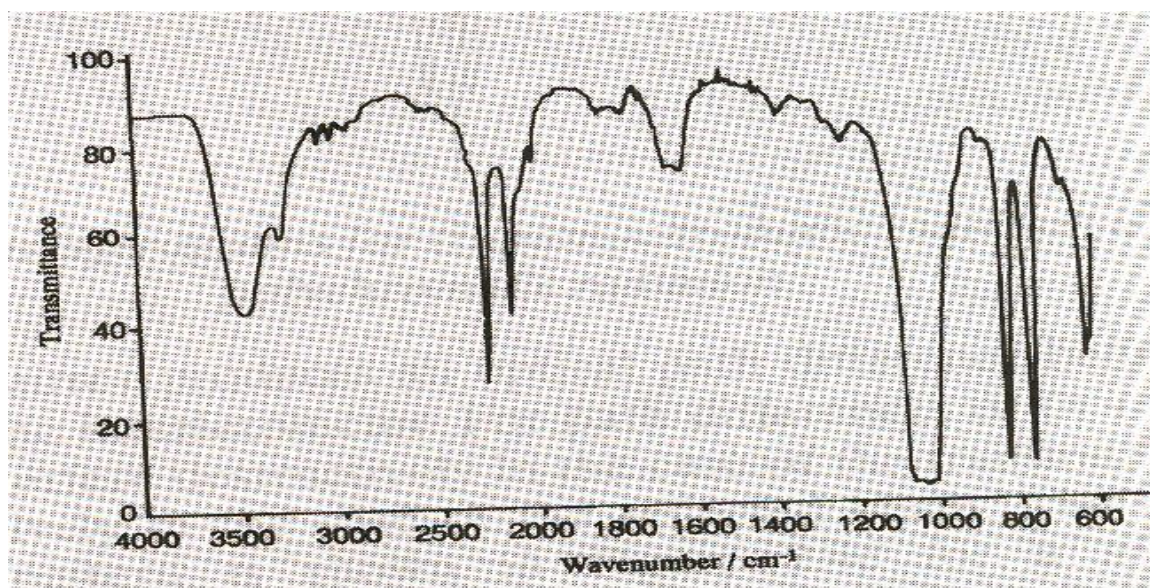
HC=O : המסלולים האלקטרוניים משפיעים על צורת הקשר וכך קשרי C-H שנמצאים בקבוצת H-C=O מפוצלים לשני פיקים ב $2850, 2750 \text{ cm}^{-1}$.
 מולקולה ארומטית : קשרי C-H מוזזים לתדר מעל $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$ וכנ"ל עבור מולקולה בעלת קשר כפול ליד הקבוצה C-H.
קשר משולש : קשר משולש ליד הקבוצה של C-H גורם לתזוזה יותר גדולה של התדר, למשל C \equiv C - H יוצר פיק חד בתדר 3300 cm^{-1} .

D : חומרים שבהם הוחלפו המימנים בדיוטרונים (למשל מים כבדים D_2O) בחומרים כאלה יש תזוזה של התדר בגלל שתדר התנועה תלוי במסה, צריך בדרך כלל להכפיל ב $\frac{1}{\sqrt{2}}$ את התדר – לדוגמה C-D בתדר 2130 cm^{-1} .

שאלת אימון : נסה לאבחן את הספקטרום של החומרים האורגניים הבאים – איזה קבוצות יש ?



תשובה : יש פיקים של C-H מעל ומתחת ל 3000 cm^{-1} – זו מולקולה שיש בה גם קשרי C-H רגילים וגם ארומטים.



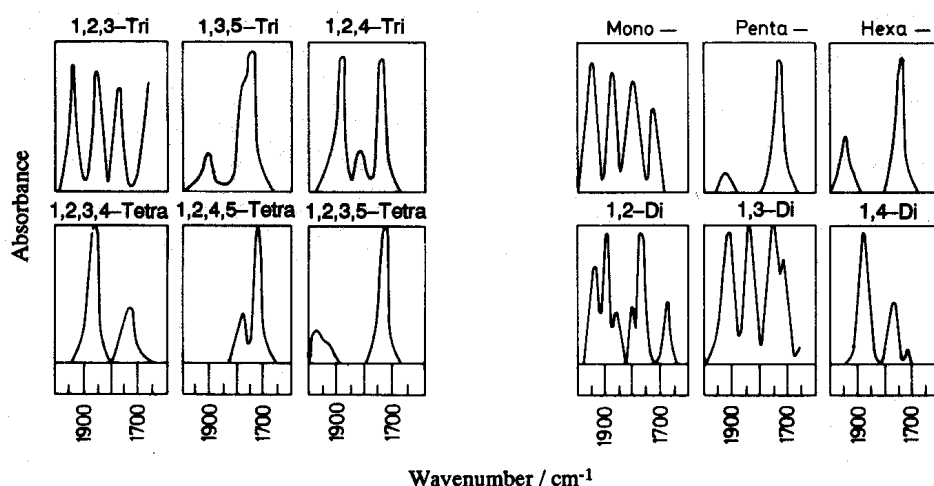
יש בליעה חלשה ב- 3000 cm^{-1} אבל יש גם פיקים ב- $2120\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ לכן זה חומר דיטרוני (C-D).

Triple Bond Region $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$

באזור $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ מופיעים הקשרים המשולשים בגלל שקבוע ה"קפיץ" שלהם חזק מאוד (מקטין את אורך הגל).
 $\text{C}\equiv\text{C}$: בולע בין $2300\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$, חלש מאוד! בגלל שהשינוי במומנט דיפולי בתנודה הוא קטן מאוד.
 $\text{C}\equiv\text{N}$: בולע בתדרים $2300\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ אבל חזק יותר מ- $\text{C}\equiv\text{C}$ בגלל מומנט הדיפול הגדול יותר.
 באותו תחום ניתן למצוא גם בליעה מסוג X-H כאשר X הוא אטום כבד כמו סיליקון, בערך בתדר $2400\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$.

Double Bond Region $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$

באזור יש מופיעים בעיקר קבוצות הקשרים $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$.
 $\text{C}=\text{O}$: כמעט תמיד הפיק החזק ביותר בספקטרום, בתדר $1830\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$.
 $\text{C}=\text{C}$: חלש, בערך בתדר 1650 cm^{-1} , לפעמים כמעט לא נראה (דיפול חלש).
 $\text{C}=\text{N}$: מופיע באותו תדר 1650 cm^{-1} , חזק יותר בדרך כלל.
 N-H : תנודה של BEND, מופיעה בתדר $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, פיק חזק, כדי לזהות אותו כדאי לבדוק גם את ה Stretch ב- 3000 cm^{-1} .
BEND: כמו כן יש באזור BEND של OH ב- 1640 cm^{-1} , וכן BEND מחוץ למישור המולקולה $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ – עבור מולקולות בנזן לפי הגרף הבא (לא ללמוד בעל פה..)



Fingerprint Region 1500-600_{cm-1}

לכל תדר מעל 1500_{cm-1} ניתן בדרך כלל לשייך תנודה של קבוצה מולקולרית, מתחת ל 1500_{cm-1} זה בלתי אפשרי. האזור הספציפי הזה נקרא אזור טביעות האצבעות בגלל שמולקולות כמעט זהות יתנו ספקטרום שונה בתחום זה. ברוב החומרים האורגניים הספקטרום יהיה תלוי בשלד הפחמני ותנודותיו וכן בשילוב התנודות של הקבוצות השונות.

C-O : אם אין פיק חזק באזור ה FINGERPRINT סימן שאין C-O ! , אמור להופיע בתדר 1000-1400_{cm-1}.
מולקולות ארומטיות : נותנות שני פיקים בערך ב 1500-1600_{cm-1}, חדים בדרך כלל. וכמו כן BEND מחוץ למישור של C-H בתדר 700-1000_{cm-1}.

גורמים מסבכים:

Overtone: לכל תנודה יש כמה מצבים אנרגטיים, כמו רמות אנרגיה באטום, רוב הזמן אנחנו מקבלים תנודה ממצב 0 למצב מעורר 1 אבל ניתן גם לקבל את התנודה ממצב 1 למצב 2 וכו..

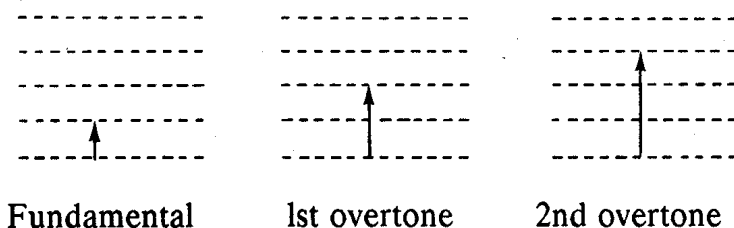
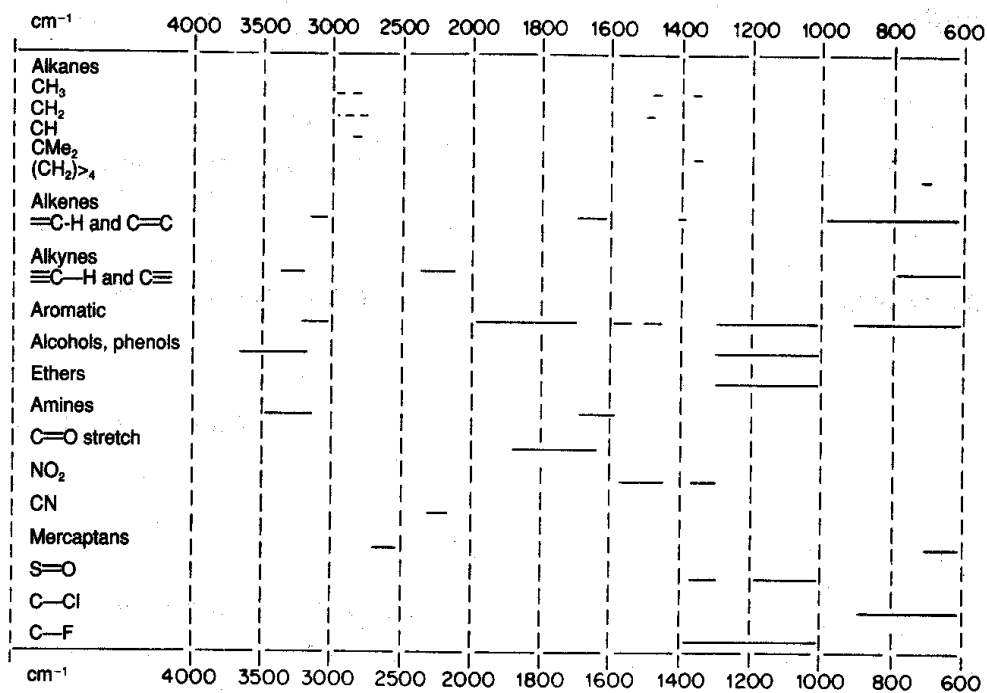


Fig. 4.3a. Energy levels for fundamental and overtone infrared bands

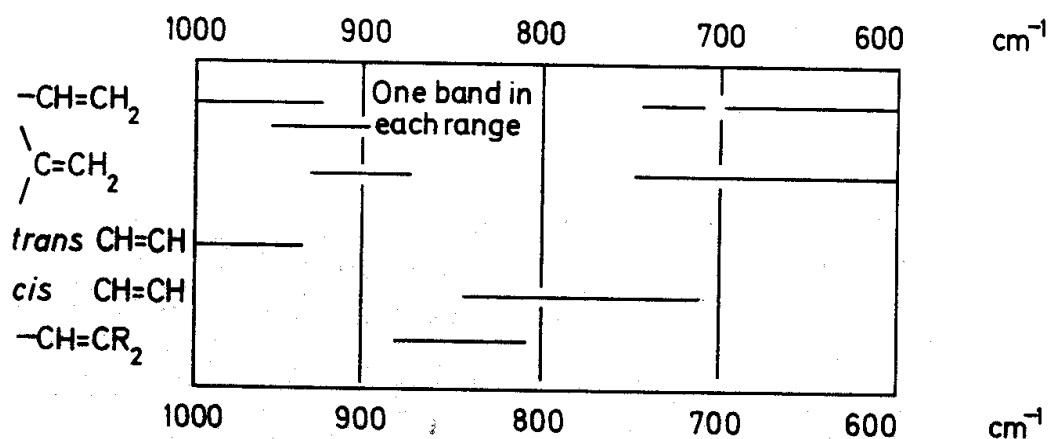
לכן לכל פיק בליעה קיים גם פיק ה OVERTONE שלו, בד"כ בערך בתדר כפול.

Combination: צרוף של כמה תדרי בליעה למשל אחד בתדר V והשני בתדר W נקבל לכן בליעה גם בתדר $V+W$.

CORRELATION TABLE FOR ORGANIC MOLECULES



CORRELATION TABLE FOR THE OUT-OF-PLANE BENDING VIBRATIONS OF ALKENES



7 הספקטרום של מולקולות CO :

תיאוריה :

נתחיל את החישוב בקירוב פוטנציאל הרמוני פשוט ואחר כך נוסיף את התיקונים. בקירוב הרמוני נניח שיש לנו מערכת של שני כדורים המחוברים בקפיץ, לכן נצפה שהאנרגיה של המערכת תהיה סכום של אנרגיית התנודות ואנרגיית הסיבובים :

$$E = E_{Rot} + E_{Vib}$$

רמות אנרגיית הסיבוב תלויה במספר קוונטי J ונתונה לפי

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

כאשר I הוא מומנט הסיבוב סביב מרכז המסה במאונך לכיוון הקשר

$$I = \mu r^2$$

רמות אנרגיית התנודות תלויות במספר קוונטי נוסף v :

$$E_{Vib} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + \frac{1}{2}) = hcw_e (v + \frac{1}{2})$$

כאשר k הוא קבוע קפיץ אפקטיבי, w הוא מספר הגל.

חוקי מעבר בין הרמות (Selection rules) : כדי לבלוע פוטון על ידי תנודה או סיבוב של המולקולה מומנט הדיפול החשמלי חייב להשתנות – אלמנט המטריצה של $\Psi^* H \Psi$ חייב להיות שונה מאפס, מכאן באים החוקים הבאים :

$$\Delta v = \pm 1 \quad \Delta J = \pm 1$$

בשלב זה נניח עדיין פוטנציאל הרמוני : $U = \frac{k}{2}(r - r_0)^2$

בעזרת טיפולים תרמיים ניתן להראות שדרושה אנרגיה של בערך 11 eV לשבירת המולקולה, ובהנחה ששבירת הקשר מתרחשת כאשר $r > 2r_0$ ניתן לחשב את קבוע הקפיץ האפקטיבי ובעזרת המסה המצומצמת את רמות האנרגיה.

תיקונים לפוטנציאל הרמוני :

הסיבה לחוסר ההרמוניות במולקולת CO אמיתית נגרמת בגלל :

1. השפעת הסיבוב על אורך הקשר – הכוח הצנטרפוגלי מותח את הקשר ואורך הקשר משפיע על תדירות התנודות.
2. התנודות משנות את המרחק בין האטומים ולכן את מומנט הסיבוב – זה משפיע על תדירות הסיבוב.
3. יש גם השפעות חלשום יותר : Coriolis, Fermi וכד'. (על אפקטים אלו יש לקרוא בספר של Alpert).

1. כדי לתקן את רמות אנרגיית התנודות נפתח את הפוטנציאל בפיתוח טילור

$$U = f(r-r_0)^2 - g(r-r_0)^3 \quad g \ll f$$

ונשתמש בתורת הפרעות למציאת רמות האנרגיה הנובעות מפוטנציאל זה

$$E_{vib} = hcw_e(v + 1/2) - hcw_e x_e(v + 1/2)^2 + \dots$$

כאשר x הוא פרמטר קטן הקשור ל w_e ו g היא האנרגיה בשיווי משקל (בספקטרוסקופיה מביעים את התדרים והאנרגיות באותם יחידות)
התיקון הזה משפיע גם על חוקי מעבר הרמות כיוון שאין סימטריה גם מעברים אחרים יהיו מותרים : $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

2. לתיקון האנרגיה של הסיבוב נניח שהפוטנציאל הרמוני (קבוע קפיץ k) :

$$E_{Rot} = \frac{\hbar^2}{2I} \left(J(J+1) - J^2(J+1)^2 \cdot \frac{\hbar^2}{I r_e^2 k} \right)$$

או בצורה יותר מקובלת בעזרת שני קבועים :

$$E_{Rot} = hcB_e J(J+1) - hcD_e J^2(J+1)^2$$

3. תיקונים נוספים : כיוון שהתנודות מהירות בהרבה מהסיבובים, ההשפעה של שינוי המרחק בין האטומים כתלות ב v צריכה להופיע כ $1/r$ ולכן

$$B_v = B_e - \alpha(v + 1/2) \quad D_v = D_e + \beta(v + 1/2)$$

לכן הביטוי הסופי לרמות האנרגיה (ביחידות של מספר גל $T = E/hc$) היא :

$$T(v, J) = w_e(v + 1/2) - w_e x_e(v + 1/2)^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$

הספקטרום :

הקווים הספקטרלים המותרים יהיו אלו שנותנים $\Delta T = T(v', J') - T(v, J)$ תוך שמירה על חוקי מעבר הרמות.

בטמפרטורה החדר מאוכלס כמעט רק המצב של $v=0$ וכל המצבים של J (נראה את זה בהמשך) ולכן אנחנו מעוניינים במעברים של

$$v=0 \rightarrow 1, 2, 3 \quad J \rightarrow J+1, J-1$$

אם נסמן את כל הקווים הספקטרלים באינדקס m ונדאג ש :

כאשר $J'=J+1$ אז $m=+J'$, וכאשר $J'=J-1$ אז $m=-J'$

אז נקבל את הביטוי הבא : (עבור הענף שבו $m=+J'$)

$$\Delta T = w_e v' - w_e x_e \left[(v' + 1/2)^2 - 1/4 \right] + B_{v'} m(m+1) - B_0 m(m+1)$$

$$- D_{v'} m^2(m+1) + D_0 m^2(m+1)^2$$

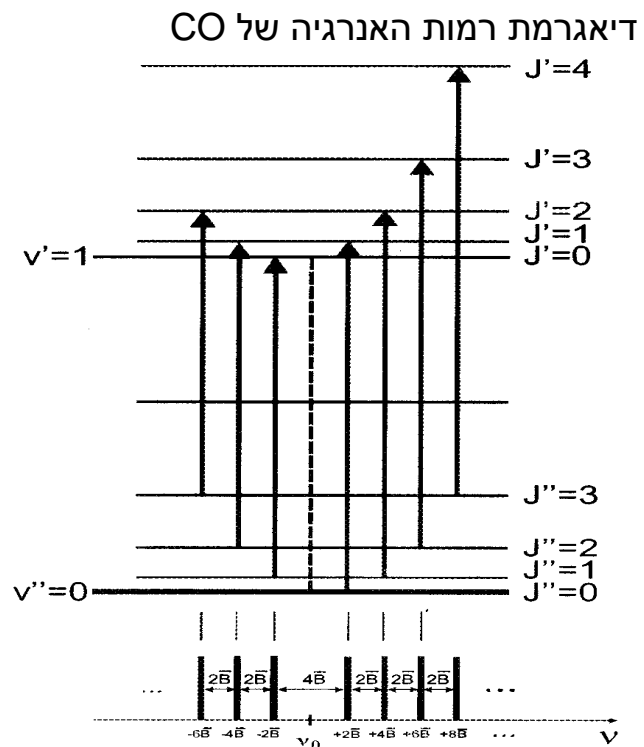
בדרך כלל התיקון של β הוא זניח יחסית ולכן ניתן לכתוב :

$$\Delta T = w_e v' - w_e x_e [v'^2 + v'] + [2B_e - \alpha(v'+1)]m - \alpha v' m^2 - 4D_e m^3$$

מכאן ניתן למצוא את B_e, α, D_0 ממדידת קווי רוטציה באותה ויברציה למציאת $w_e, w_e x_e$ ומכאן אורך הקשר בעזרת קו ויברציה שני.

המעברים הידועים :

$\Delta T =$	2141 cm ⁻¹	4255 cm ⁻¹	6349 cm ⁻¹
$v =$	0→1	0→2	0→3



איכלוס הרמות :

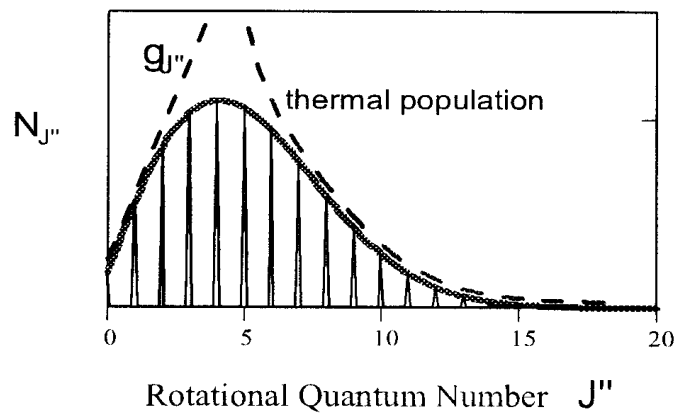
אמפליטודת הבליעה של קווי הרוטציה פרופורציונלית למספר המולקולות שאיכלסו את

$$\Delta N = N(v', J') - N(v, J) : \text{הרמה האנרגטית}$$

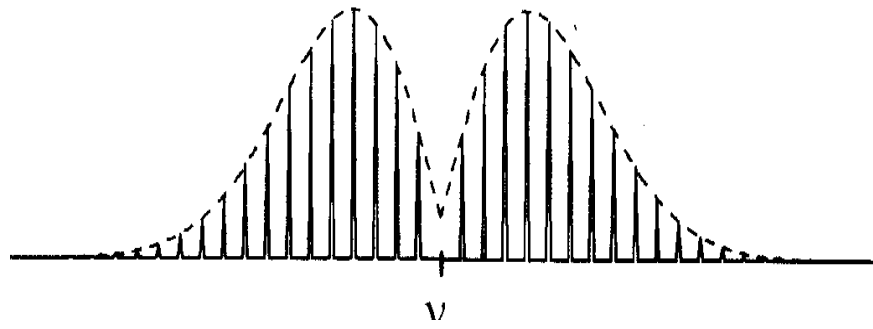
זוהי התפלגות בולצמן ולכן : $N(J) \propto g(J) \exp(-E_J/kT)$ כאשר g הוא הנייון.

$$N(J) = (2J + 1) \cdot \exp\left(\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right) : \text{לכן}$$

Rotational Populations at Room Temperature for $B = 5 \text{ cm}^{-1}$



הספקטרום אמור להראות כך :



במציאות יש אינטראקציה בין קווי הרוטציה והויברציה ומקבלים :

