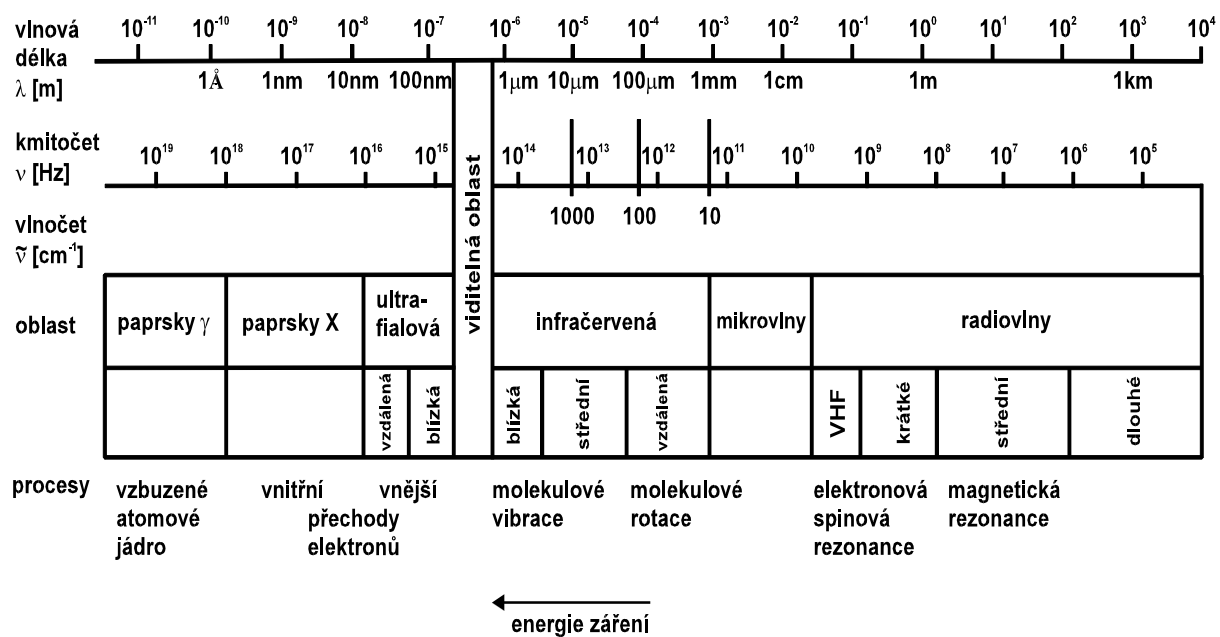


Metody optické spektroskopie

1. Základní pojmy

Optická spektroskopie je odvětví fyziky zabývající se vybuzením, měřením a interpretací energetických spekter vznikajících buď absorpcí nebo emisí zářivé energie látkou v důsledku její interakce s elektromagnetickým zářením nebo její excitací (zahřátím, v plameni, elektrickém oblouku, jiskře a p.).

Pracuje se v poměrně omezené oblasti elektromagnetického záření s rozsahem vlnových délek 10^{-3} až $5 \cdot 10^{-7}$ m. Záření s takovou energií je schopno excitovat do vybuzených stavů jak rotace a vibrace molekul, tak i jejich valenční elektrony.



Obr. 1. Oblasti elektromagnetického spektra

Existuje řada hledisek, podle nichž se metody optické spektroskopie klasifikují. Podle částic tvořících zkoumaný systém rozdělujeme optickou spektroskopii na **atomovou** resp. **molekulovou**. Podle použité experimentální techniky hovoříme o **absorpční**, **emisní** nebo **reflexní** spektroskopii, podle oblasti elektromagnetického záření, v níž se pracuje, optickou spektroskopii dělíme na **ultrafialovou** (VUV, UV), **viditelnou** (VIS) a **infračervenou** (NIR, MIR, FIR). Podle typů sledovaných přechodů rozlišujeme spektroskopii **rotační**, **vibrační** a

elektronovou. V názvech konkrétních metod se výše uvedená kritéria prolínají (infračervená absorpční spektroskopie, atomová emisní spektroskopie a p.).

Optická spektroskopie sleduje závislost intenzity látkou absorbovaného, emitovaného nebo rozptýleného elektromagnetického záření na jeho energii (E) (resp. vlnové délce (λ), frekvenci (ν) nebo vlnočtu ($\dot{\nu}$)). Taková funkční závislost se nazývá **spektrum**.

Vztah mezi výše uvedenými veličinami je dán rovnicí

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\dot{\nu}$$

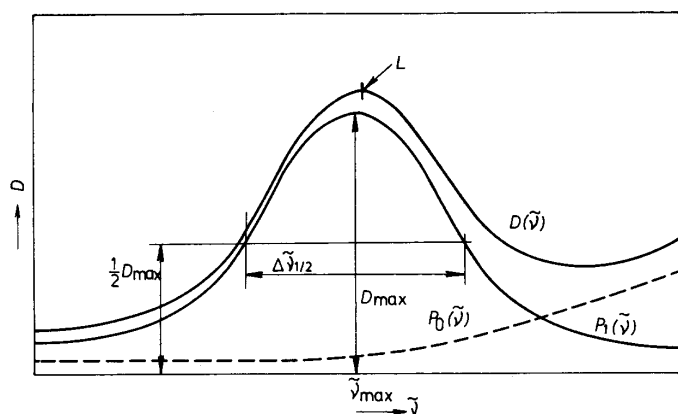
v níž h je Planckova konstanta ($h = 6.626176 \cdot 10^{-34}$ J.s) a c rychlost záření. Vlnočty a vlnová délka na rozdíl od frekvence závisejí na prostředí, v němž jsou měřeny. V prostředí s indexem lomu n je rychlost záření dána vztahem $c(n) = c/n$ a jeho vlnočty $\dot{\nu}(n) = \dot{\nu}/n$. Experimentálně zjištěné hodnoty vlnočtů je proto nutné korigovat, t.j. přepočítat na hodnotu, která by byla naměřena ve vakuu. Korekce jsou relativně velmi malé ($16 - 2.7 \text{ cm}^{-1}$ v ultrafialové a viditelné oblasti a $< 1 \text{ cm}^{-1}$ v infračervené oblasti) a při běžných měřeních zanedbatelné.

Při interakci polychromatického elektromagnetického záření se souborem molekul tvořících vzorek je část **zářivého toku** Φ absorbována, část rozptýlena nebo odrazena a zbytek je propuštěn. Poměr hodnot tzv. **spektrální hustoty zářivého toku** $\Phi_{\dot{\nu}}$ definované vztahem $\Phi_{\dot{\nu}} = d\Phi/d\dot{\nu}$ před ($\Phi_{\dot{\nu}}^0$) a po ($\Phi_{\dot{\nu}}$) průchodu vzorkem se nazývá **transmitance** τ . Analogicky je definována **absorbance** α a **reflektance** ρ . Mezi těmito třemi veličinami platí jednoduchý vztah $\alpha + \rho + \tau = 1$. Pro spektrální hustotu zářivého toku po průchodu záření absorbuje vrstvou o tloušťce l a koncentraci (aktivitě) absorbujících částic a platí **Lambert-Beerův zákon** $\tau_{\dot{\nu}} = \Phi_{\dot{\nu}}/\Phi_{\dot{\nu}}^0 = e^{-\epsilon \cdot l \cdot c}$, v němž konstanta úměrnosti ϵ se nazývá **molární lineární absorpční koeficient**. Záporný dekadický logaritmus transmitance, který je přímo úměrný tloušťce absorbující vrstvy l a koncentraci absorbujících částic se nazývá **absorbance** A .

Z matematického hlediska je spektrální křivka funkce s mnoha extrémy. Maxima křivky jsou obvykle označována jako **spektrální pásy**. Popíšeme-li každý spektrální pás jeho **profilovou funkcí** P , lze spektrum s n pásů vyjádřit jako superpozici n profilových funkcí P_i a funkce **pozadí** P_0 shrnující všechny příspěvky k absorbanci, které nelze připsat jednotlivým explicitně vyjádřeným pásům. Pásy ve spektrech vzorků v kondenzovaných fázích nejlépe aproximuje **Cauchyho (Lorentzova) funkce** $P_{\dot{\nu}} = D_{\max}/[1 + b_c^2(\dot{\nu} - \dot{\nu}_{\max})^2]$ ($b_c = 2/\Delta\dot{\nu}_{1/2}$). Mají-li kolizní procesy na tvar pásů zanedbatelný vliv (např. ve zředěných plynech tvořených nepolárními molekulami) je pro aproximaci tvaru pásu vhodnější **Gaussova funkce** $P_{\dot{\nu}} = D_{\max} \cdot \exp[-b_g(\dot{\nu} - \dot{\nu}_{\max})^2]$ ($b_g = 2\sqrt{\ln 2}/\Delta\dot{\nu}_{1/2}$). Nejuniverzálněji popisuje tvar spektrálních pásů tzv. **lomená racionální funkce** $P_{\dot{\nu}} = D_{\max}/\{1 + \sum [b_i^2(\dot{\nu} - \dot{\nu}_{\max})^2]^i/i!\}$ (sumace se provádí pro $i = 1$ až n , kde n je zvolený stupeň lomené racionální funkce; pro $n = 1$ je funkce identická s Cauchyho a naopak při konstantním $b_i = b_g$ se s rostoucím n rychle blíží

Gaussovu profilu - při $n = 5$ odchylky již nepřesahují 1 %).

Parametry D_{\max} , $\dot{\nu}_{\max}$ a $\Delta\dot{\nu}_{1/2}$ se vyskytují ve všech výše uvedených profilových



funkcích a představují **primární spektroskopické veličiny**. $\dot{\nu}_{\max}$ je hodnota vlnočtu, při níž profilová funkce nabývá své maximální hodnoty D_{\max} . Určuje tedy polohu maxima pásu ve spektru a pro izolovaný pás ji lze ze spektra přímo odečíst. To neplatí pro D_{\max} reprezentující v absorbanční stupnici intenzitu (výšku) pásu, protože k absorpanci v jednotlivých lokálních maximech přispívají i blízko ležící jiné pásy a pozadí. Na tyto příspěvky je proto třeba při určování D_{\max} brát vhodným způsobem ohled. Pološířka pásu (šířka pásu v polovině jeho výšky) je určena diferencí dvou hodnot vlnočtů $\Delta\dot{\nu}_{1/2} = \dot{\nu}_1 - \dot{\nu}_2$, pro něž platí $P(\dot{\nu}_1) = P(\dot{\nu}_2) = D_{\max}/2$.

2. Interakce elektromagnetického záření s molekulami

Energii kvantovaně absorbovanou nebo emitovanou molekulou nebo polyatomickým iontem lze vyjádřit jako součet čtyř složek $E = E_e + E_v + E_r + E_i$, kde E_e je energie elektronových, E_v vibračních a E_r rotačních přechodů. E_i popisuje vzájemnou interakci mezi těmito typy přechodů a v prvním přiblížení ji lze buď zanedbat nebo vhodným způsobem zahrnout do výrazů pro E_v a E_r . Pro poměr velikostí E_e , E_v a E_r platí vztah $E_e : E_v : E_r = 1 : \sqrt{m/M} : m/M$, v němž m je hmotnost elektronu a M řádově odpovídá hmotnosti atomových jader (s růstem hmotnosti atomů v molekule se tedy snižuje energie vibračních a rotačních přechodů, zatímco energie přechodů elektronů zůstává přibližně stejná). Vzhledem k tomu, že velikost M je o 3 až 5 řádů větší než m , je $E_e \gg E_v \gg E_r$. Stejná nerovnost platí i pro energetické difference mezi dvěma sousedními hladinami ($E_e'' - E_e'$) \gg ($E_v'' - E_v'$) \gg ($E_r'' - E_r'$), které mají ve spektroskopii základní význam. Molekuly totiž mohou absorbovat nebo emitovat pouze takové fotony, jejichž energie je těmto diferencím rovna

$$h\nu = E'' - E' = (E_e'' - E_e') + (E_v'' - E_v') + (E_r'' - E_r')$$

Mění-li se při interakci s fotonem pouze jediný z členů na pravé straně předchozí rovnice, vznikají spektra elektronová, vibrační nebo rotační. Současná změna dvou členů dává vznik spektrům elektronově vibračním, elektronově rotačním nebo vibračně rotačním. Změna všech tří členů současně odpovídá vzniku spektra elektronově vibračně rotačního.

Energetické difference mezi sousedními elektronovými hladinami leží většinou v intervalu $1,5 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, mezi sousedními vibračními stavy $2 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ a mezi sousedními rotačními hladinami jsou ještě o jeden až tři řády menší. Záření schopné

excitovat elektronové přechody proto spadá do UV a VIS oblasti, vibrační přechody umožní absorpce infračerveného záření (MIR) a k vybuzení rotačních stavů postačuje záření z FIR a MW oblasti.

Všechny typy molekulových spekter mají pásový (nikoliv čarový) charakter, který je důsledkem interakce záření s celým souborem vzájemně se ovlivňujících molekul vzorku a nikoliv pouze s jedinou, okolím neovlivněnou molekulou. Ve vibračních a rotačních spektrech nepolárních zředěných plynů, v nichž je mezimolekulární interakce na nejnižší úrovni, je šířka pásů určena především Dopplerovým efektem.

V molekulových spektrech makroskopických vzorků se projevuje i obsazení vyšších vibračních a rotačních stavů jako důsledek kolizních procesů. Pro hypotetickou soustavu pouze se dvěma možnými energetickými hladinami platí pro počty molekul v základním (n_0) a excitovaném (n_1) stavu $n_1 = n_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$. Počet molekul v excitovaném stavu se tedy exponenciálně snižuje s klesající teplotou a rostoucí energetickou diferencí (ΔE) hladin (např. při 25° C a $\Delta E=100 \text{ cm}^{-1}$ by bylo excitováno 38 % molekul, při stejné teplotě a $\Delta E=1000 \text{ cm}^{-1}$ již jen 0.8 %).

Charakter molekulových spekter je významně ovlivňován skupenstvím studovaného vzorku i podmínkami (tlak, teplota, způsob zpracování vzorku před měřením), za nichž se jejich měření provádí. K nejmenším mezimolekulárním interakcím dochází ve zředěných plynech tvořených nepolárními molekulami. Při měření takových vzorků můžeme podle energie použitého záření získat čistě rotační, rotačně vibrační nebo elektronově vibračně rotační spektra "volných molekul", protože předpoklad, že molekuly nejsou vystaveny působení žádných vnějších sil je u nich poměrně dobře splněn. Vzrůst tlaku v systému nebo vyšší polarita molekul vzorku již jejich nezávislost významně omezuje a mohou se projevit důsledky snížení symetrie nebo asociace molekul. Při tlacích blízcích se kritickému se již podmínky existence molekul v plynné fázi příliš neliší od poměrů v kapalinách, což se projeví podobným charakterem spekter.

V kapalně fázi je střední volná dráha molekul podstatně kratší než plynech a mezimolekulární interakce jsou proto výraznější. Kvantovaná rotace je potlačena a to tím více, čím nižší je teplota, při níž se spektrum měří. Ve vibračním spektru se zbytková rotace může projevit širokými nerozlišenými rameny po obou stranách pásu vibračního přechodu. Pokud ve spektru takové "satelity" nepozorujeme, lze ho považovat za čistě vibrační.

U pevných vzorků jsou projevy molekulové rotace zcela potlačeny. V krystalech velmi často dochází ke změně (snížení) symetrie molekul oproti plynné fázi. Změny jsou

závislé na stavbě krystalu a různé krystalové formy téže látky mohou mít někdy nápadně odlišná spektra, jindy jsou rozdíly jen nevýrazné. Ve vibračních spektrech krystalů je možno se v oblasti nízkých vlnočtů ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) setkat s projevy pohybů, které v plynné ani kapalně fázi nemají obdobu. Může jít o tzv. translační (periodický pohyb částic tvořících krystalovou mříž kolem rovnovážné polohy) nebo akustické (šíření deformací krystalem) kmity. Souborně se obvykle nazývají **vnějšími vibracemi**.

3. Absorpce infračerveného záření

Při absorpci elektromagnetického záření molekulou dochází k interakci elektrické složky světelné vlny s elektrickým polem molekuly charakterizovaným elektrickým dipólovým momentem. Má-li k absorpci skutečně dojít, musí existovat dva kvantové stavy molekuly s energetickou diferencí rovnou energii dopadajícího záření a v průběhu absorpce se musí měnit dipólový moment molekuly, t.j. tzv. **tranzitní** integrál $\int \psi^* \cdot P(Q_i) \cdot \psi \cdot dQ_i$ (ψ je vlnová funkce nižšího, ψ^* vyššího stavu a Q_i je integrační proměnná) musí mít nenulovou hodnotu alespoň pro jednu ze tří složek dipólového momentu.

Intenzita (mohutnost) absorpce podmíněné vibračními přechody je úměrná velikosti periodické změny dipólového momentu při vibraci. Např. pro biatomickou molekulu je okamžitá hodnota elektrického dipólového momentu μ dána vztahem $\mu = \mu_0 + (d\mu/dr) \cdot \Delta r$ (μ_0 je permanentní dipólový moment molekuly v rovnovážné konfiguraci, Δr je změna vazebné vzdálenosti v dané fázi vibrace oproti rovnovážnému stavu a derivace $d\mu/dr$ popisující změnu dipólového momentu při infinitesimální změně mezijaderné vzdálenosti se nazývá **efektivní náboj**). Intenzita absorpce je přímo úměrná čtverci efektivního náboje.

Existence permanentního dipólového momentu tedy není nutnou podmínkou absorpce infračerveného záření. Plně postačuje, když v průběhu vibračního pohybu se tato veličina mění. Pro vznik čistě rotačního spektra je však existence permanentního dipólového momentu nezbytná, protože při rotačním pohybu molekuly jako celku se tato veličina nemůže měnit.

Směr vektoru elektrického dipólového momentu musí být souhlasný se směrem tranzitního momentu popsaného integrálem $\int \psi^* \cdot P(Q_i) \cdot \psi \cdot dQ_i$. Podmínka je významná pouze při použití polarizovaného záření k měření absorpčního spektra. Preferovaná absorpce daným způsobem polarizovaného záření se projeví pouze za předpokladu, že se liší velikosti změn jednotlivých složek vektoru dipólového momentu a molekuly jsou ve vzorku pravidelně uspořádány a fixovány. Měření tohoto typu lze provádět na orientovaných monokrystalech

nebo vlákních polymerů vystavených mechanickému pnutí. Nelze je aplikovat při studiu vzorků představujících soubor zcela náhodně orientovaných molekul, jako jsou plyny, kapaliny, roztoky a amorfni nebo mikrokystalické pevné látky.

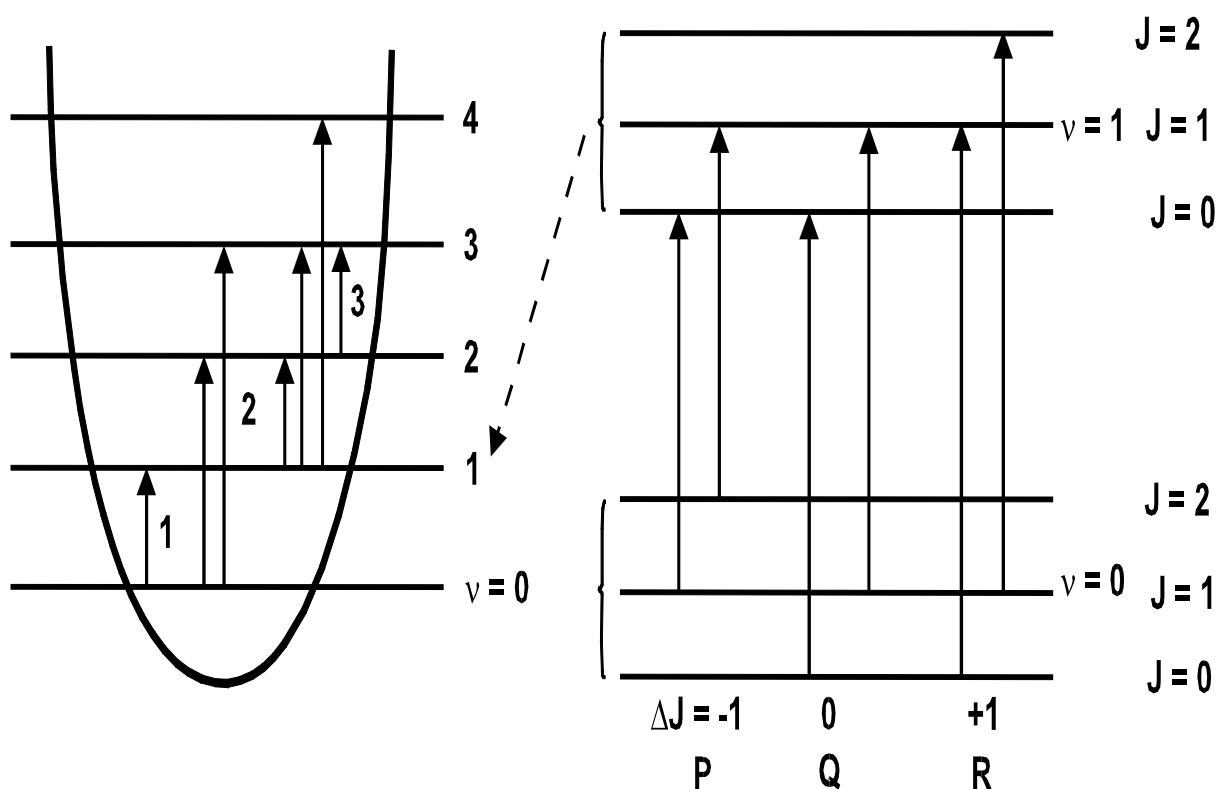
4. Základní charakteristika vibračních pohybů

N-atomovou molekulu lze z hlediska klasické mechaniky považovat za soustavu N hmotných bodů vzájemně spojených nehmotnými pružnými spojnici - vazbami. Předpokládáme-li, že síly působící na hmotné body jsou přímo úměrné jejich výchylkám z rovnovážné polohy, jedná se o soustavu harmonických oscilátorů mající 3N stupňů volnosti. Řešením příslušné soustavy 3N pohybových rovnic lze dospět k 3N řešením - tzv. vlastním (fundamentálním) frekvencím ω_i . Z nich je pro obecné molekuly 6 a pro lineární 5 nulových. Tři z nich odpovídají translačnímu a zbývající tři (resp. dvě pro lineární molekuly, protože k jednoznačnému popisu rotace jednorozměrného konečného útvaru postačují dvě souřadnice) přísluší rotačnímu pohybu molekuly jako celku. Pro nenulová řešení je charakteristické, že při nich všechny atomy systému procházejí jak rovnovážnými polohami, tak i body krajních výchylek současně, t.j. vibrují **ve fázi**. Jsou vzájemně **ortogonální** (nezávislé) a nazývají se **normálními vibracemi** molekuly. Vibrační pohyb molekuly lze v kterémkoliv okamžiku vyjádřit jako vhodnou lineární kombinaci normálních vibrací. Atomy při normálních vibracích sice vibrují ve fázi, ale s rozdílnými amplitudami. Jsou-li velké amplitudy při dané vibraci lokalizovány pouze na jedinou vazbu resp. skupinu atomů v molekule, nazýváme takovou vibraci **charakteristickou**.

Nejdůležitější typy vibračních přechodů v polyatomických molekulách budeme demonstrovat na nelineární triatomické molekule XY_2 , která má tři ($3 \cdot 3 - 6 = 3$) vibrační stupně volnosti. Libovolný vibrační stav takové molekuly je charakterizován vektorem tří vibračních kvantových čísel v_i . Přechody $(0,0,0) \rightarrow (1,0,0)$, $(0,0,0) \rightarrow (0,1,0)$ a $(0,0,0) \rightarrow (0,0,1)$ odpovídají třem normálním vibracím molekuly v_1 , v_2 a v_3 . Pro harmonické oscilátory sice zakázané, ale pro anharmonické systémy, kterými reálné molekuly ve skutečnosti jsou, povolené jsou i tzv. vyšší harmonické přechody ("overtony"), např. Xv_1 odpovídá přechodu $(0,0,0) \rightarrow (X,0,0)$. Možné jsou i tzv. "horké" přechody typu $(1,0,0) \rightarrow (2,0,0)$ nebo $(0,1,0) \rightarrow (0,3,0)$ vycházející z již excitovaného stavu systému. Při tzv. kombinačních přechodech je energie fotonu využito k současné excitaci dvou nebo více vibračních stavů. Nejjednoduššími

přechody tohoto typu jsou binární součtové nebo rozdílové kombinace, např. $v_1 + v_2 \sim (0,0,0) \rightarrow (1,1,0)$, $v_1 - v_2 \sim (0,1,0) \rightarrow (1,0,0)$. Lze se ovšem setkat i se složitějšími kombinacemi, např. ternárními $v_1 + v_2 + v_3 \sim (0,0,0) \rightarrow (1,1,1)$ nebo $2v_1 - v_2 + v_3 \sim (0,1,0) \rightarrow (2,0,1)$.

Podle formy se normální vibrace dělí na **valenční** a **deformační**. Vibrace probíhající ve směrech chemických vazeb spojené se změnou jejich délky nazýváme valenční a obvykle je značíme symbolem v . N-atomová necyklická molekula může vykonávat N-1 takových



Obr.2. Vibrační (vlevo) a rotační (vpravo) přechody 1-normální, 2-vyšší harmonické, 3-"horké" přechody v -vibrační kvantové číslo, J -rotační kvantové číslo, P,Q,R-větve rotačně vibračního pásu

vibrací. Zůstávají-li vazebné vzdálenosti při vibraci bez podstatnějších změn a mění se především vazebné úhly, hovoříme o deformačních vibracích. Jejich celkový počet pro N-atomovou necyklickou a nelineární molekulu je $2N - 5$. Nejběžnější z tohoto typu vibrací je nůžková deformační vibrace obvykle označovaná symbolem δ . U složitějších polyatomických molekul zavádíme pro snazší srozumitelnost popisu další typy deformačních pohybů (rovinné ρ a nerovinné ω kývání, zkrut τ , torze τ a u planárních molekul nerovinná deformace γ).

Valenční i deformační vibrace, které se chovají symetricky při některé význačné operaci symetrie se nazývají **symetrické** a označují se indexem s . Pokud taková symetrie chybí, nazývají se **antisymetrickými** a značí se indexem as . Zůstává-li symetrie rovnovážného stavu molekuly zachována během celého vibračního děje, nazýváme takovou vibraci **plněsymetrickou**. U molekul s vyšší symetrií (nejméně jedna trojčetná osa symetrie) se mohou vyskytnout dvě nebo tři různé vibrace probíhající se zcela identickou frekvencí, takže se ve spektru projeví jediným pásem. Takové vibrace se nazývají **degenerované** a označují se indexem e . Ve složitějších molekulách obsahujících několik symetricky ekvivalentních atomových skupin je třeba rozlišovat vibrace ve fázi a v protifázi (např. v molekule obsahující dvě symetricky ekvivalentní skupiny XY_2 je k popisu valenčních vibrací vazeb XY třeba zavést čtyři symboly $\sim \nu_{s/s}, \nu_{s/as}, \nu_{as/s}$ a $\nu_{as/as}$). U cyklických molekul je výše uvedená notace použitelná jen omezeně. Jednotlivé vibrace se proto většinou jen očíslovají a znázorňují se graficky.

Využitím teorie symetrie a teorie grup lze určit, které vibrace studované molekuly se projeví v infračerveném absorpčním spektru a které nikoliv. Posouzení symetrických vlastností funkcí obsažených v tranzitním integrálu umožňuje zjistit, zda pro konkrétní vibraci bude tento integrál mít nulovou nebo od nuly různou hodnotu bez toho, že by ho bylo nutno numericky vyčíslit. Pravděpodobnost přechodu se totiž nemůže měnit vlivem operací symetrie a má-li být tranzitní integrál nenulový, musí být jeho integrand plně symetrický, t.j. být sudou funkcí souřadnice Q_i . Vlnová funkce základního vibračního stavu je vždy plně symetrická, vlnová funkce jedenkrát excitovaného stavu má vždy symetrii příslušné souřadnice Q_i (t.j. symetrii dané normální vibrace), vlnová funkce dvakrát excitovaného stavu (první harmonická) je opět plně symetrická atd. Symetrii jednotlivých složek vektoru dipólového momentu lze zjistit z tabulek charakterů neredukovatelných reprezentací bodových grup symetrie. Využitím tzv. direktních součinů neredukovatelných reprezentací pak lze formulovat výběrové pravidlo určující aktivitu normálních vibrací v infračerveném absorpčním spektru: **v infračerveném spektru se mohou absorpcí projevit pouze normální vibrace náležející do stejného typu symetrie jako některá ze složek změny vektoru dipólového momentu**. Analogickým způsobem lze určit i výběrová pravidla pro vyšší harmonické a kombinační vibrace.

5. Aplikační možnosti infračervené spektroskopie v MIR oblasti

Spektrometry pro infračervenou absorpční spektroskopii patří již od poloviny 20. století ke standardnímu vybavení chemických pracovišť. Příčinou jsou rozsáhlé možnosti využití této metody v kvalitativní i kvantitativní analýze, charakterizaci nově připravených sloučenin a především při studiu struktury molekul.

Infračervená absorpční spektra díky své členitosti nesou velké množství druhově specifické informace a mohou být proto velmi dobře využita k identifikaci látek. Neshoda spekter dvou vzorků svědčí bez výjimky o rozdílnosti sloučenin. Při shodě je žádoucí výrok o identitě podpořit srovnáním některých dalších charakterizačních znaků (bod tání, bod varu, index lomu ap.), aby se vyloučila možnost (málo pravděpodobná) náhodné shody spekter. V současné době jsou k dispozici rozsáhlé sbírky spekter samozřejmě nejen v grafické, ale i v úsporné numerické formě. Pro vlastní identifikaci jsou k dispozici stále dokonalejší programy umožňující rychlou a jednoduchou práci i s rozsáhlými soubory spekter.

Velmi často se MIR spektra využívají k posouzení čistoty sloučenin. Spektrum znečištěného vzorku je vždy složitější, než spektrum čisté látky. Vzhledem k principu svého vzniku se infračervená spektra nejlépe hodí k identifikaci polárních nečistot v málo polárních látkách. V opačné situaci může i několik procent nepolární nečistoty v polární sloučenině uniknout pozornosti. Znečištění vzorku se nemusí bezpodmínečně projevit výskytem individuálních absorpčních pásů, ale pouze tím, že ve spektru vzorku nejsou tak hluboká minima jako ve spektru zcela čisté látky. Takový případ nejčastěji nastává při větším počtu příměsí, jejichž spektra se příliš neliší ani navzájem ani od spektra hlavní komponenty (znečištění látky jejich nejbližšími homology).

Velký význam má MIR spektroskopie při studiu izotopické čistoty sloučenin. Lze např. sledovat postup izotopické výměny při deuteraci sloučenin případně rozložení izotopů v rovnovážné soustavě mezi jednotlivé specie (např. při deuteraci amoniaku zastoupení NH_3 , NH_2D , NHD_2 a ND_3) nebo identifikovat přítomnost rotamerů u sloučenin s brzděnou vnitřní rotací.

V poslední době FTIR spektrometry, umožňující podstatně rychlejší sejmutí spektra než disperzní přístroje, dovolily široce využít MIR spektra i v oblasti reakční kinetiky a to i u poměrně rychlých reakcí. V mnoha případech je možná identifikace nestálých, rychle se dále přeměňujících intermediárních produktů.

V oblasti kvantitativní analýzy bohatá členitost MIR spekter dovoluje často i ve

složitých směsích nalézt pro jednotlivé komponenty tzv. analytické pásy (t.j. pásy charakteristické pro jedinou komponentu směsi a minimálně ovlivněné přítomností ostatních složek). Vlastní analýza je pak založena na platnosti Lambert-Beerova zákona a předpokladu, že spektrum směsi je prostou lineární kombinací spekter jejích složek.

Nejdůležitější aplikací MIR spektroskopie pro výzkumné účely představuje strukturní diagnostika a studium struktury molekul. Strukturní diagnostikou rozumíme postup, který z informací získaných ze spektra dovoluje identifikovat přítomnost určitého typu vazby ($C\equiv C$, $N=N$ ap.) nebo určité atomové skupiny ($-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ ap.). Mezi strukturní diagnostikou a určením struktury a symetrických vlastností molekul není kvalitativní rozdíl. V druhém případě jde ovšem o podstatně náročnější úkol, k jehož vyřešení je třeba shromáždit co nejširší experimentální materiál. Měří se proto nejen MIR, ale i Ramanova spektra (včetně polarizačních měření) látky v různých skupenských stavech, studuje se vliv tlaku, teploty příp. rozpouštědel na charakter spekter. Často je třeba získávat doplňující informace i řadou jiných fyzikálně chemických metod, aby konečný výrok o struktuře byl co nejblíže fyzikální realitě.