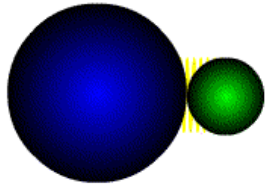


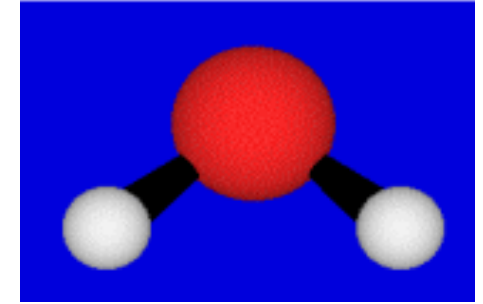
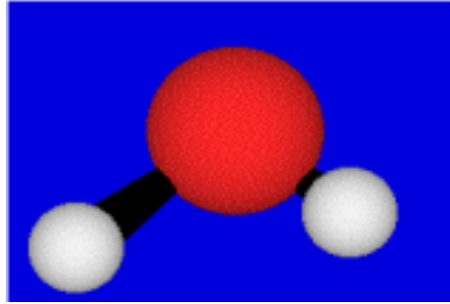
Infrared Spektroskopi

IR (Kızıl Ötesi) Spektroskopisi

Moleküllerin IR ışığını (2500 – 25000 nm dalgaboylu veya 400 – 4000 cm⁻¹ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.



Vibration of a Diatomic Molecule
Approximates an Oscillating Spring



Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

Infrared ışımaları UV, GB ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişleri oluşturacak kadar enerjili değildir.

Çeşitli titreşim halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması nedeniyle daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır.

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

- 1- Yakın IR ($0.78\text{ }\mu\text{m}$ - $2.5\text{ }\mu\text{m}$),
- 2- Orta ($2.5\text{ }\mu\text{m}$ — $25\text{ }\mu\text{m}$),
- 3- Uzak infrared ($25\text{ }\mu\text{m}$ — $1000\text{ }\mu\text{m}$)

Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji ve hem de; frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalgasayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalgasayısı dalgaboyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalgasayısının kullanılması tercih edilmektedir.

Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişimleri

İnfrared ışınları UV, GB ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle, infrared ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır.

İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir **dipol moment**i vardır ($\mu=1,60 \cdot 10^{-19}$, Deneysel olarak 1,03 D) ve bu moleküle polar molekül denir.

Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişme olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin *genliğinde* bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir. Benzer şekilde, asimetrik moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. Polar bağlar genellikle IR aktiftir.

O_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışınını absorplarlar.

Dönme Geçişleri

Dönme enerji seviyesinde bir değişme olabilmesi için gerekli enerji çok küçük olup 100 cm^{-1} veya daha azdır ($> 100\text{ }\mu\text{m}$). Dönme seviyeleri kuantlı olduğundan, uzak-infrared bölgede gazların absorpsiyonu, kesin olarak birbirinden ayrılmış çizgilerle karakterize edilir. Katı veya sıvılarda moleküller arası çarpışma ve etkileşmeler, bu çizgilerin genişleyerek sürekli bir spektrum oluşmasına neden olur.

Titreşim /Dönme Geçişleri

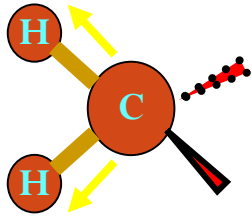
Titreşim enerji seviyeleri de kuantlı olup birçok molekül için kuantum halleri arasındaki enerji farkları orta infrared bölgededir. Her bir titreşim hali birkaç dönme enerji seviyesine sahip olduğundan dolayı, gazların infrared spektrumu birbirine yakın çizgi serilerinden ibarettir. Öte yandan, katı ve sıvılarda dönme çok sınırlı olduğundan böyle numunelerde ayrı titreşim/dönme çizgileri görülmez; onun yerine sadece biraz geniş titreşim pikleri görülür.

Moleküler Titreşim Tipleri

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit iki veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Böyle bir analiz, çok sayıda atomdan meydana gelen moleküller için imkansız değilse bile, zor olur. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi bulunmaz, ayrıca bazı titreşim merkezleri arasında etkileşim de söz konusudur ve bu etkileşimlerin de göz önüne alınması gerekir.

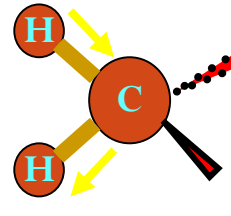
Titreşimler gerilme ve eğilme denilen iki grupta toplanabilir.

Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur.



Copyright © 1997 Charles B. Abrams

Simetrik



Copyright © 1997 Charles B. Abrams

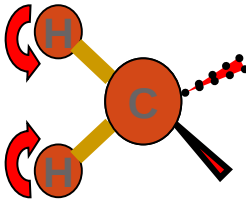
Asimetrik

řekil Gerilme bağ uzunluęunun değişmesi

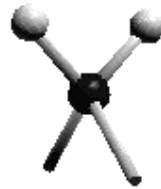
Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir :

- *Makaslama,*
- *Sallanma,*
- *Salınma,*
- *Burkulma.*

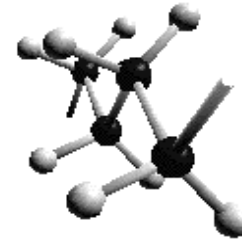
Düzlemde



Copyright © 1997 Charles E. Abrams

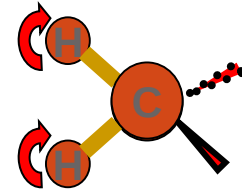


Makaslama



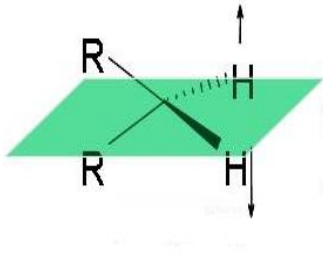
Copyright © 1997 Charles E. Abrams

Salınma

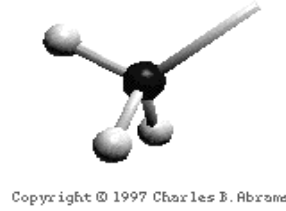
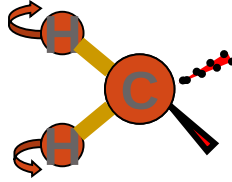


Bükülme bağ açılarının değişmesi

Düzlem dışı



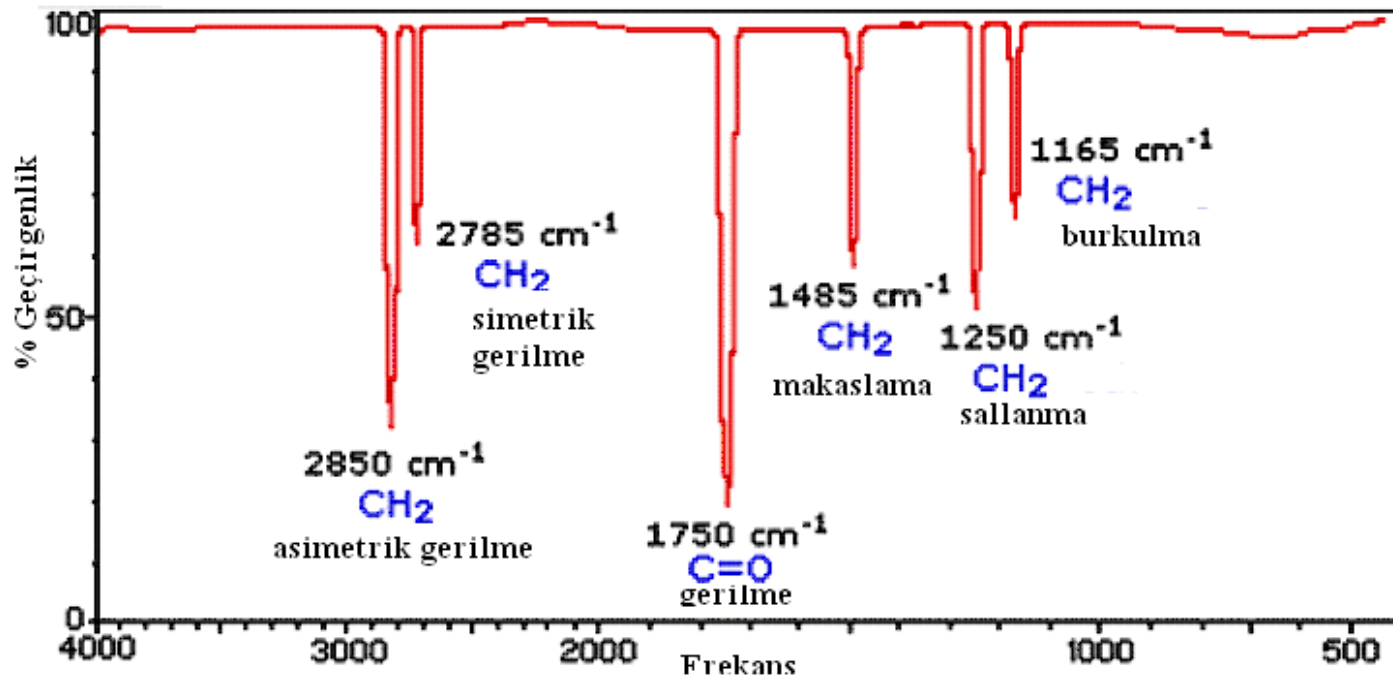
Burkulma



Copyright © 1997 Charles E. Abrams

Sallanma

Şekilde gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya *örtüşmesi* meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur.



Asetaldehitteki CH_2 nin (B3LYP//6-31G(d) in Gaussian 03W ile) hesaplanmış IR bandları

Gerilme titreşimlerine karşılık gelen IR absorpsiyon bandı, eğilme titreşimlerine karşılık gelen IR absorpsiyon bandından daha yüksek frekanstadır.

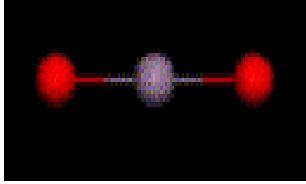
Overton ve kombinasyon bantları olarak adlandırılan ve absorpsiyon şiddeti zayıf olan bantlar da bulunabilir.

Kombinasyon bantları, bir moleküldeki farklı titreşimlerin aynı anda uyarılmasıyla oluşur. İki veya daha fazla bandın toplam ya da farkına eşit frekanslarda zayıf bir bant oluşturmaktadır.

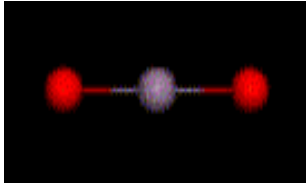
Overton bantları, kuvvetli bir bantın frekansının iki katı bir frekansta görülen bantlardır. (1700 cm^{-1} 'de kuvvetli absorpsiyonu olan bir grubun 3400 cm^{-1} 'de zayıf bir bant vermesi).

CO₂ çizgisel bir moleküldür.

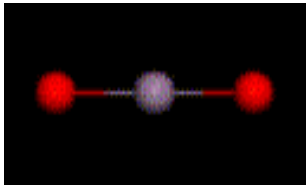
$3N-5 = 4$ absorpsiyon bandı beklenir.



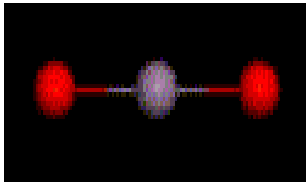
Asimetrik gerilme



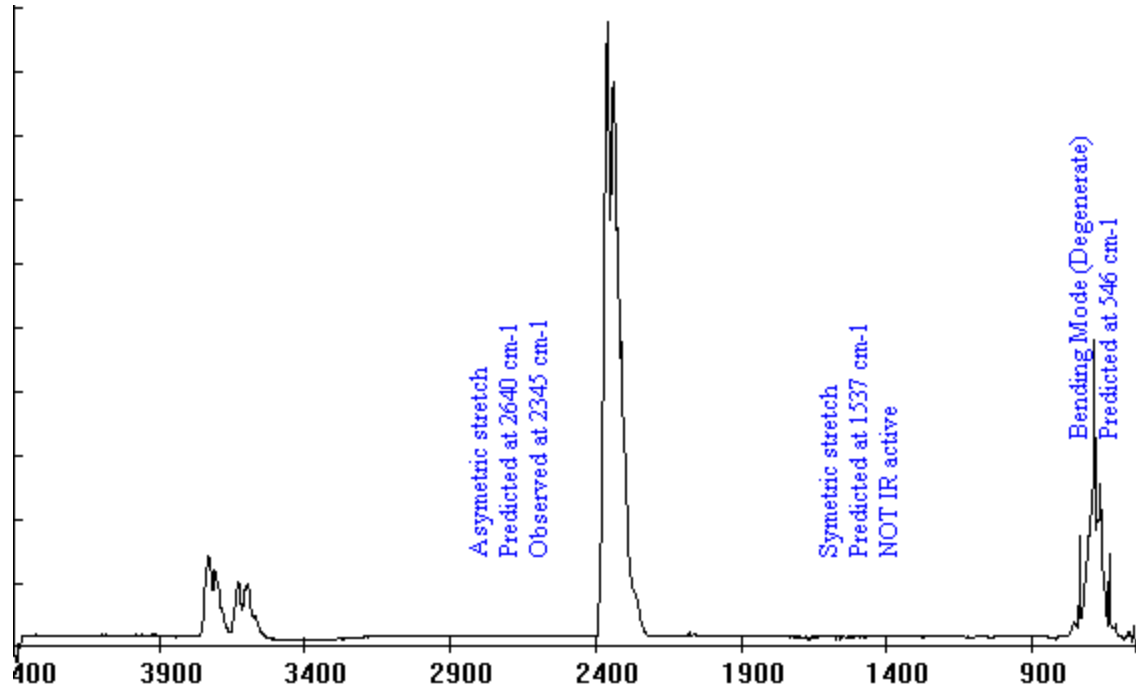
Simetrik gerilme



Sallanma



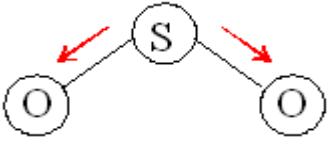
Makaslama



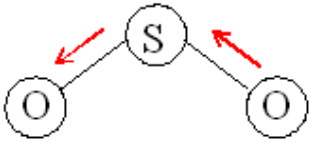
CO₂'in IR spektrumu

SO₂ açısıl bir moleküldür.

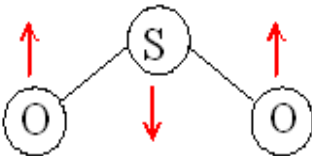
$3N-6=3$ titreşim bandı vermesi beklenir.



Simetrik gerilme



Asimetrik gerilme



Bükülme

SO₂ spektrumunda 6 tane absorpsiyon bandı görülür :

Üçü temel titreşim,

ikisi kombinasyon,

biri overton bandıdır.

Bazen beklenenden az sayıda titreşim gözlenir.

Bunun nedenleri;

1. Molekül içinde iki veya daha fazla titreşimin aynı olması,
2. Molekülde bir bağın iki yanında simetrik kısımların bulunması,
3. Titreşim enerjisinin çok düşük olması

Kapling (örtüşme);

- Bir atoma bağlı iki titreşim arasında,
- Bir molekülde frekansı birbirine çok yakın iki titreşim arasında görülür.
- Titreşim yapan merkezler arasında iki bağdan daha fazla uzaklık varsa
- Titreşim yapan merkezler birbirine yakın olsalar bile titreşim frekansları çok farklıysa görülmez.

Örnek :

C=O hipotetik molekülü için hesapla bulunan gerilme titreşimi 1871 cm^{-1}
CO₂ in IR spektrumunda 1337 ve 2349 cm^{-1} 'de titreşim bantları var.

Bunun nedeni Kapling'tir.

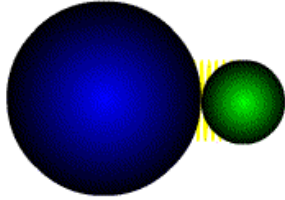
Kapling sonucu gözlenen absorpsiyon frekanslarından ***asimetrik* olanı** hipotetik titreşimden ***büyük, simetrik* olanı *küçüktür.***

Kapling, çizgisel moleküllerde en fazla dik açılı moleküllerde ise en azdır.

Bir molekülde kapling sonucu meydana gelen frekansların toplamı hipotetik molekülün frekansının yaklaşık iki katıdır.

İki Atomlu Bir Molekülde Gerilme Titreşiminin Mekanik Modeli

Atomik gerilme titreşiminin özellikleri, bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütleden oluşan mekanik bir modelle ifade edilebilir: Yayın iki ucundaki kütlelerden birinin yayın eksenî yönünde çekilip bırakılması *basit harmonik hareket* denen olaya neden olur.

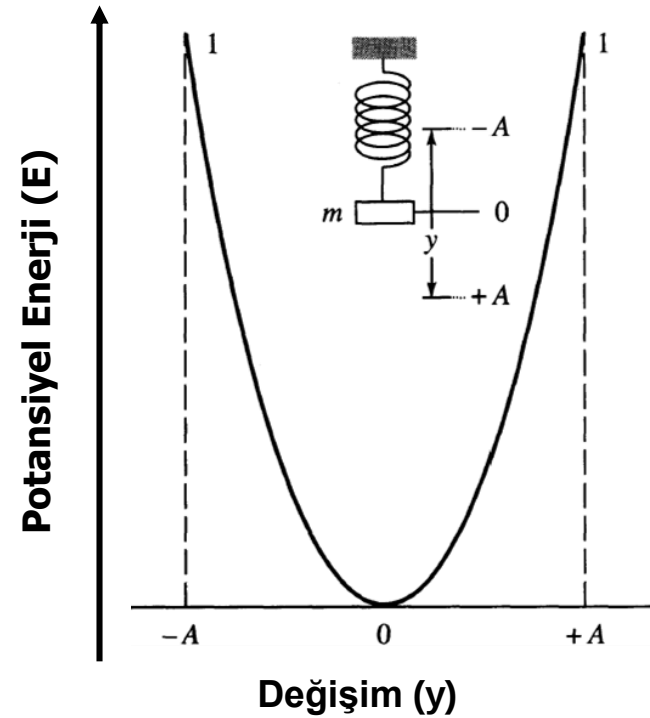


Vibration of a Diatomic Molecule
Approximates an Oscillating Spring

Sabit bir yere bağlı bir yayın ucuna asılı tek bir kütlenin titreşimini gözönüne alalım. Yayın ucundaki kütle yayın eksenî yönünde çekilerek denge halinden y kadar uzaklaştırılırsa, yayı ilk haline getirmek için gerekli kuvvet F , y ile orantılı olur (*Hook yasası*): **$F = -ky$**

Potansiyel enerji $E = \frac{1}{2} ky^2$

Burada k *kuvvet sabiti* olup yayın gerilebilirliğine bağlıdır. Negatif işaret, F 'nin yayı ilk haline getiren kuvvet olduğunu ifade eder. Bu, kuvvetin yönünün çekilme yönünün tersi olması demektir. Bunun için, kuvvet kütleyi eski yerine getirmeye eğilimlidir.



Bir bağın titreşim frekansı

$$\nu = 1 / 2\pi (k (m_1 + m_2) / m_1 m_2)^{1/2} \quad \bar{\nu} = \nu / c$$

$$\bar{\nu} = 1 / 2\pi c (k (m_1 + m_2) / m_1 m_2)^{1/2}$$

$$\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$$

$$\bar{\nu} = 1 / 2\pi c (k / \mu)^{1/2}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

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

k = Bağ kuvvet sabiti

Tek bağ için 5×10^5 dyn/cm (veya $0,5 \times 10^3$ N/m)

Çift bağ için 10×10^5 dyn/cm (veya $1,0 \times 10^3$ N/m)

Üçlü bağ için 15×10^5 dyn/cm (veya $1,5 \times 10^3$ N/m)

μ = İndirgenmiş kütle, k birimi dyne için g, N/m için kg)

c = Işık hızı ($3,0 \times 10^{10}$ cm s⁻¹ ; ışık hızı cm/s cinsinden yazılır çünkü dalgasayısı birimi cm⁻¹)

C $\equiv$ N için dalga sayısı

$$\text{Karbon atomunun kütlesi} = 12 / 6,02 \times 10^{23} = 1,99 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{Azot atomunun kütlesi} = 14 / 6,02 \times 10^{23} = 2,32 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$\mu = 1,07 \times 10^{-23} \text{ g}$$

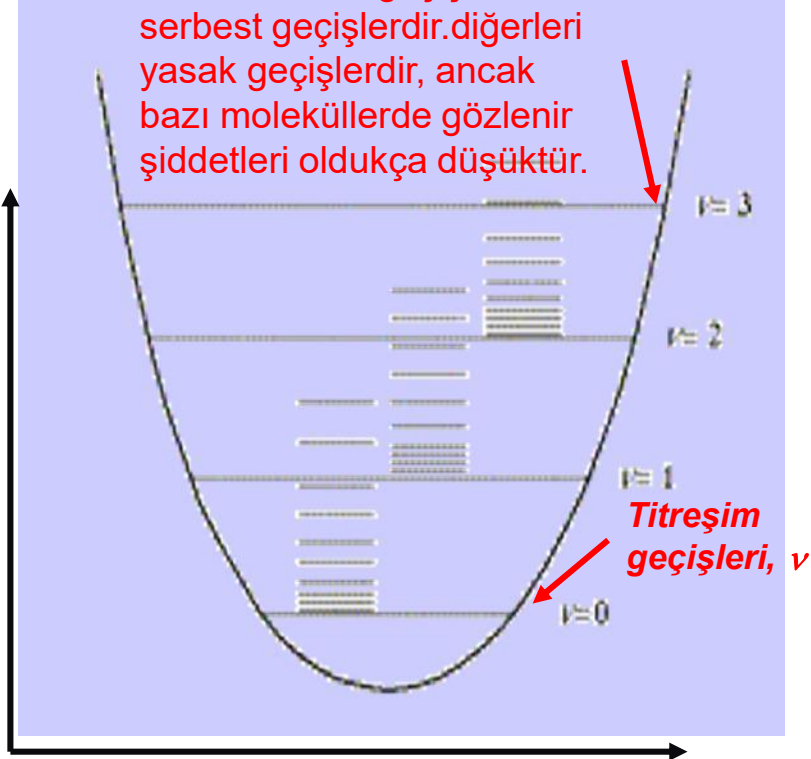
$$\text{Üçlü bağ olduğu için } k = 15 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$\nu = 1984 \text{ cm}^{-1}$$

Dönme geçişleri – (mikrodalga)

IR de $\Delta v = \pm 1$ geçişleri serbest geçişlerdir. diğerleri yasak geçişlerdir, ancak bazı moleküllerde gözlenir şiddetleri oldukça düşüktür.

Potansiyel enerji (E)



Atomlar arası Uzaklık (r)

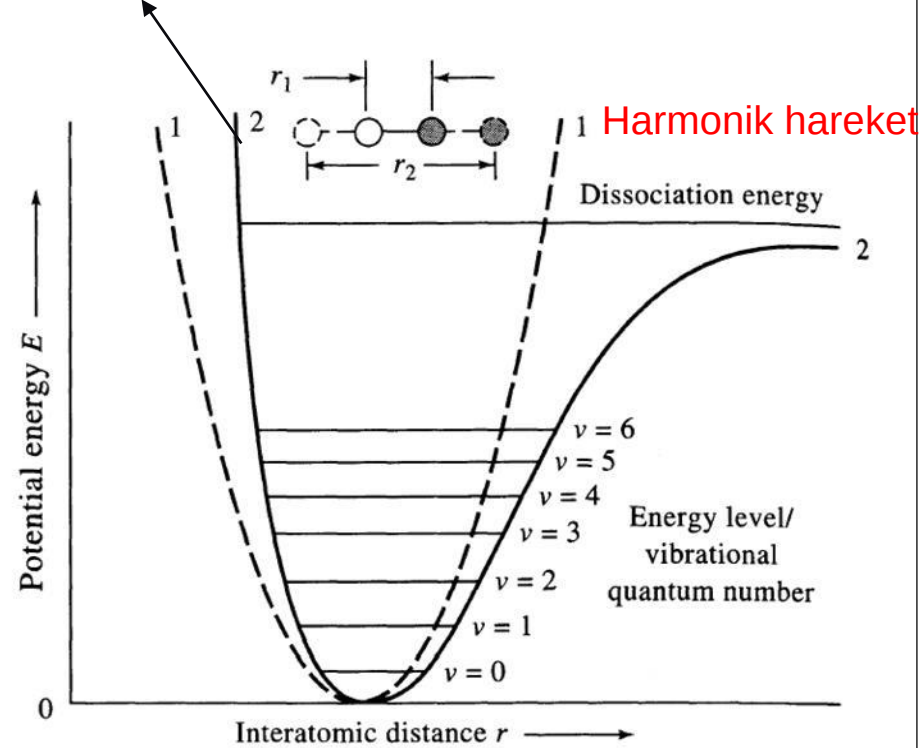
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2}$$

Titreşimden kaynaklanan frekans

Titreşimin dalgasayısı

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2} = 5,3 \cdot 10^{-12} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2}$$

Anharmonik hareket (deneysel gözlem)

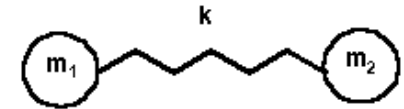


ν : frekans

c : ışık hızı

K : bağ için kuvvet sabiti

μ : indirgenmiş kütle



$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

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

C—C	1200 cm ⁻¹
C—H	3000 cm ⁻¹

$$\mu = (12 \times 12) / (12 + 12) = 6$$

$$\mu = (1 \times 12) / (1 + 12) = 0,92$$

ÖRNEK

Karbonil grubunun C=O gerilme titreşimi nedeniyle meydana gelen temel absorpsiyon pikinin yaklaşık , dalga sayısı ve dalga boyunu hesaplayınız.

Karbon atomunun kg cinsinden kütlesi

$$m_1 = \frac{12 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ atom/mol}} \times 1 \text{ atom} = 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Benzer şekilde oksijen için

$$m_2 = \frac{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ atom/mol}} = 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

ve indirgenmiş kütle

$$\mu = \frac{2,0 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg}}{(2,0 + 2,7) \times 10^{-26} \text{ kg}} = 1,1 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

bulunur.

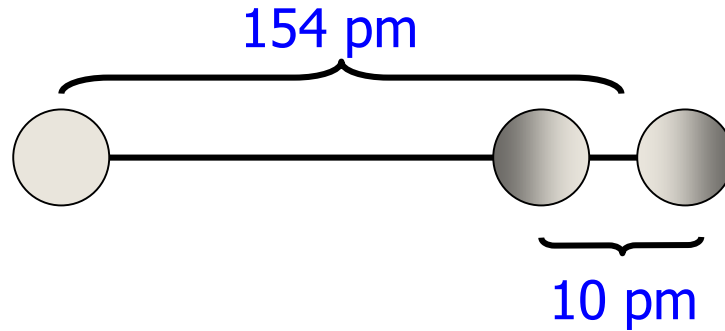
Daha önce söylendiği gibi tipik bir çift bağ için kuvvet sabiti yaklaşık $1 \times 10^3 \text{ N/m}$ civarındadır. Bu ve μ değerleri eşitlikte yerine konursa,

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3 \cdot 10^{-12} \left[\frac{1 \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-1}}{1,1 \cdot 10^{-26} \text{ kg}} \right]^{1/2}$$

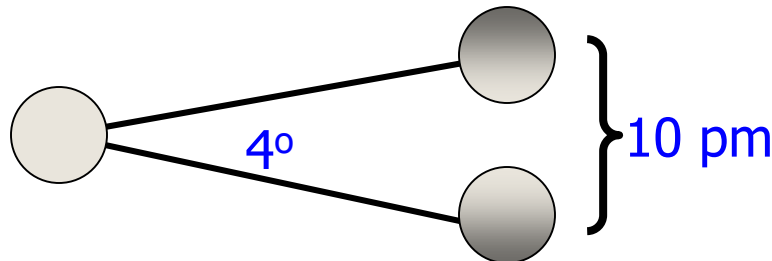
$$\bar{\nu} = 1598 \text{ cm}^{-1}$$

Bağ uzunluğunda değişim

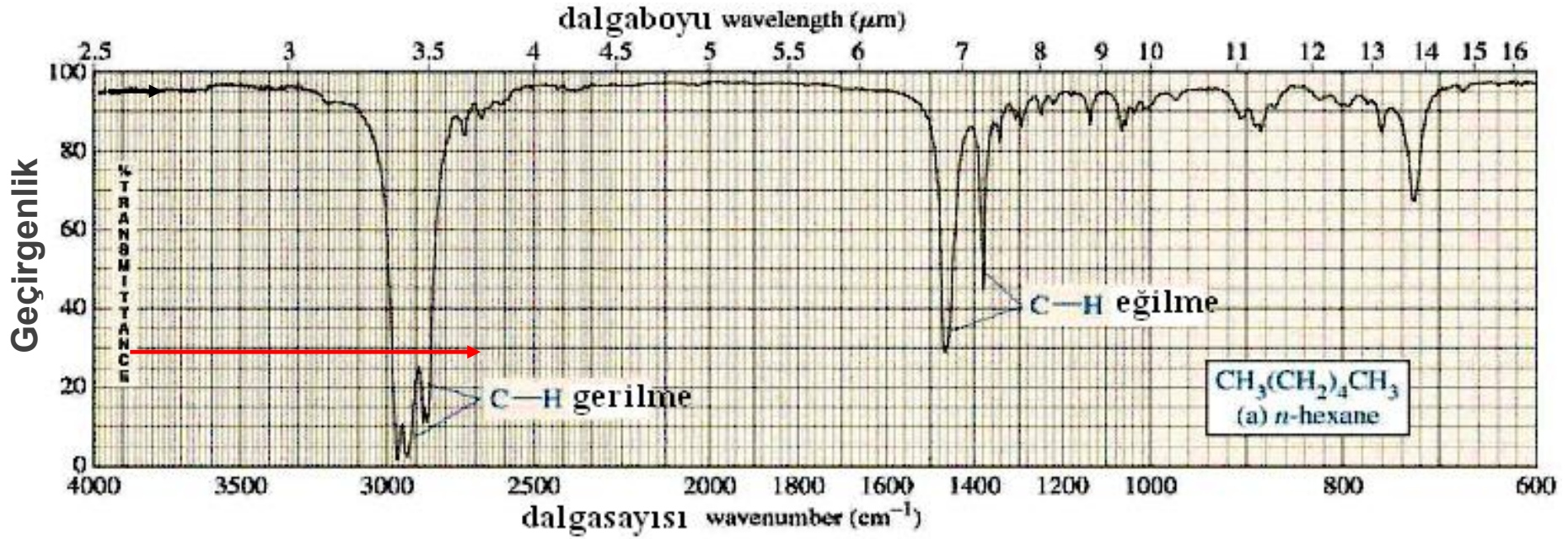
- Gerilme titreşimi: Tipik bir C-C bağı uzunluğu 154 pm, ortalama uzama-kısılma 10 pm:



- Eğilme titreşimi: C-C-C bağı açısında yaklaşık 4° değişim; bağda ortalama 10 pm uzama-kısalma karşılık gelir.



IR Spektrumu



Optikçe aktif maddeler (Enantiyomerler) hariç iki farklı molekül aynı IR spektrumu vermez.

Basit gerilme titreşimleri : $1600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ arasındadır.

Karmaşık gerilme titreşimleri : $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, aralığındadır. Bu bölgeye karakteristik gerilme titreşimlerini içerdiği için parmak izi bölgesi denir. Moleküllere bağlı olarak parmak izi bölgesinin üst sınırı değişebilir. Ancak molekülün geometrisine bağlı olan titreşimleri içerdiğinden bu bölge moleküle özgüdür.

IR Spektroskopisi



**THE
SPECTROSCOPIC
PROCESS**



Bond within
the molecule
in first
vibrational
energy level

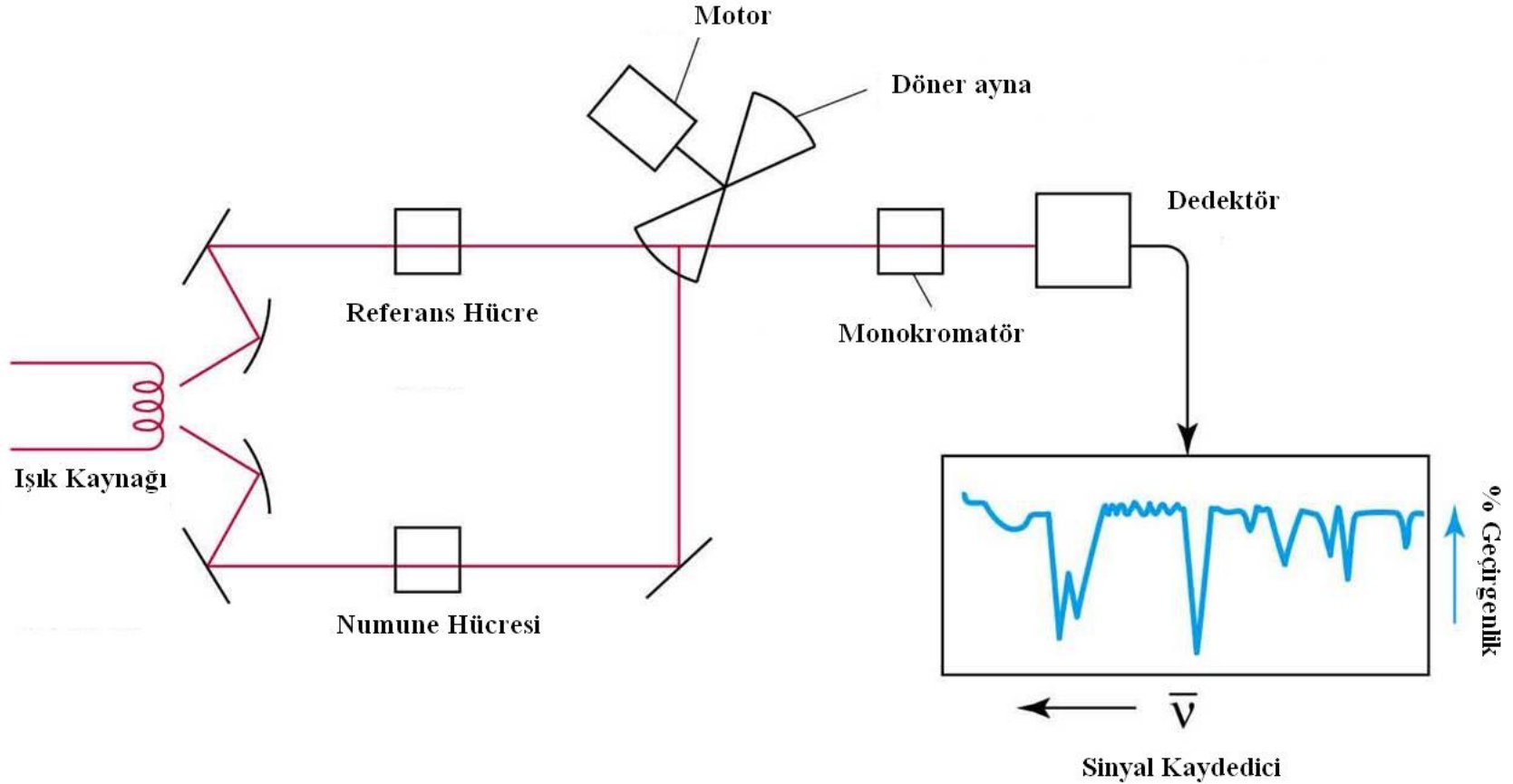
IR radiation

Irradiation

**Molecule is bombarded with infrared
radiation of all frequencies**



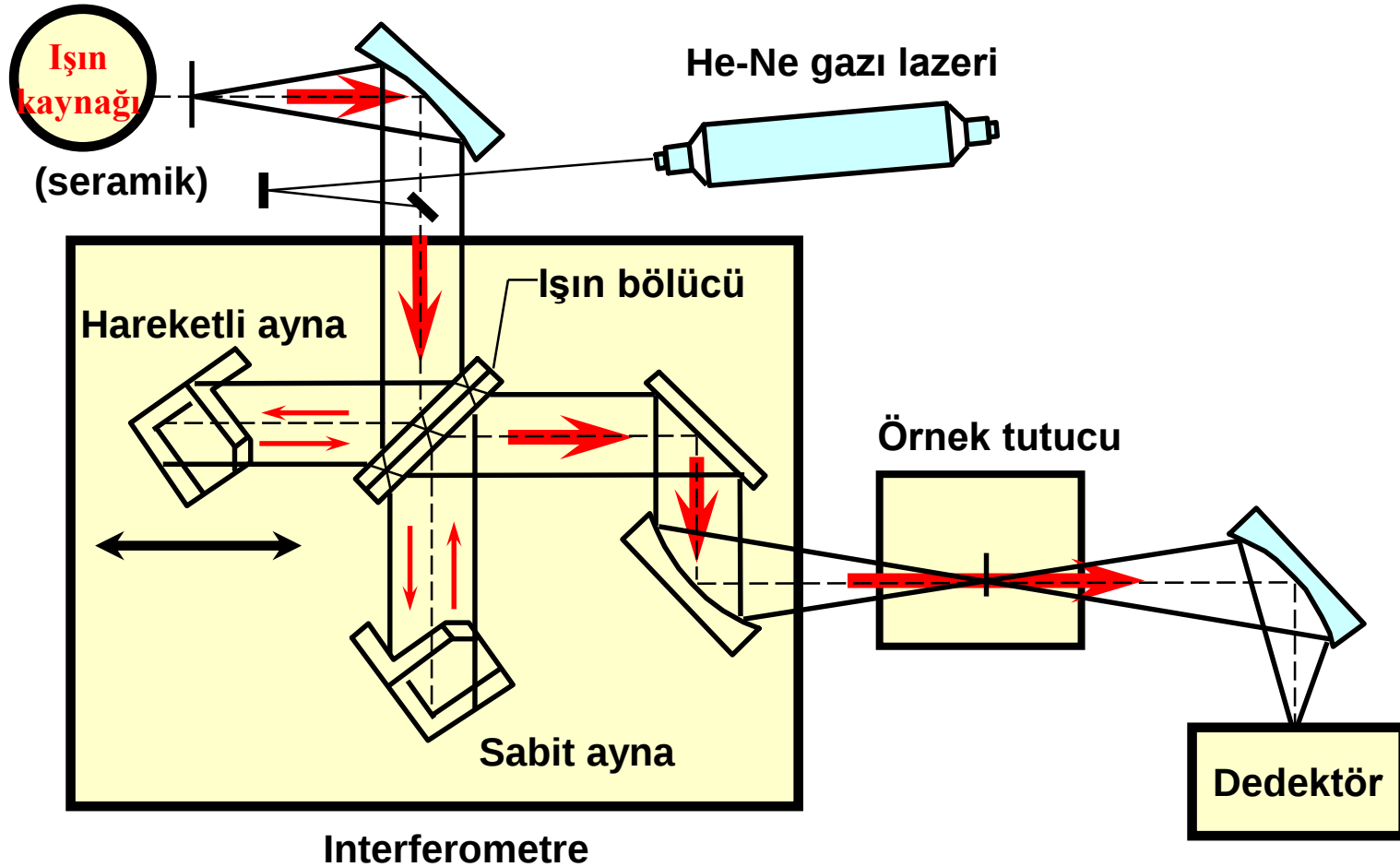
IR Spektroskopi Cihazı Görseli (FT-IR için geçerli değil)



İnfrared spektrometresi cihazının şematik gösterimi (Dalga boyu taramalı cihaz)

*FT-IR spektroskopisi cihazında monokromatör kullanılmaz bunun yerine tempo kaydı, FT ile dalga boylarına ayrılarak spektrum elde edilir.

FT-IR Spektroskopisi Akış Şeması



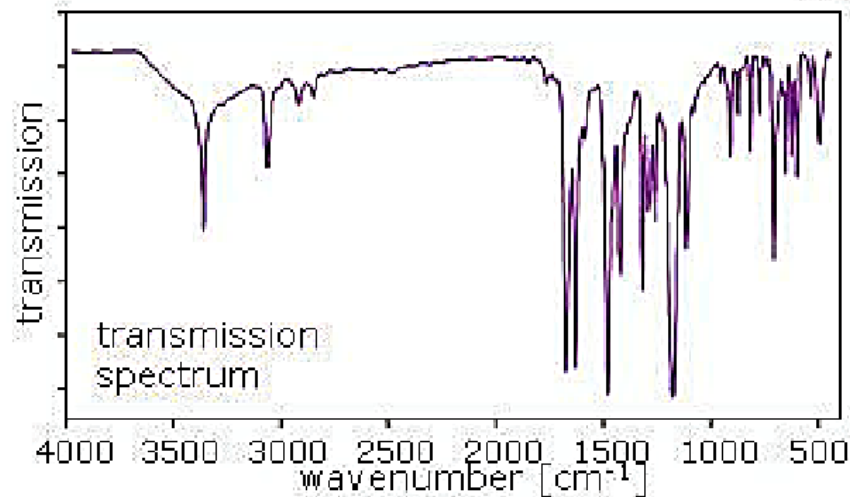
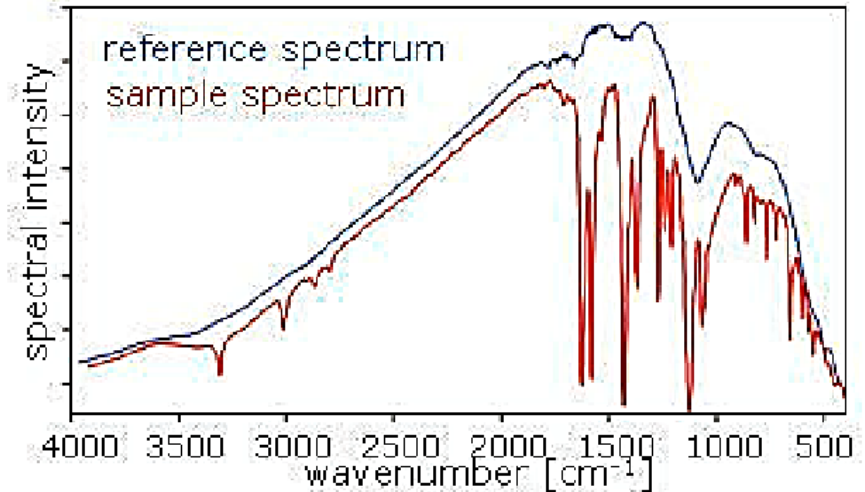
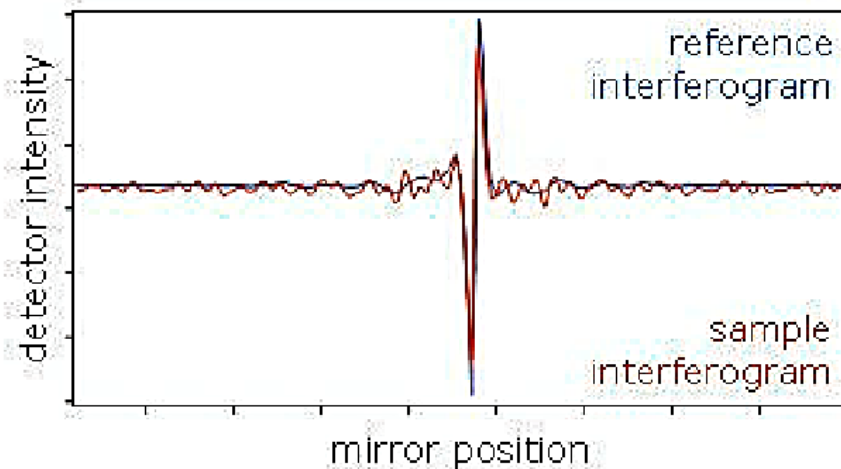
Dedektör: DLATGS (Deuterated lanthanum triglycine sulfate detector).

Döteryumlanmış lantan triglisin sülfat veya döteryumlanmış L-alanin katkılı triglisin sülfatın sıcaklığa duyarlı ferroelektrik kristallerini kullanan, orta kızılötesi aralık ölçümü için çok hassas, sıcaklık kontrollü bir dedektör.

Kristallerin sıcaklığı ve dolayısıyla polarize edilebilirliği değiştikçe (kızılötesi radyasyonun absorpsiyonu nedeniyle), iki paralel elektrot tarafından algılanan bir yük üretilir. Kristallerin döteryumlu formları daha yüksek Curie noktasına sahip oldukları için kullanılır.

FT-IR Spektroskopisi ile Elde Edilen Interferogramın, Spektruma Dönüştürülmesi

Fourier
Transformation



division

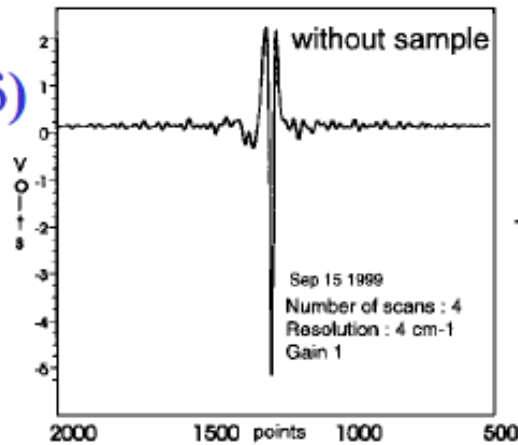
Fourier Transform IR

• Interferograms

IR Spectra

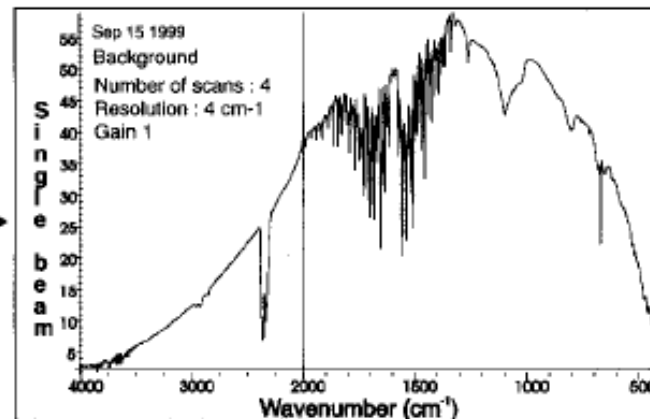
blank/
reference

$P(\delta)$



δ , cm Interferogram

TF



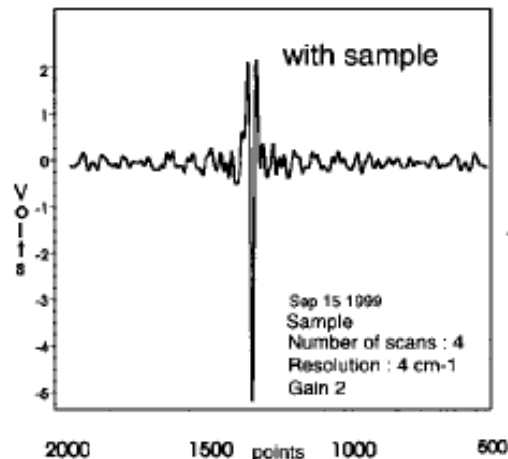
1 Single beam spectrum

$I_0 = f(\bar{\nu})$

$P(\bar{\nu})$

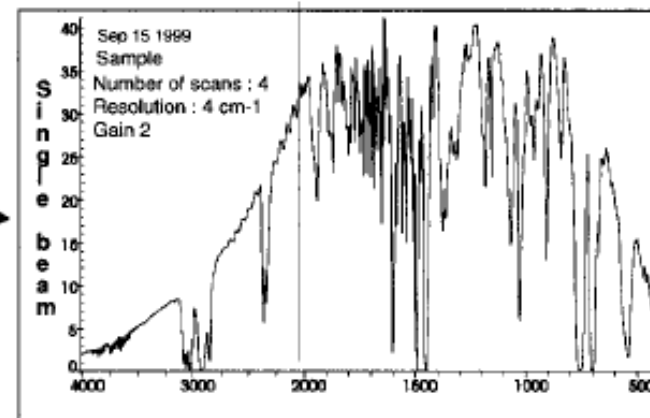
$\bar{\nu}$ (cm⁻¹)

sample



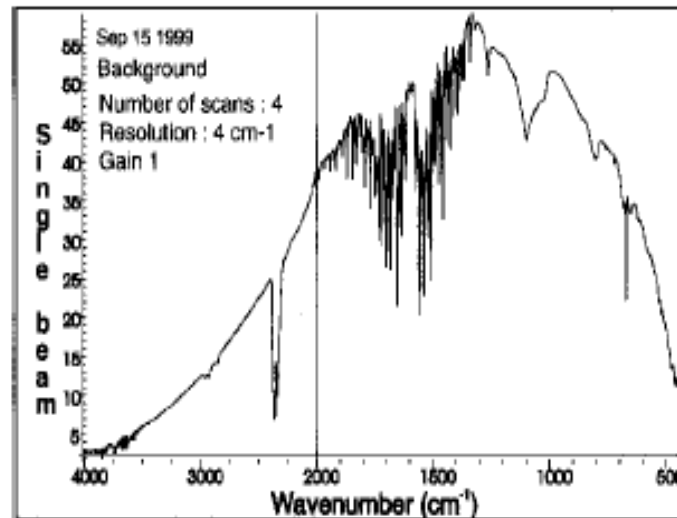
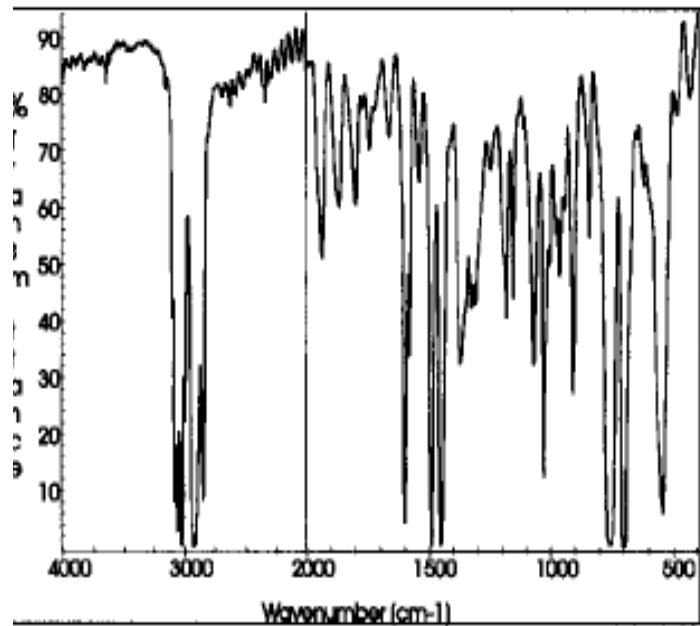
Interferogram

FT



2 Single beam spectrum

$I = f(\bar{\nu})$

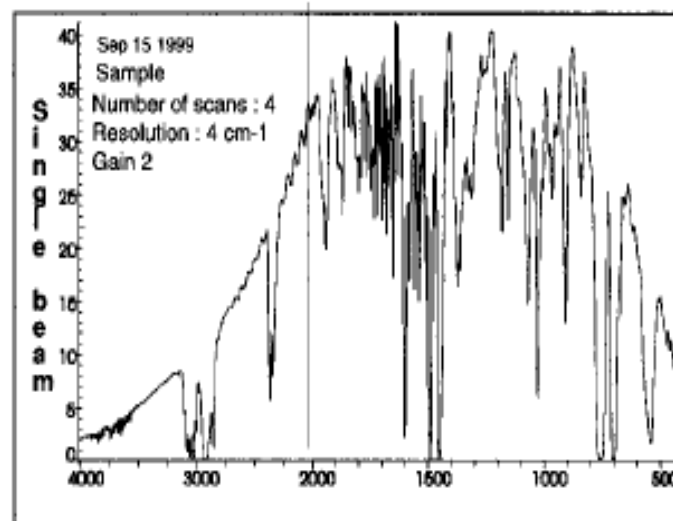


$P(\bar{\nu})$

$$T = I/I_0$$

Single beam spectrum

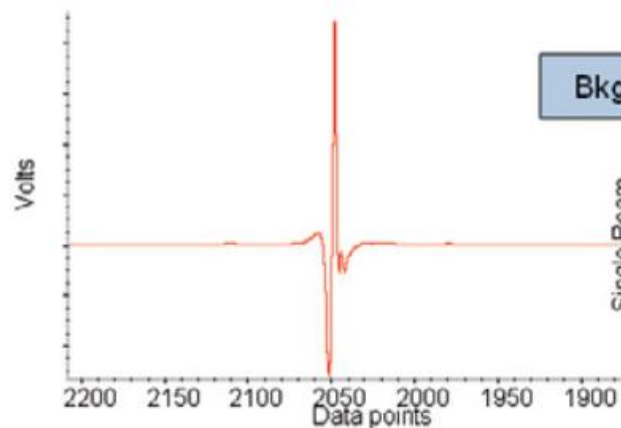
$I_0 = f(\bar{\nu})$ $\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$



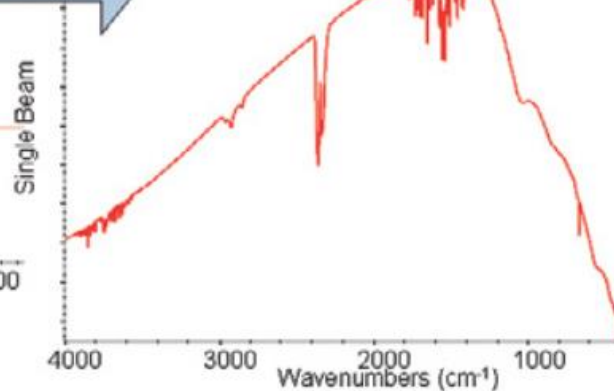
2

Single beam spectrum

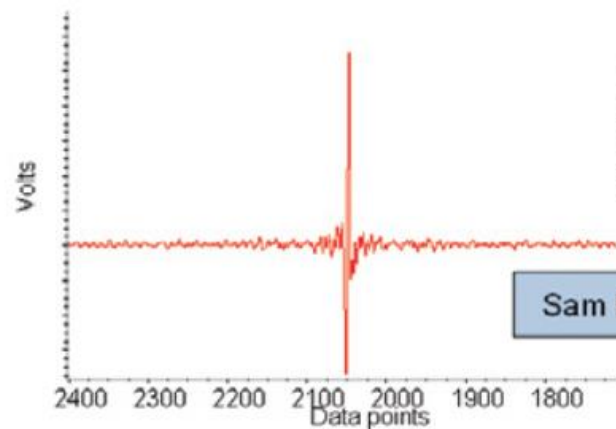
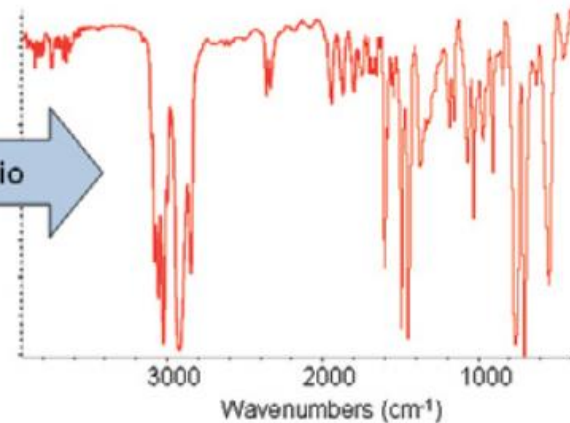
$I = f(\bar{\nu})$



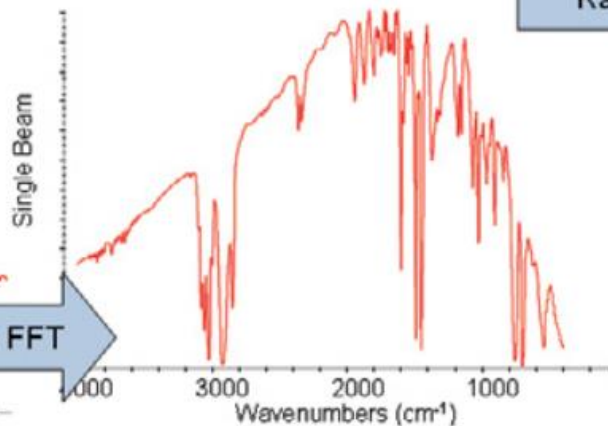
Bkg FFT



Spectrum



Sam FFT



Ratio

Işık Kaynakları

İnfrared ışın kaynakları, elektrikle 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. Bir siyah cisminkine yakın sürekli bir ışıma oluşur. Bu sıcaklıklardaki maksimum ışın şiddeti 5000 ile 5900 cm^{-1} (2 ile $1,7 \text{ }\mu\text{m}$) arasında olur. Uzun dalga boylarında şiddet, 670 cm^{-1} ($15 \text{ }\mu\text{m}$)'de maksimum değerinin yaklaşık % 1 ine kadar düzenli olarak düşer. Kısa dalga boylu kısımda ise, düşüş daha hızlıdır ve şiddetteki benzer bir azalma 10000 cm^{-1} ($1 \text{ }\mu\text{m}$) civarında gözlenir.

Nernst Çubuğu

Nernst çubuğu, 1 ile 2 mm çaplı ve 20 mm uzunluğunda silindir biçimine getirilmiş nadir toprak",elementlerinin oksitlerinden ibarettir. Silindirin bir ucuna dirençli bir ısıtma elemanı için yeterli elektriksel bağlantı sağlayacak platin teller gömülür. "Sistemden akım geçtiğinde 1200 ile 2200 K arasında bir sıcaklık meydana gelir. Nernst kaynağı büyük bir negatif elektriksel direnç sıcaklık katsayısına sahip olup, akım istenen sıcaklığı sağlayacak büyüklüğe erişmeden önce bir dış kaynak ile donuk kırmızı bir renge kadar ısıtılmalıdır.

Global Kaynağı

Global, çoğunlukla 50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında silisyum karbür bir çubuktur. Bu da elektrikle ısıtılır (1300 ile 1500 K) ve pozitif direnç katsayısına sahip olma gibi bir üstünlüğü vardır. Öte yandan, ark yapmasını önlemek için su soğutmalı elektrik bağlantılarına gerek vardır. Global ve Nernst kaynaklarının spektral enerjileri, Global kaynağının çok daha büyük bir çıktı verdiği 5 μm 'nin altındaki bölge hariç birbirine yakındır.

Ayrıca , Akkor Tel Işın Kaynağı, Cıva Arkı, Tungsten Telli Lamba, Karbon Dioksit Lazer Işın Kaynağı da ışık kaynağı olarak kullanılır.

Lazer

FT-IR spektroskopisi'nde ışın kaynağı olarak monokromatik (kırmızı ışık) ve güçlü bir kaynak olarak lazer kullanılır. Genellikle, kırmızı bölgede ışıma yapan He-Ne gazı lazeri (632,8 nm) kullanılır.

Infrared Dedektörler

Infrared dedektörleri genel olarak üç tiptir: (1) termal dedektörler; (2) piroelektrik dedektörler(çok özel bir termal dedektör), (3) fotoiletken dedektörler. İlk ikisi genellikle fotometre ve dispersif spektrofotometrelerde bulunur. Fotoiletken dedektörler ise Fourier dönüşümlü cihazlarda bulunur.

Termal Dedektörler

Cevabi ışının ısıtma etkisine bağlı olan termal dedektörler en kısa dalgaboylu infrared dalga boyları hariç, infrared dalgaboylarının hepsini tayin etmek için kullanılırlar. Bu düzeneklerde ışın küçük bir siyah cisim tarafından absorplanır ve oluşan sıcaklık yükselmesi ölçülür. Bir spektrometreden çıkan ışın demetinin şiddeti çok küçüktür (10^{-7} ile 10^{-9} W). Bu yüzden gözlenebilir bir sıcaklık değişiminin oluşabilmesi için, absorplayıcı elemanın ısı kapasitesi olabildiğince düşük olmalıdır. Absorplayıcı elemanın kalınlığını ve boyutunu en aza indirmek ve yüzeyine düşen infrared ışın demetini bu elemanın yüzeyine düşürmek için her türlü çaba harcanır. En iyi şartlar altında, sıcaklık değişimleri binde birkaç Kelvin aralığındadır.

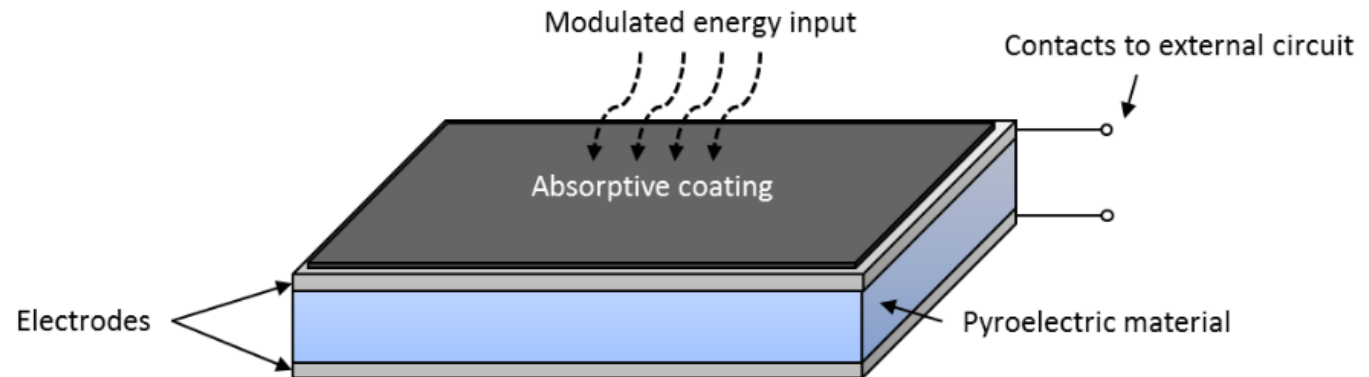
Fotoiletken dedektörler

İnfrared fotoiletken dedektör, iletken olmayan bir cam üzerine kurşun sülfür,cıva,'kadmiyum tellür veya indiyum antimonit gibi yarı iletken maddelerin ince bir film halinde kaplanmasıyla hazırlanmıştır ve yarıiletken maddeyi atmosferden korumak için bir kılıf içine yerleştirilmiştir. Işının bu malzemeler tarafından absorpsiyonu iletken olmayan değerlik elektronlarını yüksek enerjili iletken seviyeye çıkarır ve böylece yarıiletkenin elektriksel direnci azalır. Tipik olarak, bir fotoiletken bir voltaj kaynağı ve bir yük direnci ile seri bağlanır ve yük direnci boyunca meydana gelen voltaj düşüşü ışın demetinin şiddetini ölçmek için kullanılır.

DLATGS (Deuterated lanthanum triglycine sulfat)

Dedektörü

Döteryumlanmış lantan triglisin sülfat veya döteryumlanmış L-alanin katkılı triglisin sülfatın sıcaklığa duyarlı ferroelektrik kristallerini kullanan, orta kızılötesi aralık ölçümü için çok hassas, sıcaklık kontrollü bir dedektör. Kristallerin sıcaklığı ve dolayısıyla polarize edilebilirliği değiştikçe (kızılötesi radyasyonun absorpsiyonu nedeniyle), iki paralel elektrot tarafından algılanan bir yük üretilir. Kristallerin döteryumlu formları daha yüksek Curie noktasına sahip oldukları için kullanılır.



Monokromatörler

Öncelikle, son yıllarda üretilen cihazların tamamı FT-IR özelliğine sahip olduğundan, monokromatöre ihtiyaç duymazlar.

Eski tip IR Spektroskopisi cihazlarında ise monokromatör olarak optik ağ veya prizmalar kullanılır. Orta IR bölgesinde iyi bir ayırma için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Bunlardan birincisinde μm başına 300 çıkıntı vardır ve 2 μm ile 5 μm arasındaki dalga boylarını ayırırlar. İkincisinde ise 100 çıkıntı vardır ve 5 μm ile 15 μm arasındaki dalga boyları ayırır. Bunlar sırasıyla devreye girerler.

Analitik Uygulamalar

Numune Hazırlama

İnfrared spektroskopisi ile gaz sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Bütün maddeler infrared ışığını absorplama eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemenin ilgilenilen bölgede infrared ışınlarını geçirmesi istenir. Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve infrared bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürlerin (NaCl, KBr) nem çekici maddeler olduğundan kuru bir ortamda kullanılmalıdır. AgCl ışık ile uzun bir süre etkileştiğinde kararmakla beraber, nemli ortamlarda ve sulu çözeltilerde pencere malzemesi olarak kullanılır. 600 cm^{-1} ile 33 cm^{-1} arasındaki ışınları geçiren polietilen ise uzak IR bölgesinde kullanılması uygun olan bir malzemedir.

Sıvılar inceleniyorsa, kalınlığı yaklaşık 0,02 mm olan hücreler, çözeltiler içinse kalınlığı yaklaşık 0,50 mm olan hücreler örnek kabı olarak kullanılır. İnfrared bölgede ışığı absorplamayan çözücü olmadığından çözücü seçiminde dikkatli olunmalıdır. Bu bölge için uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS_2 , CCl_4 gibi çözücülerdir. CS_2 1350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında, CCl_4 ise 4000 cm^{-1} ile 1335 cm^{-1} arasında geçirgendir. Bu yüzden tüm infrared bölgede spektral bilgilerin elde edilmesi için her iki çözücüde hazırlanmış çözeltiler ile ölçüm yapılır. CCl_4 ve CS_2 de çözünmeyen maddeler için başka çözücüler kullanılırken çözücünün kendisinin ışığı absorpladığı bölgelerde ölçüm yapılamaz. Su infrared spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

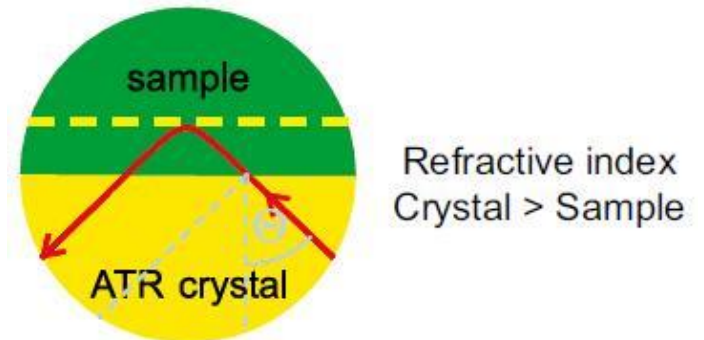
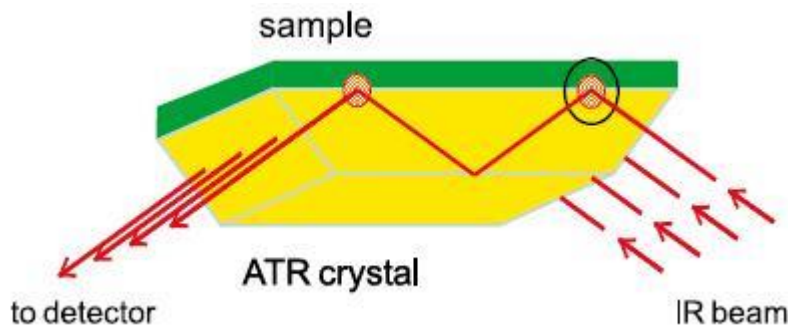
Katı örneklerin ölçümleri, çok ince toz haline getirilmiş bir örneğin KBr ile karıştırıldıktan sonra basınç altında oluşturulmuş tabletleri ile yapılır. Birkaç mg ağırlığındaki katı örnek, birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırılır ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilir. KBr nem çekici olduğundan. bazen örnek AgCl tabletleri halinde hazırlanabilir. Katı örnekler ayrıca Nujol gibi mineral yağlar içinde asılı hale getirilerek de incelenebilir. Bu durumda Nujol un kendisine ait infrared absorpsiyon bantlarının göz önünde tutulması gerekir.



Gazların infrared ölçümleri, pencereleri uygun malzemeden yapılmış ve uzun silindir biçimindeki kaplarda gerçekleştirilir. Işık yolunu arttırmak için bu silindirlerin içine ışığı yansıtarak ilerleten aynalar da yerleştirilebilir.

ATR yöntemi

ATR prensip olarak katı ve sıvı örneklerin doğrudan infrared spektrumlarının alınması için kullanılan bir yöntemdir. “Attenuated total reflectance” (azaltılmış toplam reflektans) kısaltması olan ATR prensibi : ATR kristaline genelde 45 ° lik bir açıyla düşen infrared ışını, tam olarak kristalden örnek yüzeyine yansıtılır. Işığın dalga özelliği nedeniyle doğrudan sınır yüzeyinde yansıtılmaz bunun yerine optik olarak yoğun örneğin içindeki sanal tabakadan yansıtılır. Buna Goos-Hänchen etkisi denir. Işığın örneğin içine kadar ulaşan kısmına giden (evanescent) dalga denir. Bu dalganın giriciliği, dalga boyuna, ATR kristalinin kırma indisine ve gelen ışın demetinin açısına bağlıdır; genellikle 0,5 ile 3 mm aralığında bir değere sahiptir. Örneğin absorpsiyon yaptığı spektral bölgelerde, giden ışığın şiddeti azaltılır (yani attenuation şartı sağlanır). Bir veya birkaç iç yansıma sonrasında, IR ışını ATR kristalini terkeder ve IR dedektörüne düşer.



ATR yöntemiyle iyi bir ölçüm gerçekleşmesi için, Örnekle ATR kristali birbirine iyi temas etmelidir, ATR kristalinin refraktif indeksi örnekten yeterinde büyük olmalıdır. ATR kristalleri için bu değer 2 ile 4 aralığındadır.

Yatay olarak konumlanan kristalin üzerine örnek sıvıysa damlatılarak, katıysa da toz haline getirilerek yerleştirilir.

Kristal olarak ZnSe, ZnS, Ge, Si ve Elmas kullanılmaktadır.

ATR yöntemi, klasik IR yöntemlerine göre, hazırlama prosedürüne ihtiyaç duymadan doğrudan ölçüm alınabilmesi ve yüksek tekrarlanabilirlik nedeniyle avantaja sahiptir.



Kalitatif Analiz

Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu en belirgin özelliklerinden birisidir. Sadece bir molekülün optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle, erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. infrared spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi kataloglardaki spektrumlar ile uyuşmalıdır.

Moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalgaboyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve *korelasyon tablosu* adı verilen tablolar incelenerek tamamlanmalı ve ancak şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır.

Elementel analiz sonuçları biliniyorsa moleküldeki *doymamışlık derecesi* hesaplanmalıdır. Doymamışlık derecesinin bilinmesi ile yapısından şüphelenilen maddeler daha kolay aydınlatılabilir. Doymamışlık derecesi bir moleküldeki [çift bağ sayısı + 2 (üçlü bağ sayısı) + halka sayısı] olarak tanımlanır. Örneğin, benzenin doymamışlık derecesi 4 asetilenin 2 dir.

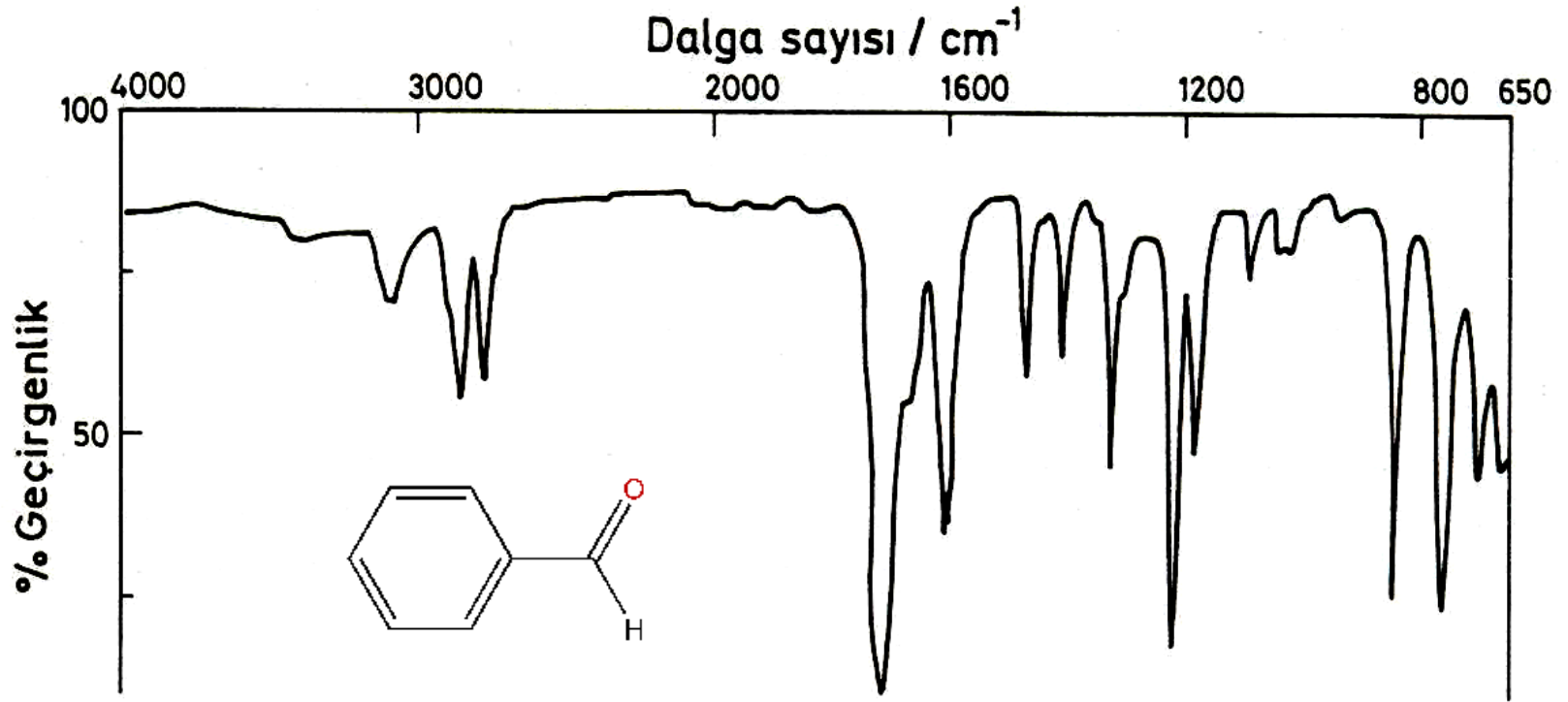
Kapalı formülü $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{X}_e$ olan (X=halojen) bir molekülde doymamışlık derecesi.

$$\frac{2a-b+c-e+2}{2}$$
 (Doymamışlık derecesi halkalı olmayan alkanlara göre H eksikliği olarak tanımlanır.

eşitliği ile bulunur. Görüldüğü gibi moleküldeki oksijen atomlarının doymamışlık derecesine etkisi yoktur.

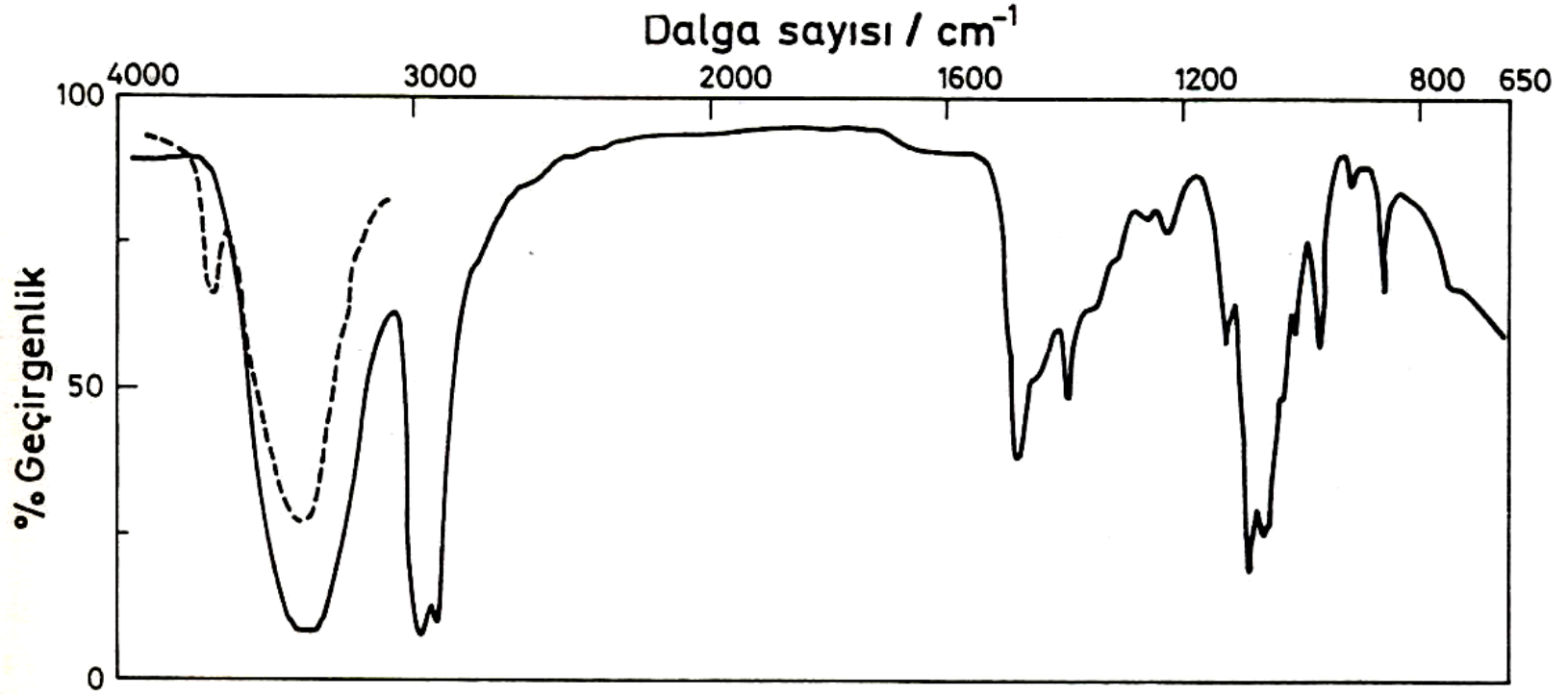
- Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in biraz üstünde gözlenir. Aromatik bileşiklerde ayrıca 1450 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} arasındaki üç veya dört C=C gerilme titreşim bandı vardır. 750 cm^{-1} - 950 cm^{-1} arasındaki eğilme titreşimine ait bantlarla 1600 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} arasında bulunan bu titreşimlerin üst tonlarının sayısı ve birbirine göre bağıl şiddetleri benzen halkasına kaç sübstitüentin bağlı olduğunu ve bunların hangi konumlarda yer aldığını belirler .
- Alifatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in biraz altında gözlenir. Ayrıca 1400 cm^{-1} civarında bir çift C-H eğilme bandı vardır. Alken türü bileşiklerde C=C gerilme titreşimi 1650 cm^{-1} civarındadır. Allenlerin (C=C=C) 1950 cm^{-1} de ketenlerin (C=C=O) 2150 cm^{-1} de. izosiyanatların (-N=C=O) 2250 cm^{-1} de belirgin bantları vardır. Alkinlerin 2200 cm^{-1} deki C=C gerilme titreşimi 3300 cm^{-1} de kuvvetli bir bantla birlikte çıkıyorsa terminal bir alkin (-C≡C-H) söz konusudur.
- Aldehitlerde 1700 cm^{-1} deki C=O gerilme titreşimi, 2800 cm^{-1} civarında bir veya iki C-H gerilme bandı ile birlikte gözlenir. Ester, lakton ve karboksilli asitlerde C=O gerilme titreşimi 1100 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} arasında çıkan C-O gerilme titreşimi ile birlikte dir. Karboksilli asitlerde ayrıca 3000 cm^{-1} civarında O-H gerilme titreşimine ait bant da gözlenir. Amidlerde, 1650 cm^{-1} civarındaki C=O gerilme bandına 3200 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} civarında bir çift N-H gerilme bandı eşlik eder. Asit anhidritlerde 1840 cm^{-1} ve 1770 cm^{-1} civarında bir çift bant gözlenir.

- Alkol ve fenollerde serbest O-H gerilmesi 3600 cm^{-1} de keskin bir bant, hidrojen bağı O-H gerilmesi 3100 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} arasında geniş bir bant şeklinde gözlenir. Bu bileşiklerin spektrumunda ayrıca 1300 cm^{-1} civarında C-O gerilme, 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} arasında ise O-H eğilme bantları vardır. Eterlerde 1100 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasında gözlenen C-O gerilme bandı belirgindir. Aminlerde N-H gerilme bantları 3200 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} arasındadır ve hidrojen bağı oluşumundan O-H grubu kadar olmasa bile bir miktar etkilenir. Aminlerde N-H eğilme bandı 1600 cm^{-1} de, C-N gerilme bandı ise 1300 cm^{-1} de belirgin bir biçimde gözlenir. Nitril bileşiklerinin 2200 cm^{-1} deki bandı çok belirgindir. Nitro bileşiklerinde simetrik ve asimetrik N-O gerilme titreşimlerine ait bantlar, 1500 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} arasındadır.
- Bir molekülün yapısı eldeki öteki fiziksel özelliklerle birlikte IR spektrumunu yorumlayarak açıklanamıyorsa o zaman o moleküle ait Raman spektrumu nükleer manyetik rezonans spektrumu ve kütle spektrumu da incelenir ve bunların birlikte yorumu yapılarak sonuca daha kolay gidilir.



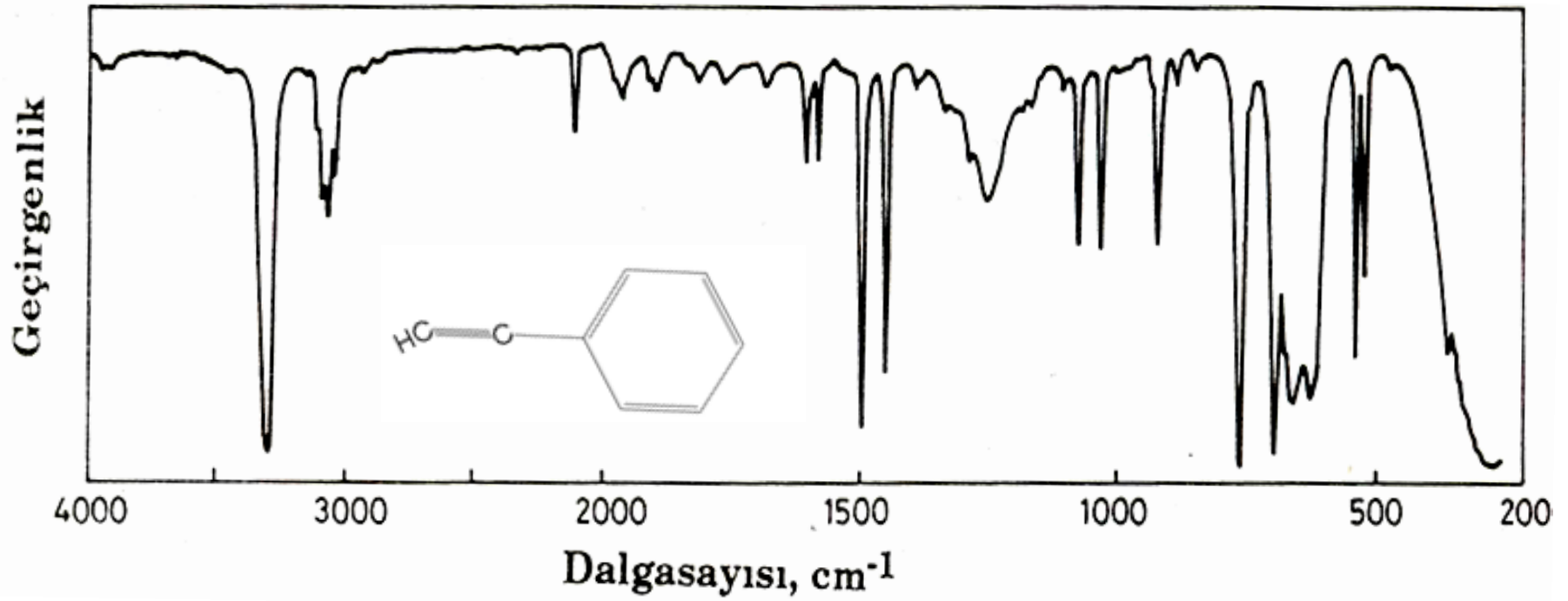
Benzaldehit molekülünün IR spektrumu.

Kapalı formülü C_7H_6O olan bir bileşiğe aittir. Bu kapalı formülden, doymamışlık derecesi 5 olarak bulunur. Spektrumda 1400 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasında bulunan $C=C$ gerilmesine ait 4 bant ile 3080 cm^{-1} de gözlenen $C-H$ gerilme bandı maddenin aromatik olduğunu ve 700 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} deki iki band aromatik halkada tek sübstitüent bulunduğunu belirler, 1760 cm^{-1} deki $C=O$ gerilmesidir. 1210 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} de iki $C-H$ gerilmesi bunun bir aldehit olduğunu gösterir. Bu kapalı formüle uyan aldehit ise C_6H_5-CHO olan benzaldehittir.



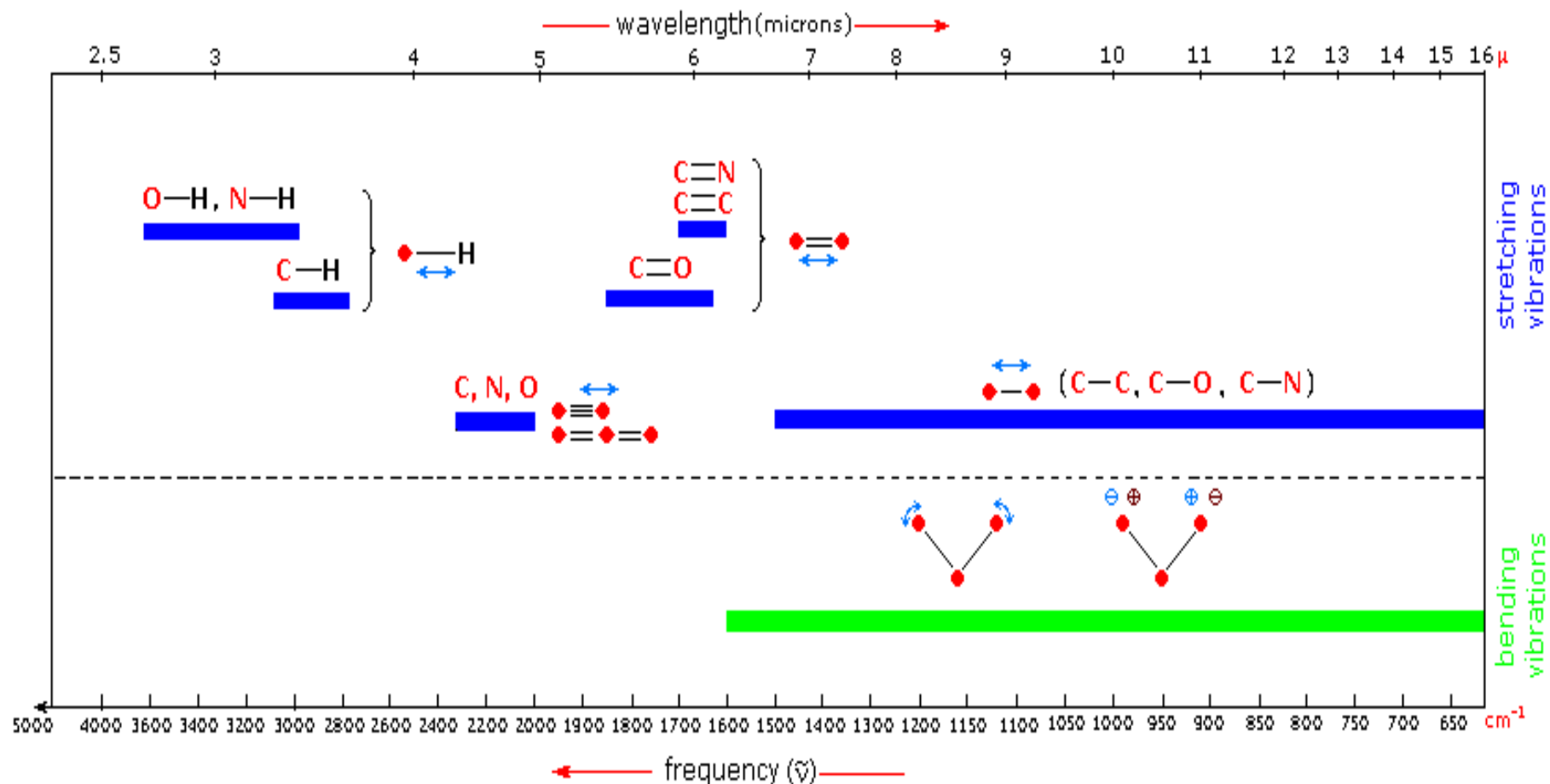
Butanol molekülünün IR spektrumu.

Bir alifatik alkol olan ve kapalı formülü $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ olarak verilen butanole aittir. Saf sıvının spektrumunda 3350 cm^{-1} de gözlenen band hidrojen bağı yapmış O-H gerilme titreşimine aittir. CCl_4 çözücüsünde çözünmüş alkolün spektrumunda ise bu hidrojen bağı O-H bandına ek olarak 3660 cm^{-1} de serbest OH grubuna ait gerilme bandı gözlenir. Ayrıca spektrumdaki 1380 cm^{-1} ve 1480 cm^{-1} deki bantlar, C-H eğilme 2900 cm^{-1} deki band C-H gerilme ve 1180 cm^{-1} ile 1120 cm^{-1} deki bantlar C-O gerilme ve O-H eğilme bantlarıdır.

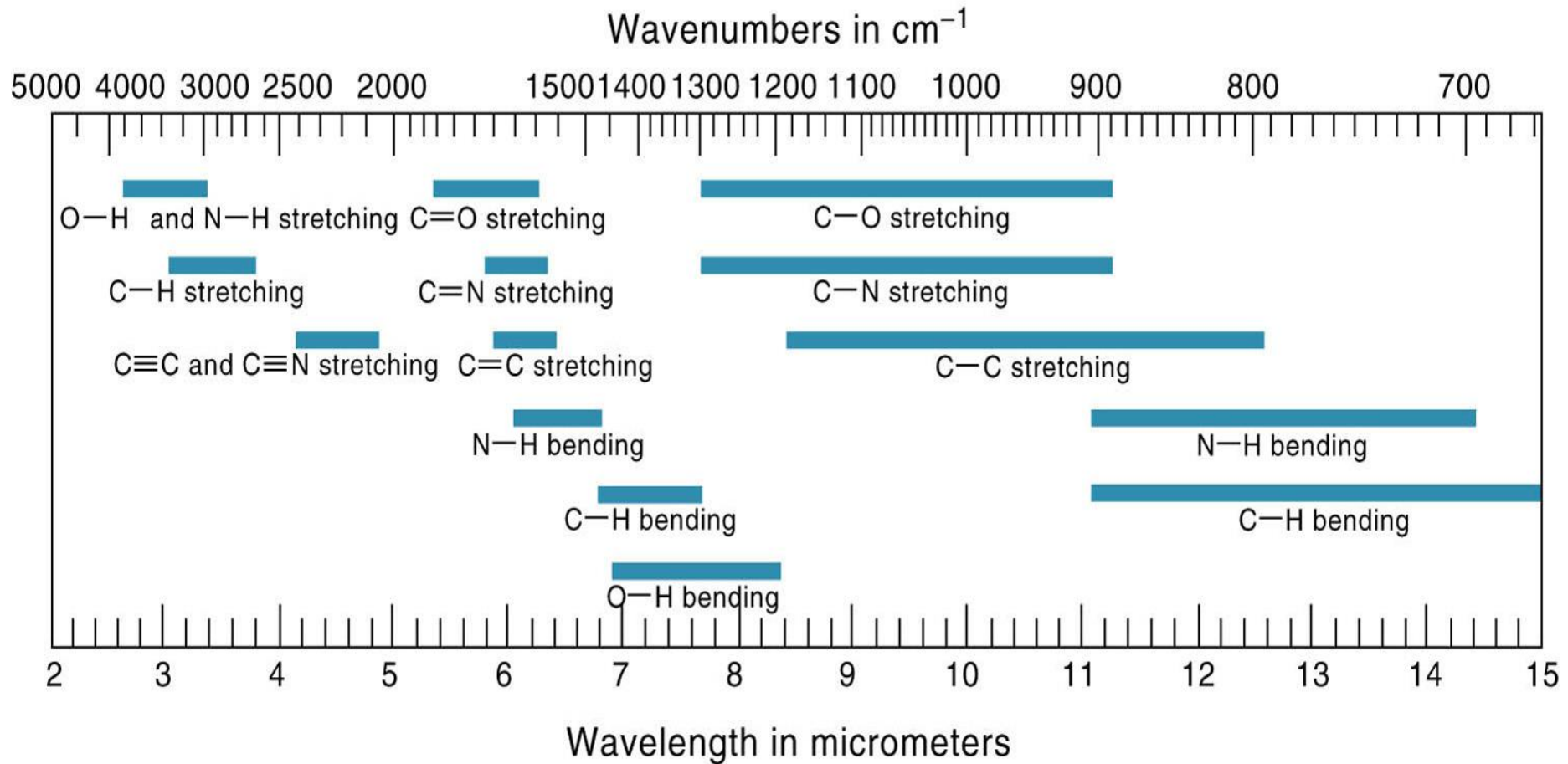


Spektrumda 1605 cm⁻¹, 1578 cm⁻¹, 1488 cm⁻¹ ve 1445 cm⁻¹ gözlenen absorpsiyon bantları aromatik halka C-C gerilme titreşimlerinin en tipik göstergesidir. Buna ek olarak, 3085⁻¹-3040 cm⁻¹ arasında gözlenen bantlar, yine karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimlerine karşı gelir. 2110 cm⁻¹ deki pik ise C=C gerilme titreşimine aittir. IR spektrumundan elde edilen bilgilerin 102 olan molekül ağırlığı ile birlikte değerlendirilmesi ile bu bileşiğin fenilasetilen olduğu söylenebilir.

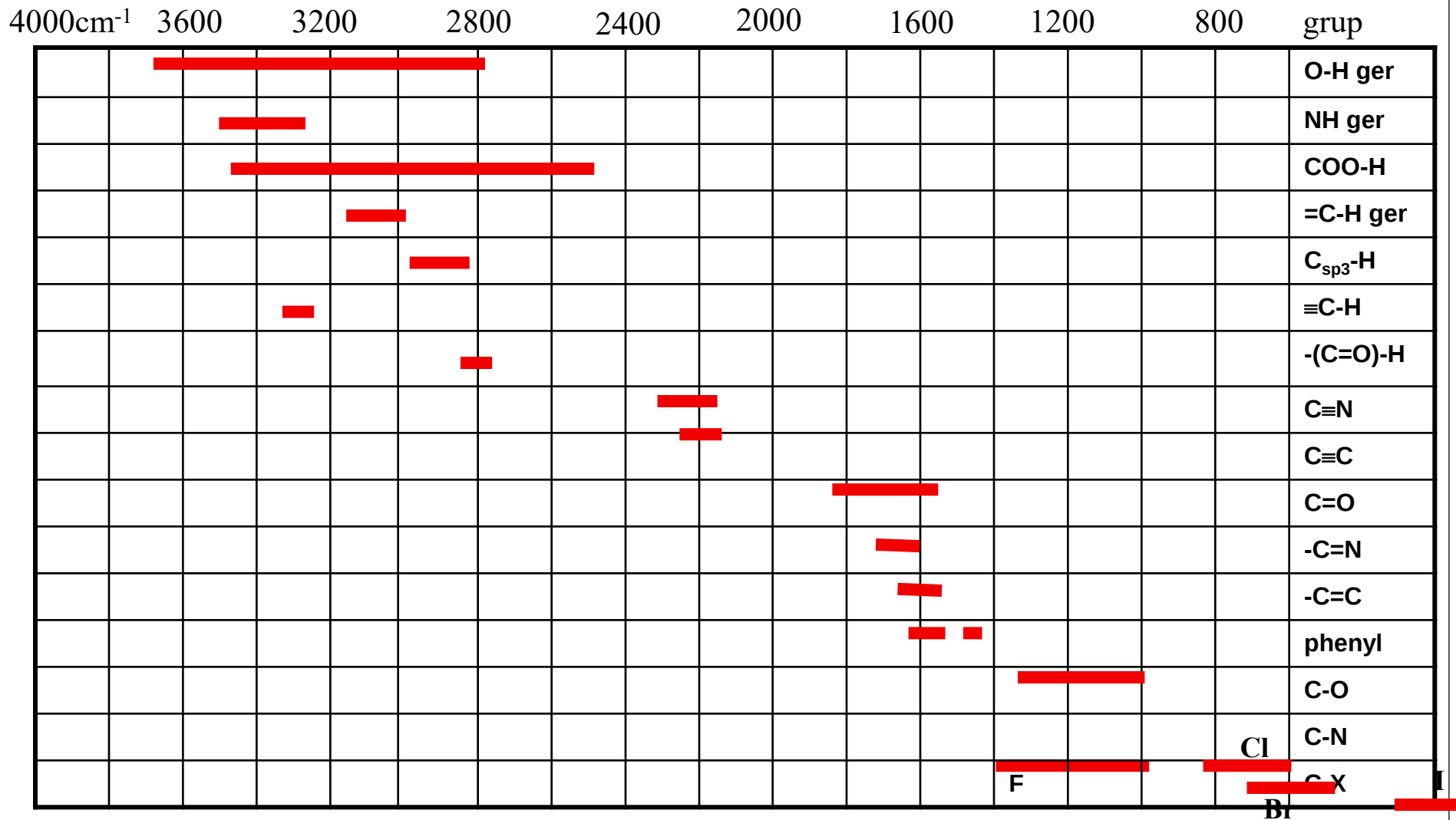
Fonksiyonel grup tablosu



IR korelasyon tablosu



Fonksiyonel grup tablosu



Kantitatif Analiz

İnfrared spektroskopisi daha çok nitel analize uygun olmakla beraber bazen nicel analizde de kullanılır. Bu bölgede de Beer-Lambert eşitliği geçerlidir ve pratik bir yöntem olarak analiz için seçilen pikin zemin çizgisine karşı gelen % geçirgenlik değeri T_z ile pik maksimumuna karşı gelen % geçirgenlik değerinin T_p ' logaritmik farkı alınarak absorbans hesaplanır :

$$A = \log \frac{\%T_z}{\%T_p}$$

Karışımların analizinde ise bileşenlerin birbiri ile örtüşmeyen piklerinden yararlanılır. Nicel analiz için kullanılan ince örnek kaplarının kalınlığı b bilinmiyorsa. bu değer boş kapla belli iki dalga sayısında ν_1 ve ν_2 elde edilen girişim maksimumu veya minimumu sayısından n , aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$b(\text{mm}) = \frac{5n}{\nu_1 - \nu_2}$$

Daha önce anlatılan infrared gaz analizörleri ile atmosferi kirleten çeşitli gazlar ve çeşitli proseslerde atılan gaz artıklar kolayca tayin edilir. Örneğin, CS_2 0,5 ppm, HCN 0,4 ppm piridin 0.2 ppm düzeyinde tayin edilebilmiştir. Bu yöntemle ayrıca CO , CO_2 , NH_3 , SO_2 gibi gazlar da duyarlı olarak tayin edilebilir. Bazı sıvı ve katı örneklerde belli bir fonksiyonel grubun miktarının örneğin toplam keton miktarının bilinmesi istenir. İnfrared spektroskopisi. bu amaç için de çok kullanışlı bir yöntemdir.

Yakın infrared spektroskopisi normal infrared spektroskopisinin aksine daha çok nicel analiz amacıyla kullanılır. Bu yöntemle hidrojen bağı yapabilen C ve N bileşiklerinin nicel analizi mümkündür.