

# FTIR spektroskopie plynů

## DM1, EM1

Zdeněk Navrátil

Ústav fyziky a technologií plazmatu PřF MU, Brno

listopad 2023

# Obsah

- 1 IR spektra molekul
  - Rotace dvouatomových molekul
  - Rotace víceatomových molekul
  - Vibrace dvouatomových molekul
  - Vibrace vícetomových molekul
- 2 Instrumentace
- 3 Absorpční spektroskopie
- 4 Příklady

















# Osnova

- 1 IR spektra molekul
  - Rotace dvouatomových molekul
  - Rotace víceatomových molekul
  - Vibrace dvouatomových molekul
  - Vibrace víceatomových molekul
- 2 Instrumentace
- 3 Absorpční spektroskopie
- 4 Příklady

# Rotace víceatomových molekul

tenzor momentu setrvačnosti

$$E_r = \frac{1}{2} \omega_i I_{ij} \omega_j$$

$$E_r = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

$$E_r = \frac{4\pi^2 c}{h} [A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2]$$

a,b,c – hlavní osy rotující s molekulou

podle symetrie rozeznáváme

spherical top  $A = B = C$

prolate symmetric top  $A > B = C$

oblate symmetric top  $A = B > C$

asymmetric top  $A > B > C$

linear rotor

# Spherical top

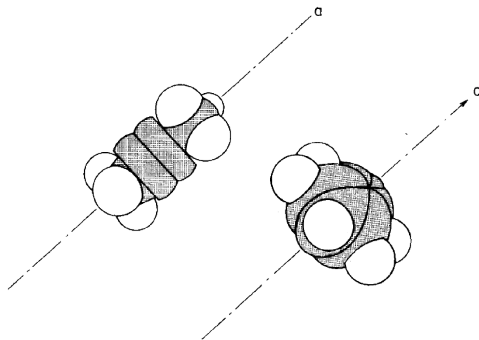
$$I_a = I_b = I_c = I$$

$$E_r = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I}$$

$$F(J) = BJ(J+1)$$

- jediné rotační číslo  $J$
- stejná výběrová pravidla:  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta M = 0, \pm 1$
- Př: CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>

# Symmetric top



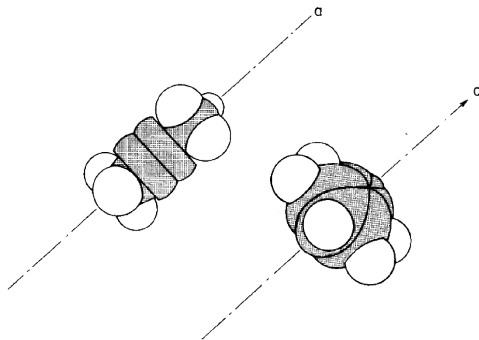
- prolate symmetric top

$$I_a < I_b = I_c, \quad A > B = C$$

$$E_r = \frac{4\pi^2 c}{h} [A J_a^2 + B(J_b^2 + J_c^2)] = \frac{4\pi^2 c}{h} [(A - B) J_a^2 + B J^2]$$

$$F(J) = BJ(J+1) + (A - B)K^2$$

# Symmetric top

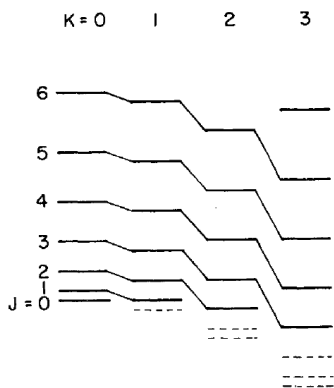


- oblate symmetric top

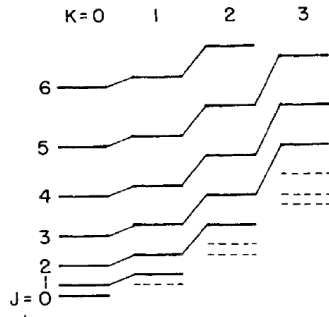
$$I_a = I_b < I_c, \quad A = B > C$$

$$F(J) = BJ(J+1) + (C - B)K^2$$

# Rotační stavy symetrického rotátoru



OBLATE



PROLATE

dvě rotační kvantová čísla  $J, K$

výběrová pravidla:  $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$

# Lineární molekuly

- nemá moment hybnosti vůči mezijaderné ose molekuly

$$BJ(J+1) + (A-B)K^2, \text{ ale } K = 0$$

$$F(J) = BJ(J+1)$$

jedno rotační kvantové číslo  $J$

- výběrová pravidla:  $\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1$
- Př.  $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2$
- moment mohou mít i elektrony ve stavech  $\Lambda \neq 0$



# Osnova

- 1 IR spektra molekul
  - Rotace dvouatomových molekul
  - Rotace víceatomových molekul
  - Vibrace dvouatomových molekul
  - Vibrace víceatomových molekul
- 2 Instrumentace
- 3 Absorpční spektroskopie
- 4 Příklady

# Rotující oscilátor

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + \varepsilon_e(R) - E\right]\chi_N(\vec{R}) = 0$$

$$\Delta_R = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \Lambda^2$$

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}_i; R) \cdot \chi_N(\vec{R})$$

$$\chi_N(\vec{R}) = \psi_v(R) \cdot \psi_r(\phi, \theta) = \frac{S(R)}{R} \cdot \psi_r(\phi, \theta)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \underbrace{\left[ E - \left( \varepsilon(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right) \right]}_{V_{\text{ef}}(R; J)} S(R) = 0$$

# Harmonická a anharmonické aproximace

$$V(R) = V(R_e) + \left. \frac{dV}{dR} \right|_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3V}{dR^3} \right|_{R_e} (R - R_e)^3 + \dots$$

- harmonická aproximace

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2, \quad x = R - R_e$$

- anharmonický Morseův potenciál

$$V(x) = D[1 - e^{-\beta x}]^2$$

- empirické formule: Rydberg, Hulburt–Hirschfelder, Murrell and Sorbie, Thakkar, Hua, Aguado and Paniagua, ...

# Molekula jako klasický harmonický lineární oscilátor

- pružná vazba nenulové rovnovážné délky  $R_e$
- síla pružnosti ( $k$  tuhost vazby,  $x = R - R_e$  výchylka z r. p.)

$$F_x = -kx, \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

- celkem

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{\mu}x = 0$$

- řešením je časová závislost výchylky  $x(t)$

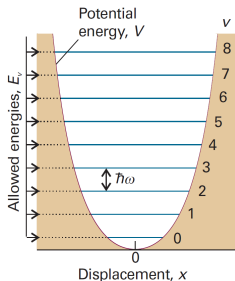
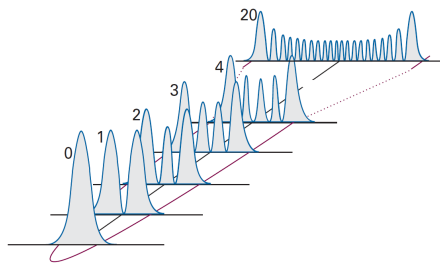
$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi),$$

- redukovaná hmotnost soustavy

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

- $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  úhlová frekvence

# Molekula jako kvantový lineární oscilátor



harmonický případ

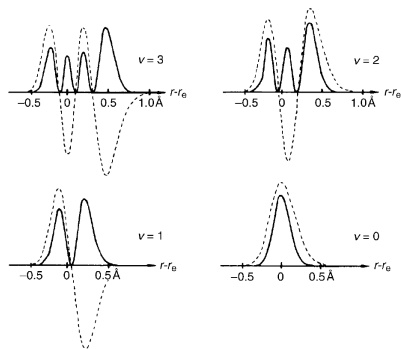
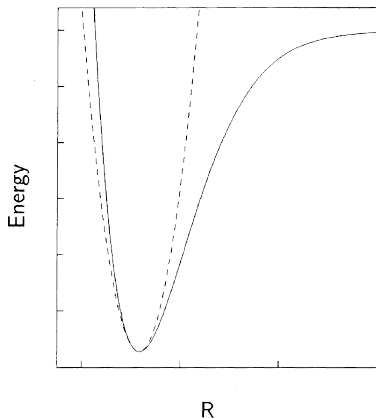
$$E(v) = \hbar\omega(v + 1/2), \quad G(v) = \omega_e(v + 1/2)$$

$$\tilde{\nu} = G(v') - G(v'') = \omega_e$$

anharmonický případ

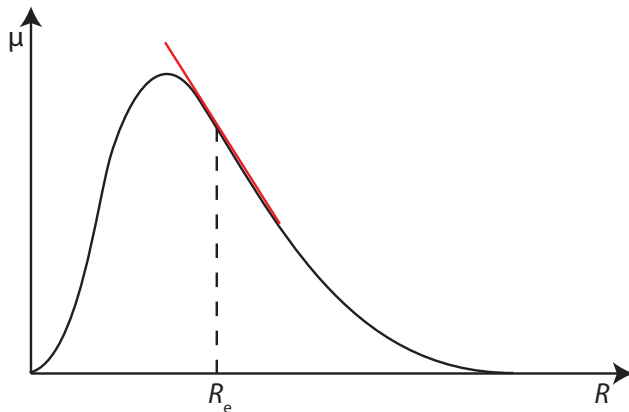
$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 \dots$$

# Mechanická anharmonicitá



- mechanická anharmonicitá = síla není lineární funkcí  $x$

## Elektrická anharmonicitá



- dipólový moment molekuly není lineární funkcí  $x = R - R_e$

$$\mu(R) = \mu_0 + \left. \frac{d\mu}{dR} \right|_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\mu}{dR^2} \right|_{R_e} (R - R_e)^2$$

# Výběrová pravidla pro vibrační přechody

- pravděpodobnost absorpce/emise fotonu závisí na

$$|R_{if}|^2 = |\langle v' | \mu(R) | v'' \rangle|^2$$

- moment přechodu

$$\langle v' | \mu(R) | v'' \rangle = \mu_0 \overbrace{\langle v' | v'' \rangle}^0 + \left. \frac{d\mu}{dR} \right|_{R_e} \langle v' | x | v'' \rangle + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\mu}{dR^2} \right|_{R_e} \langle v' | x^2 | v'' \rangle + \dots$$

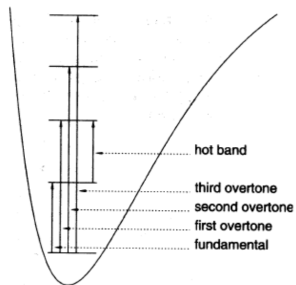
- dipólový moment musí být funkcí  $R$

$$\left. \frac{d\mu}{dR} \right|_{R_e} \neq 0$$

- homonukleární molekuly nejsou opticky aktivní ve vibraci



# Fundamentální a vyšší harmonické vibrační absorpce



- fundamentální – ze základního stavu,  $\Delta v = 1$
- vyšší harmonické – ze základního stavu,  $\Delta v = 2, 3, 4$
- „hot bands“ – při vibrační excitaci

$$\Delta v = \pm n \text{ pro } \frac{d^n \vec{\mu}}{dx^n} \neq 0$$

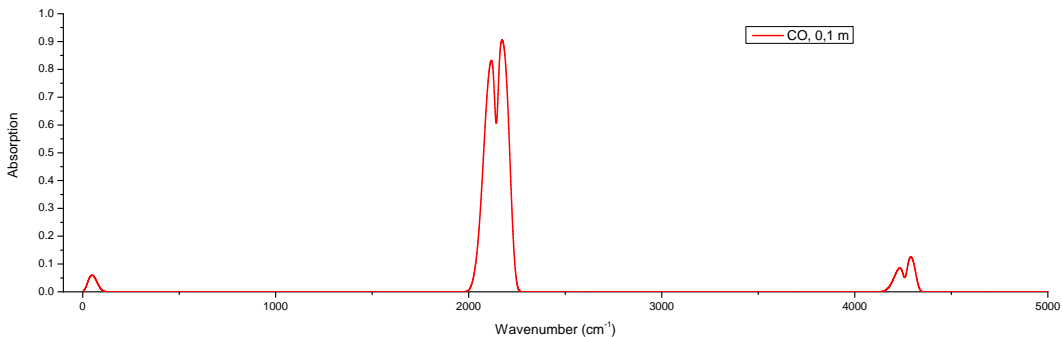
# Fundamentální absorpce dvouatomových molekul

| molekula                        | $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\lambda$ (μm) |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| <sup>12</sup> C <sup>1</sup> H  | 2732,46                           | 3,7            |
| <sup>12</sup> C <sup>2</sup> D  | 2031,66                           | 4,9            |
| <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O | 2143,23                           | 4,7            |
| <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N | 2042,42                           | 4,9            |
| <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H  | 3568,00                           | 2,8            |
| <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O | 1875,89                           | 5,3            |
| <sup>14</sup> N <sup>14</sup> N | 2329,92                           | 4,3            |

×

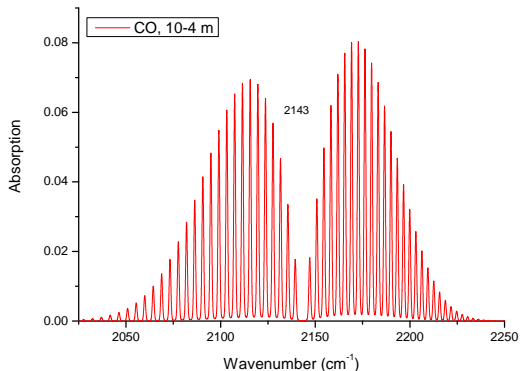
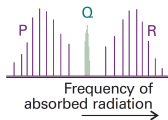
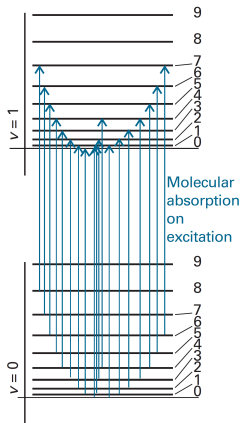
homonukleární molekuly IR záření neabsorbují (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ...)

# Vyšší harmonické přechody (overtones)



zapotřebí delší absorpční dráhy ( $\sim 1$  m)

# Vibračně-rotační spektra



$$\text{větev P: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$\text{větev R: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$\text{větev Q: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')J(J+1) \quad \text{pro stavy s } \Lambda \neq 0$$

$$\text{P: } \Delta J = -1, \quad \text{Q: } \Delta J = 0, \quad \text{R: } \Delta J = +1$$



# Osnova

- 1 IR spektra molekul
  - Rotace dvouatomových molekul
  - Rotace víceatomových molekul
  - Vibrace dvouatomových molekul
  - Vibrace vícetomových molekul
- 2 Instrumentace
- 3 Absorpční spektroskopie
- 4 Příklady

# Stupně volnosti a pohyb molekuly

|                                      |                       |
|--------------------------------------|-----------------------|
| stupňů volnosti molekuly s $N$ atomy | $3N$                  |
| na translaci                         | 3                     |
| na rotaci                            | 3 (2)                 |
| zbývá na vibraci                     | $3N - 6$ ( $3N - 5$ ) |

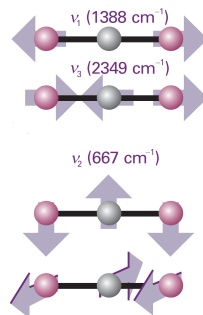
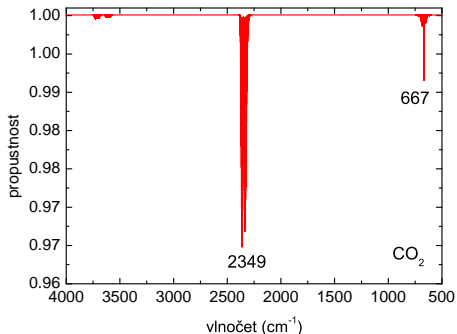
velké rozdíly ve frekvencích vazeb → charakteristické vibrace vazeb  
skeletární vibrace

# Normální vibrační módy víceatomových molekul

- valenční (stretching) – změna vzdálenosti jader
  - symetrická
  - asymetrická
- deformační (bending) – změna úhlů mezi spojnícemi jader
  - nůžkové (scissoring)
  - kroutivé (twisting)
  - kývavé (wagging)
  - kolébavé (rocking)

<https://youtu.be/1PQqDfJKXvA>



Př. CO<sub>2</sub>

kombinační a vyšší harmonické frekvence

$$2,7 \mu\text{m} (3737 \text{ cm}^{-1}) - \nu_1 + \nu_3$$

$$2,0 \mu\text{m} - \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$$

$$1,5 \mu\text{m} - 2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$$

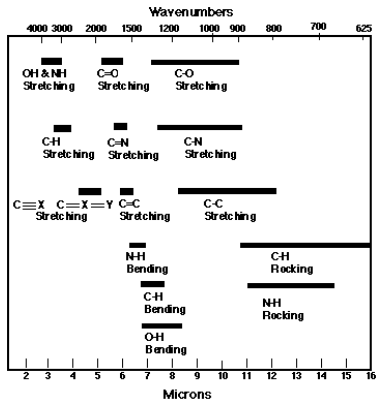
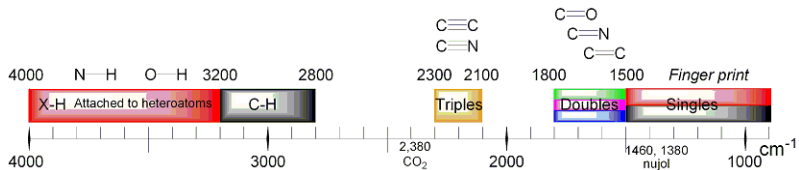
$$782,8 \text{ nm} (12774 \text{ cm}^{-1}) - \nu_1 + 5\nu_3$$

$$789,1 \text{ nm} (12672 \text{ cm}^{-1})$$

$$869,9 \text{ nm} (11496 \text{ cm}^{-1})$$

('Venus bands')

# Absorpce vazeb



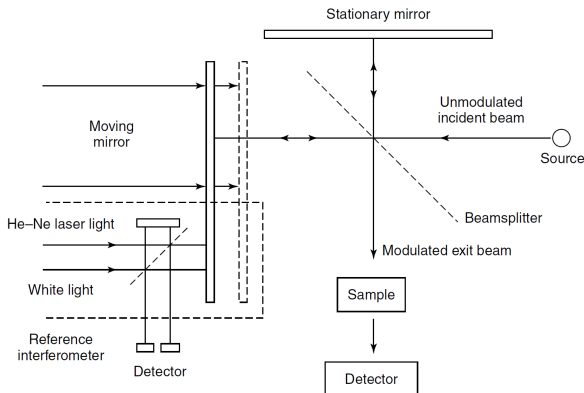
# Specifika instrumentace v IR oblasti

- IR oblast je rozsáhlá ( $100\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ )
- propustnost materiálů (křemenné sklo propouští do  $2,7\ \mu\text{m}$ )
- v monochromátoru dochází k absorpci (vodní pára,  $\text{CO}_2$ , ...)
- křemíkové detektory jsou citlivé do  $1100\ \text{nm}$  ( $9000\ \text{cm}^{-1}$ )
- většina aplikací měří absorpční spektra

# Instrumentace

- dvoupraskové mřížkové/hranolové spektrometry (spíše historie)
- spektrometry s Fourierovou transformací (dvoupraskový MI)

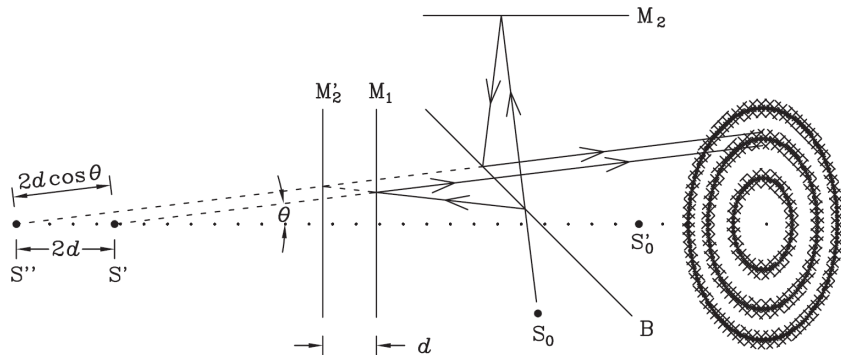
# Instrumentace – Michelsonův interferometr



## Výhody

- současné měření vlnových délek, rychlost
- přesné měření vlnové délky He-Ne laserem ('Connes advantage') – odečítání po  $\lambda/2$
- vysoká průchodnost ('Jacquinot's/throughput advantage') – obecně pro interferometry

## Instrumentace – Michelsonův interferometr



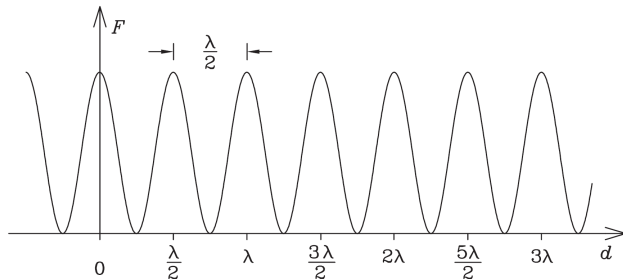
ideální dělič svazku: dva svazky o stejné intenzitě  $E(\tilde{\nu}) = \frac{dI}{d\tilde{\nu}}$

$$F(\tilde{\nu}, x) = 2E(\tilde{\nu})[1 + \cos kx] = 2E(\tilde{\nu})[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)]$$

- dráhový rozdíl  $x = 2d \cos \theta$
- pro  $kx = 0$  dostaneme  $F = 4E$ , kde se vezme?

# Instrumentace – Michelsonův interferometr

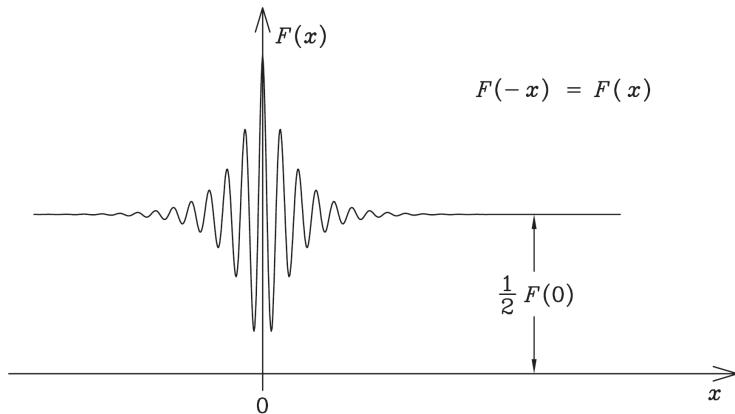
pro monochromatický zdroj



pro bílé světlo

$$F(x) = \int_0^{\infty} F(\tilde{\nu}, x) d\tilde{\nu} = \int_0^{\infty} 2E(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)] d\tilde{\nu}$$

# Instrumentace – Michelsonův interferometr



interferogram – po odečtení stejnosměrné složky

$$I(x) = 2 \int_0^{\infty} E(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}$$



# Fourierova transformace

Zavedeme-li

$$E(-\tilde{\nu}) = E(\tilde{\nu})$$

$$I(x) = 2 \int_0^{\infty} E(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} = \int_{-\infty}^{\infty} E(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}$$

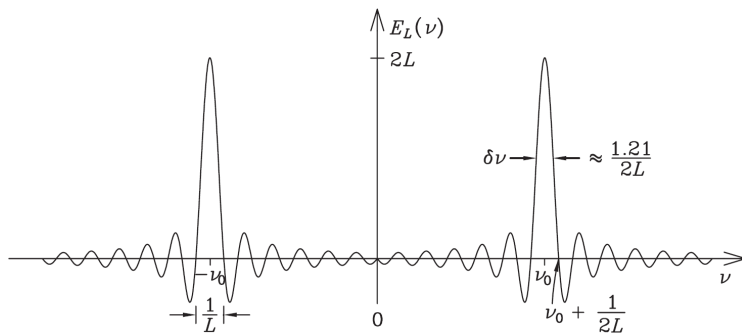
po úpravě

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\tilde{\nu}) e^{i2\pi\tilde{\nu}x} d\tilde{\nu}$$

FT pár  $x, \tilde{\nu} \rightarrow I(x) = \mathcal{F}[E(\tilde{\nu})], \quad E(\tilde{\nu}) = \mathcal{F}^{-1}[I(x)]$

$$E(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{-i2\pi\tilde{\nu}x} dx$$

# Rozlišení vlivem délky skenu



skenujeme zrcadlem tak, že dráhový rozdíl  $x = -L \dots L$

$$E_L(\tilde{\nu}) = f_L(\tilde{\nu}) * E(\tilde{\nu})$$

$$f_L(\tilde{\nu}) = 2L \text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L)$$

teoretické rozlišení vlivem délky skenu

$$FWHM = 1,207/2L$$

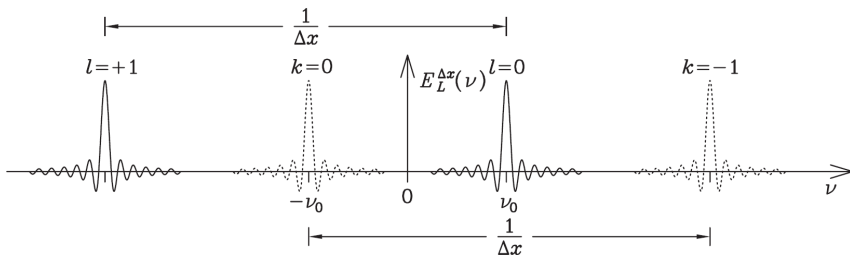
oscilace funkce sinc – apodizace

# Vliv diskretizace

skenujeme s krokem  $\Delta x$ :

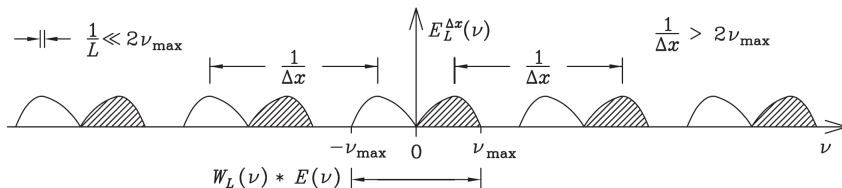
$$[x_j, I_j], \quad x_j = j\Delta x, j = -N \dots N-1; \quad I_j = I(x_j)$$

$$E(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)e^{-i2\pi\tilde{\nu}x} dx \quad \rightarrow \quad E(\tilde{\nu}) = \Delta x \cdot \sum_{j=-N}^{N-1} I_j e^{-i2\pi\tilde{\nu}j\Delta x},$$



periodicita obou "větvi" s frekvencí  $1/\Delta x$

# Volný spektrální rozsah



překrývání pásů nenastává, pokud

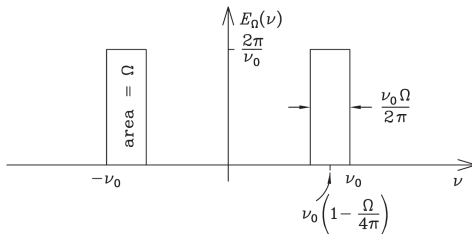
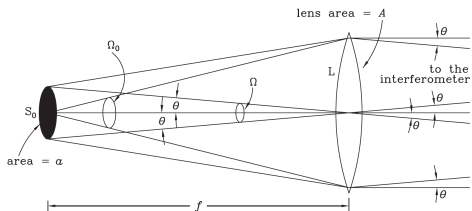
$$1/\Delta x \geq 2\tilde{\nu}_{\max}$$

Př. záznam intenzity v každém minimu interference He-Ne laseru:

$$\Delta x = \lambda = 633 \text{ nm} \rightarrow 1/\Delta x = 15800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{\max} = 7900 \text{ cm}^{-1}$$

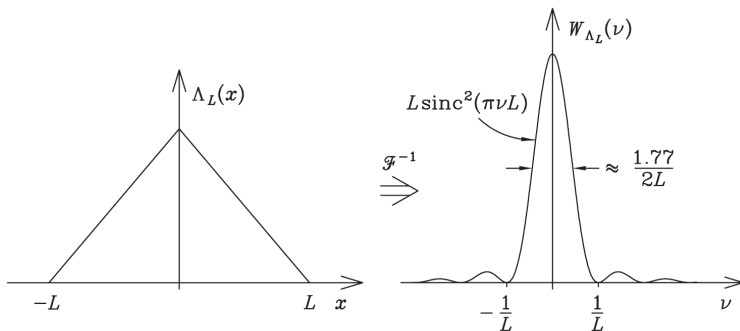
# Vliv apertury



posun vlnové délky  $\frac{\Omega \tilde{\nu}_0}{4\pi}$   
 rozšíření (FWHM)  $\frac{\Omega \tilde{\nu}_0}{2\pi}$

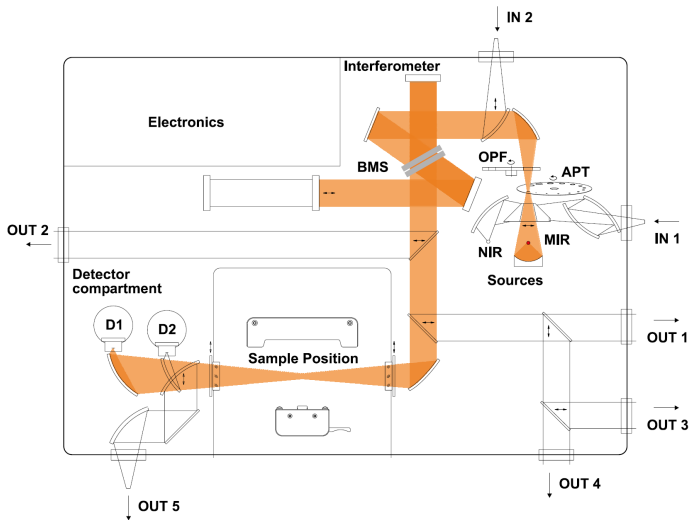
# Apodizace

Potlačení oscilací funkce sinc pomocí pomalejšího „ořznutí“

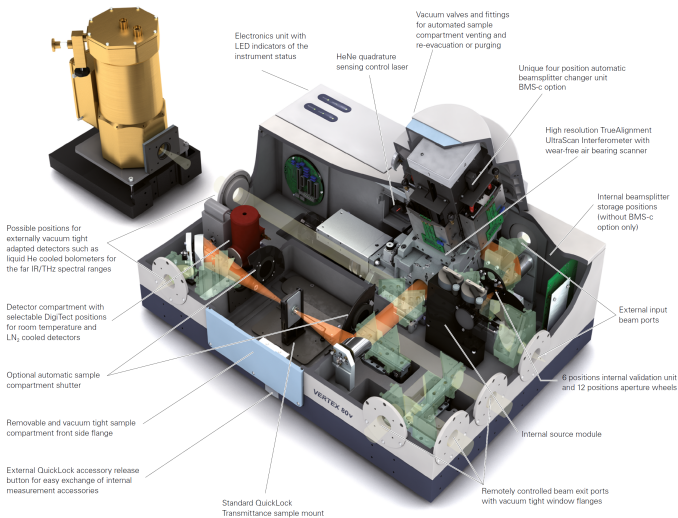


širší centrální maximum, utlumenější vedlejší maxima

## Bruker Vertex 80V



## Bruker Vertex 80V

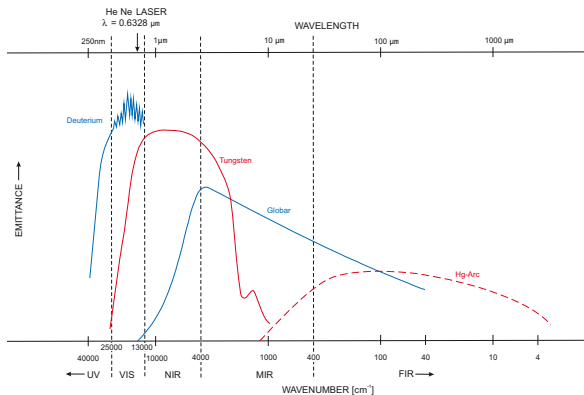




## Bruker Vertex 80V

| VERTEX Series                                |                                                                                                                                                                                                         | VERTEX 70v                                                                                                       | VERTEX 80                                                                                                                        | VERTEX 80v                                                                                                            |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Performance</b>                           | Spectral Range                                                                                                                                                                                          | Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV<br>10 cm <sup>-1</sup> to 28,000 cm <sup>-1</sup> (360 nm)                   | Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV<br>10 cm <sup>-1</sup> to 50,000 cm <sup>-1</sup> (200 nm)                                   | Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV<br>5 cm <sup>-1</sup> to 50,000 cm <sup>-1</sup> (200 nm)                         |
|                                              | Spectral Resolution                                                                                                                                                                                     | Better than 0.4 cm <sup>-1</sup> (apodized),<br>optional 0.16 cm <sup>-1</sup>                                   | Better than 0.2 cm <sup>-1</sup> (apodized),<br>optional better than 0.06 cm <sup>-1</sup>                                       | Better than 0.2 cm <sup>-1</sup> (apodized),<br>optional better than 0.06 cm <sup>-1</sup>                            |
| <b>Optics Bench</b>                          | Optics Housing                                                                                                                                                                                          | Standard vacuum or purgeable,<br>includes dry vacuum pump                                                        | Standard sealed and purgeable                                                                                                    | Standard vacuum or purgeable,<br>includes dry vacuum pump                                                             |
|                                              | Input Ports                                                                                                                                                                                             | Up to 2                                                                                                          | Up to 2                                                                                                                          | Up to 2                                                                                                               |
|                                              | Output Ports                                                                                                                                                                                            | Up to 5                                                                                                          | Up to 5                                                                                                                          | Up to 5                                                                                                               |
|                                              | Sample Compartment                                                                                                                                                                                      | Vacuum or Purgeable                                                                                              | Purgeable                                                                                                                        | Vacuum or Purgeable                                                                                                   |
|                                              | Accessory Recognition                                                                                                                                                                                   | Standard                                                                                                         | Standard                                                                                                                         | Standard                                                                                                              |
|                                              | Component Recognition                                                                                                                                                                                   | Standard                                                                                                         | Standard                                                                                                                         | Standard                                                                                                              |
| <b>Optional Components &amp; Electronics</b> | Detectors internal                                                                                                                                                                                      | Up to two 24 bit dual-channel ADC<br>DigiTect™                                                                   | Up to two 24 bit dual-channel ADC<br>DigiTect™                                                                                   | Up to two 24 bit dual-channel ADC<br>DigiTect™                                                                        |
|                                              | Detectors external                                                                                                                                                                                      | Four, multiplexed up to 16                                                                                       | Four, multiplexed up to 16                                                                                                       | Four, multiplexed up to 16                                                                                            |
|                                              | Interferometer                                                                                                                                                                                          | RockSolid™                                                                                                       | UltraScan™                                                                                                                       | UltraScan™                                                                                                            |
|                                              | Sources                                                                                                                                                                                                 | Internal MIR, optional Tungsten<br>NIR and external water cooled<br>MIR, Tungsten and Hg-Arc                     | Internal air cooled MIR, optional<br>Tungsten NIR and external water<br>cooled MIR, Tungsten, Hg-Arc and<br>air cooled Deuterium | Internal MIR, optional Tungsten<br>NIR and external water cooled<br>MIR, Tungsten, Hg-Arc and air<br>cooled Deuterium |
|                                              | Dual Channel Electronics                                                                                                                                                                                | Standard                                                                                                         | Standard                                                                                                                         | Standard                                                                                                              |
|                                              | Interface                                                                                                                                                                                               | Ethernet                                                                                                         | Ethernet                                                                                                                         | Ethernet                                                                                                              |
|                                              | Bolometer                                                                                                                                                                                               | 2 optional                                                                                                       | 1 optional                                                                                                                       | 2 optional                                                                                                            |
|                                              | Internal Validation Unit and Aperture Wheel                                                                                                                                                             | Standard                                                                                                         | Standard                                                                                                                         | Standard                                                                                                              |
| <b>Dedicated Techniques</b>                  | Rapid Scan                                                                                                                                                                                              | >70 spectra/sec at 16 cm <sup>-1</sup><br>spectral resolution                                                    | >110 spectra/sec at 16 cm <sup>-1</sup><br>spectral resolution                                                                   | >110 spectra/sec at 16 cm <sup>-1</sup><br>spectral resolution                                                        |
|                                              | Slow Scan & Step Scan                                                                                                                                                                                   | 100 Hz (0.0063 cm/sec), Phase<br>modulation and internal demodulation,<br>Temporal resolution<br>6 μsec/2.5 nsec | 10 Hz (0.0063 cm/sec), Phase<br>modulation and internal demodulation,<br>Temporal resolution<br>6 μsec/2.5 nsec                  | 10 Hz (0.0063 cm/sec), Phase<br>modulation and internal demodulation,<br>Temporal resolution<br>6 μsec/2.5 nsec       |
| <b>External Accessories</b>                  | HYPERION Series FTIR Microscopy and Imaging System, RAM II FT-Raman and PL II Photo-Luminescence Modules, PMA 50 Polarization Modulation Compartment, HTS-XT High Throughput Module and TGA-IR Coupling |                                                                                                                  |                                                                                                                                  |                                                                                                                       |
| <b>Software</b>                              | Integrated OPUS operation and evaluation software, fully validated, IQ/OQ/PQ test standards, 21 CFR Part 11 compliant                                                                                   |                                                                                                                  |                                                                                                                                  |                                                                                                                       |

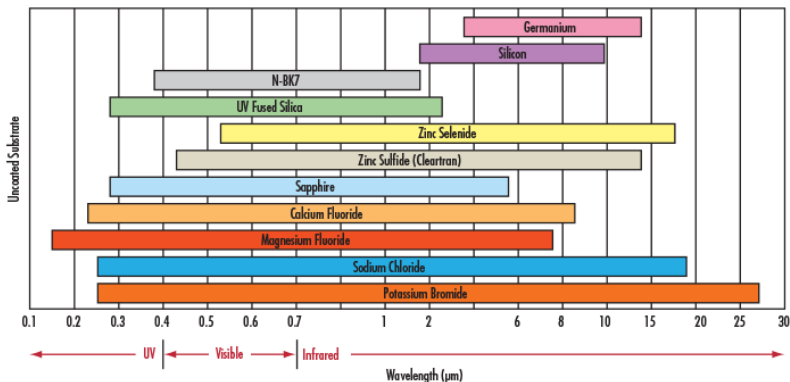
# Zdroje spojitého spektra pro IR oblast



Planckovy zářiče s teplotou 1300-2000 K

- Globar (SiC), Nernstův zářič (ZrO<sub>2</sub> ...) – MIR (200-4000 cm<sup>-1</sup>)
- wolframové vlákno – NIR (do 2,5 μm)
- vysokotlaký Hg oblouk – FIR (35-200 cm<sup>-1</sup>) – svítí křemenná baňka

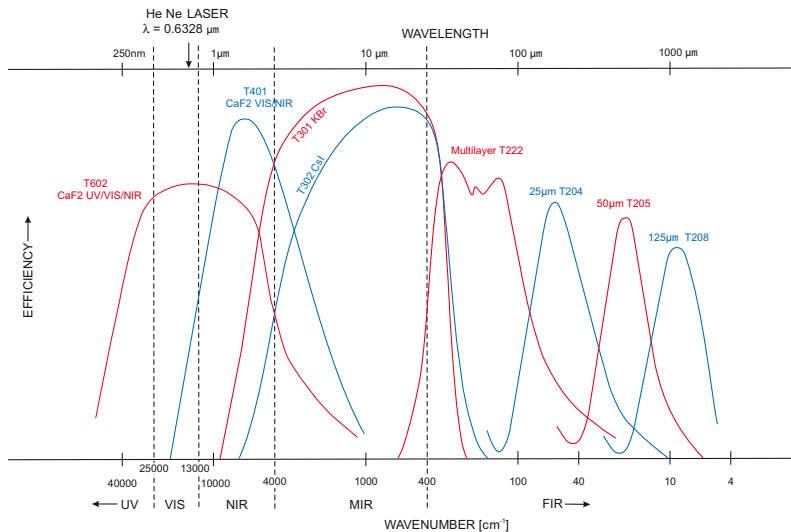
# Propustnost látek v IR oblasti



- okénka z Si, Ge, CaF<sub>2</sub>, ZnSe, NaCl, KBr . . .
- odolnost kyvety vůči vnějšímu podtlaku
- možnost ohřevu stěn kyvety
- více průchodu (Whiteova, Herriotova cela)

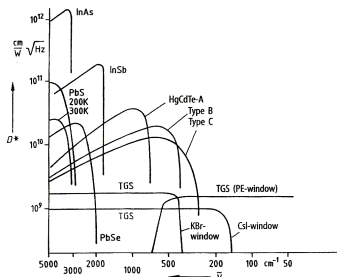


# Děliče intenzity



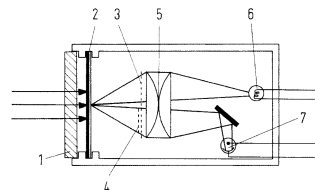
# Detektory pro IR oblast

- tepelné (teploměry, spíše pomalé)
  - pneumatické: Golayova cela
  - odporové: bolometr (odporový teploměr – Pt/Ni/termistor)
  - termoelektrické: thermopile (baterie termočlánků)
  - pyroelektrické: spontánní polarizace dielektrika teplotní změnou ( $\text{LiNbO}_3$ , TGS  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ )
- fotoelektrické (vnitřní fotoefekt)
  - fotoodporové
  - fotovoltaiické (diodové)



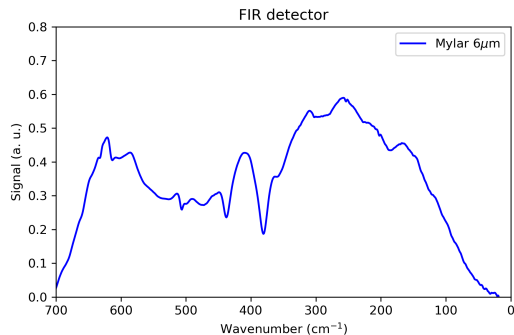
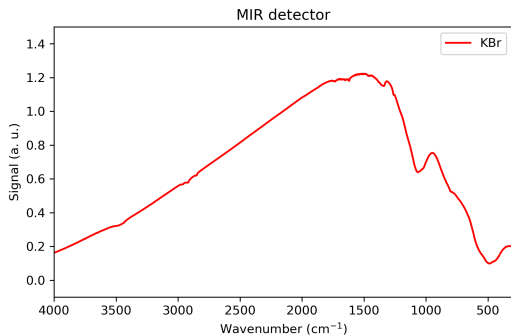
| Material                                  | Betriebs-temperatur $T/K$ | $E_g/eV$ | $\lambda_c/\mu m$ | $\bar{\nu}_0/cm^{-1}$ |
|-------------------------------------------|---------------------------|----------|-------------------|-----------------------|
| PbS                                       | 295                       | 0.42     | 2.9               | 3500                  |
| PbSe                                      | 195                       | 0.23     | 5.4               | 1800                  |
| Photo-Halbleiter                          |                           |          |                   |                       |
| $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ | 77                        | 0.1      | 12                | 850                   |
| $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ |                           |          |                   |                       |
| Dioden-Halbleiter                         |                           |          |                   |                       |
| Ge : Hg                                   |                           | 0.09     | 14                | 700                   |
| : Cd                                      |                           | 0.06     | 21                | 500                   |
| : B                                       |                           | 0.0104   | 120               | 90                    |
| Si : Ga                                   |                           | 0.0723   | 17                | 600                   |
| : As                                      |                           | 0.0537   | 23                | 450                   |
| : Sb                                      |                           | 0.43     | 19                | 350                   |

$E_g$  – gap, příp. donor-vod., akc-val



Golayova cela: 0.4 – 8000  $\mu m$

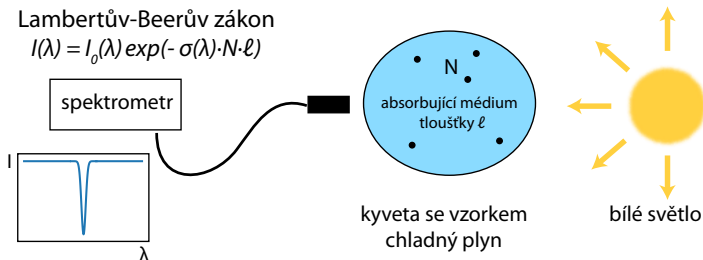
# Bruker Vertex 80V – detektory



MIR – pyroelektrický detektor DLaTGS

# Absorpční spektroskopie

- studujeme pohlcení záření v látce
- OAS s bílým světlem (*broadband absorption spectroscopy*)
- OAS s monochromatickým světlem: výbojky s úzkými čarami, lasery



## Veličiny popisující absorpci

- intenzita prošlého záření přes homogenní sloupec délky  $x$

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu})e^{-\int k(\tilde{\nu})dx} = I_0(\tilde{\nu})e^{-k(\tilde{\nu})x}$$

- propustnost  $T(\tilde{\nu})$

$$T(\tilde{\nu}) = I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu}) = e^{-k(\tilde{\nu})x}$$

- absorpce (absorpční funkce)

$$AF(\tilde{\nu}) = 1 - T(\tilde{\nu}) = 1 - e^{-k(\tilde{\nu})x}$$

- absorbance (dekadická)

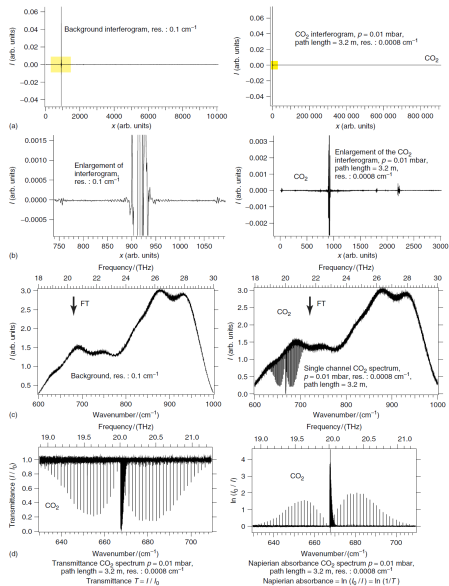
$$A(\tilde{\nu}) = \log_{10} \left[ \frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right] = \frac{1}{2,303} k(\tilde{\nu})x$$

- absorbance (Napierova)

$$A(\tilde{\nu}) = \ln \left[ \frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right] = k(\tilde{\nu})x$$



## FTIR spektra



# Databáze infračervených spekter

- HITRAN – <https://www.hitran.org/> – hlavní databáze přechodů v infračervené oblasti, laboratorní teplota
- HITEMP <https://www.hitran.org/> – vysoká teplota, málo molekul, mnoho čar
- HITRAN on Web <https://hitran.iao.ru/molecule/simlaunch> – online výpočet spekter
- ExoMol – High temperature molecular line lists for modelling exoplanet atmospheres <https://www.exomol.com/>
- NIST Chemistry Webbook – <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- CDMS – Cologne Database for Molecular Spectroscopy – zejména rotační spektra molekul <https://cdms.astro.uni-koeln.de>

# Databáze HITRAN – parametry

| Parameter               | Meaning                                                   | Field length of the<br>(100/160) character records | Type      | Comments or units                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>M</i>                | Molecule number                                           | 2/2                                                | Integer   | <i>HITRAN</i> chronological assignment                                                                                                                                                                               |
| <i>I</i>                | Isotopologue number                                       | 1/1                                                | Integer   | Ordering within a molecule by terrestrial abundance                                                                                                                                                                  |
| <i>v</i>                | Vacuum wavenumber                                         | 12/12                                              | Real      | cm <sup>-1</sup>                                                                                                                                                                                                     |
| <i>S</i>                | Intensity                                                 | 10/10                                              | Real      | cm <sup>-1</sup> /(molecule cm <sup>-2</sup> ) at standard 296 K                                                                                                                                                     |
| <i>R</i>                | Weighted square of the transition moment                  | 10/0                                               | Real      | Debye <sup>2</sup> (for an electric dipole transition)                                                                                                                                                               |
| <i>A</i>                | Einstein <i>A</i> -coefficient                            | 0/10                                               | Real      | s <sup>-1</sup>                                                                                                                                                                                                      |
| $\gamma_{\text{air}}$   | Air-broadened half-width                                  | 5/5                                                | Real      | HWHM at 296 K (in cm <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> )                                                                                                                                                               |
| $\gamma_{\text{self}}$  | Self-broadened half-width                                 | 5/5                                                | Real      | HWHM at 296 K (in cm <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> )                                                                                                                                                               |
| <i>E''</i>              | Lower-state energy                                        | 10/10                                              | Real      | cm <sup>-1</sup>                                                                                                                                                                                                     |
| <i>n</i> <sub>air</sub> | Temperature-dependence exponent for $\gamma_{\text{air}}$ | 4/4                                                | Real      | unitless, with $\gamma_{\text{air}}(T) = \gamma_{\text{air}}(T_0) \times (T_0/T)^{n_{\text{air}}}$                                                                                                                   |
| $\delta_{\text{air}}$   | Air pressure-induced line shift                           | 8/8                                                | Real      | cm <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> at 296 K                                                                                                                                                                          |
| <i>V''</i>              | Upper-state “global” quanta                               | 3/15                                               | Hollerith | see Table 3                                                                                                                                                                                                          |
| <i>V''</i>              | Lower-state “global” quanta                               | 3/15                                               | Hollerith | see Table 3                                                                                                                                                                                                          |
| <i>Q''</i>              | Upper-state “local” quanta                                | 9/15                                               | Hollerith | see Table 4                                                                                                                                                                                                          |
| <i>Q''</i>              | Lower-state “local” quanta                                | 9/15                                               | Hollerith | see Table 4                                                                                                                                                                                                          |
| lerr                    | Uncertainty indices                                       | 3/6                                                | Integer   | Accuracy for 3/6 critical parameters<br>( <i>v</i> , <i>S</i> , $\gamma_{\text{air}}/v$ , <i>S</i> , $\gamma_{\text{air}}$ , $\gamma_{\text{self}}$ , <i>n</i> <sub>air</sub> , $\delta_{\text{air}}$ ), see Table 5 |
| Iref                    | Reference indices                                         | 6/12                                               | Integer   | References for 3/6 critical parameters<br>( <i>v</i> , <i>S</i> , $\gamma_{\text{air}}/v$ , <i>S</i> , $\gamma_{\text{air}}$ , $\gamma_{\text{self}}$ , <i>n</i> <sub>air</sub> , $\delta_{\text{air}}$ )            |
| *                       | Flag                                                      | 0/1                                                | Character | Availability of program and data for the case of line mixing                                                                                                                                                         |
| <i>g'</i>               | Statistical weight of the upper state                     | 0/7                                                | Real      | See details in Ref. [3]                                                                                                                                                                                              |
| <i>g''</i>              | Statistical weight of the lower state                     | 0/7                                                | Real      | See details in Ref. [3]                                                                                                                                                                                              |

<https://hitran.org/>

# Databáze HITRAN – účinný průřez absorpce

'Spectral line intensity' – absorpční účinný průřez integrovaný přes profil čáry

$$S_{ij} = I_a \frac{A_{ij}}{8\pi c \nu_{ij}^2} \frac{g' e^{-c_2 E''/T} (1 - e^{-c_2 \nu_{ij}/T})}{Q(T)}$$

$$Q(T) = \sum_k g_k e\left(-\frac{c_2 E_k}{T}\right).$$

$$A_{ij} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu_{ij}^3 \frac{g''}{g'} \mathfrak{R}_{ij} \times 10^{-36}$$

$$S_{ij}(T) = S_{ij}(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{e(-c_2 E''/T)}{e(-c_2 E''/T_{\text{ref}})} \frac{[1 - e(-c_2 \nu_{ij}/T)]}{[1 - e(-c_2 \nu_{ij}/T_{\text{ref}})]}$$

CGS:  $\epsilon_0 = (4\pi)^{-1}$ ,  $\mu_0 = 4\pi/c^2$

# Databáze HITRAN – absorpční koeficient

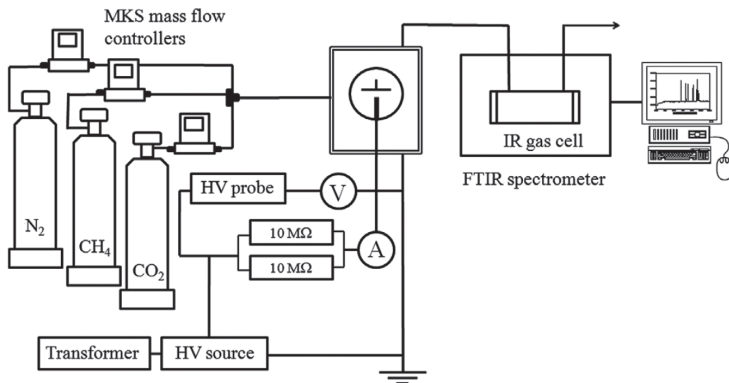
'monochromatic absorption coefficient [1/(molecule cm<sup>-2</sup>)]' – absorpční účinný průřez

$$\sigma_{ij}(\nu, T, p) = S_{ij}(T)f(\nu; \nu_{ij}, T, p)$$

absorpční koeficient dostaneme po vynásobení koncentrací  $N$  v [molecule cm<sup>-3</sup>]

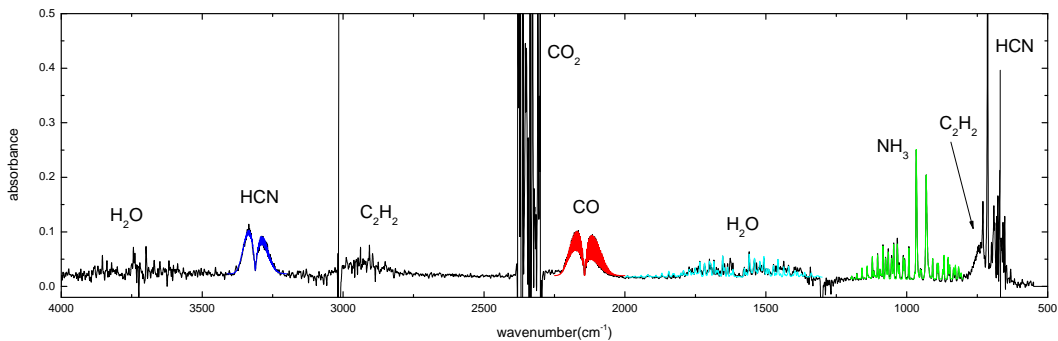
$$k_{ij}(\nu, T, p) = NS_{ij}(T)f(\nu; \nu_{ij}, T, p)$$

# Koronový výboj ve směsích $N_2$ - $CH_4$

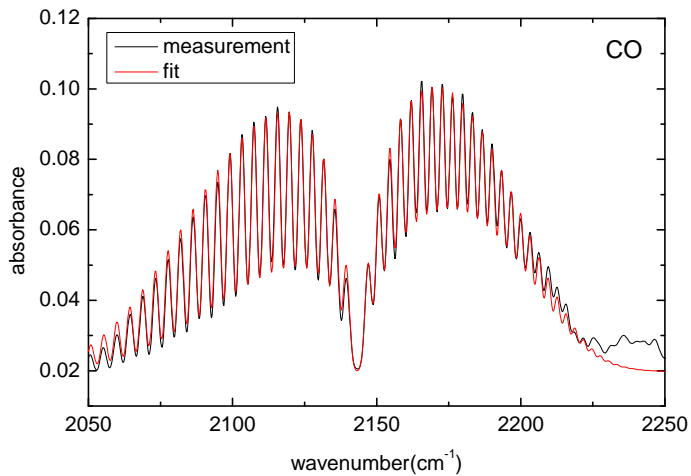


- atmosférický tlak
- analýza stabilních produktů
- časově nerozlišené měření

# Koronový výboj ve směsích N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>

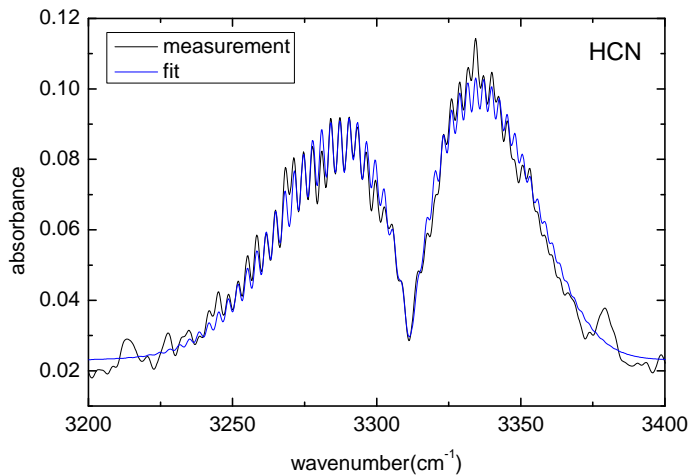


## FTIR spektra – fit

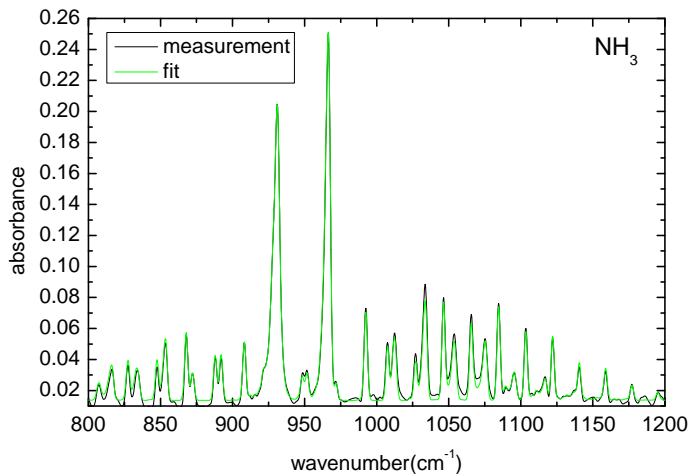




## FTIR spektra – fit



## FTIR spektra – fit



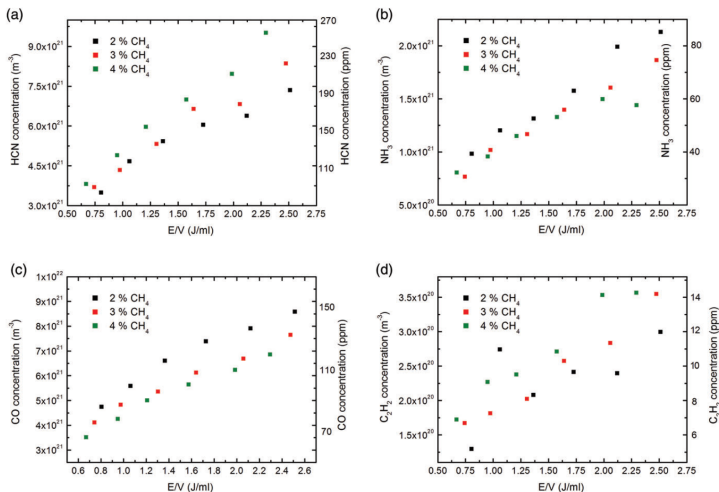
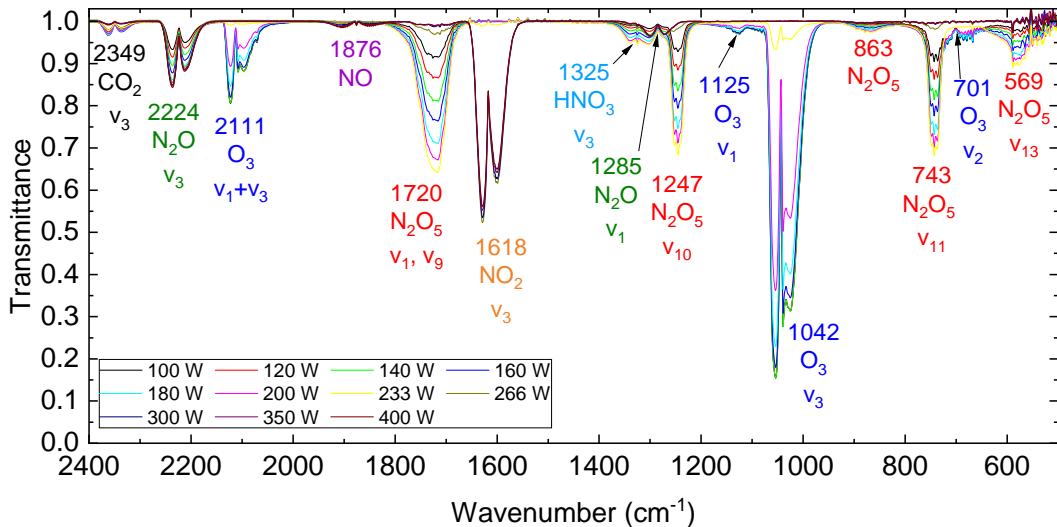
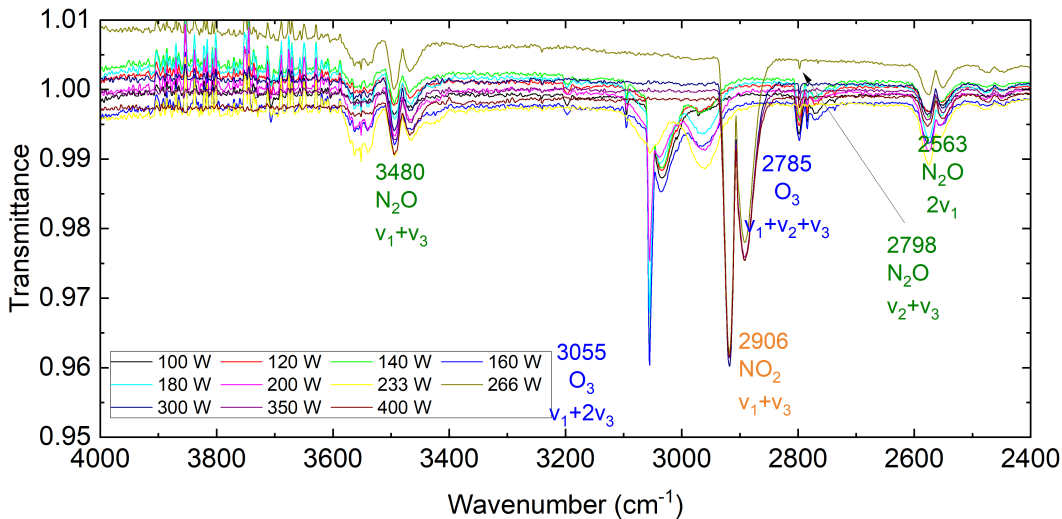
Koronový výboj ve směsích  $N_2-CH_4$ 

FIGURE 6 Dependence of (a) HCN, (b)  $NH_3$ , (c) CO, and (d)  $C_2H_2$  concentrations on specific input energy for different initial concentrations of  $CH_4$  and 1%  $CO_2$

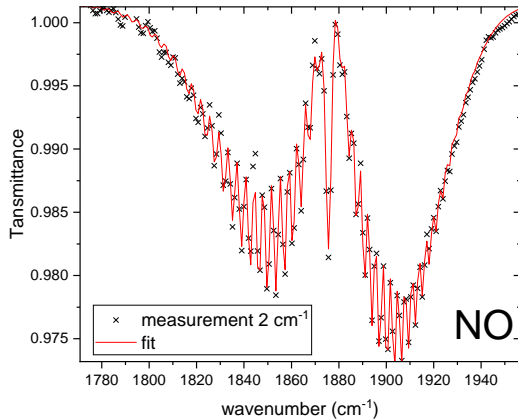
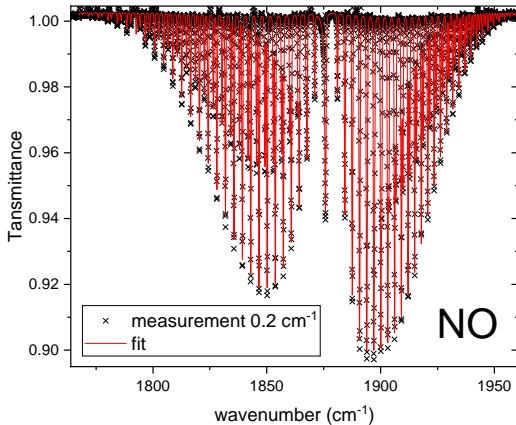
# Analýza produktů koplanárního výboje – N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>



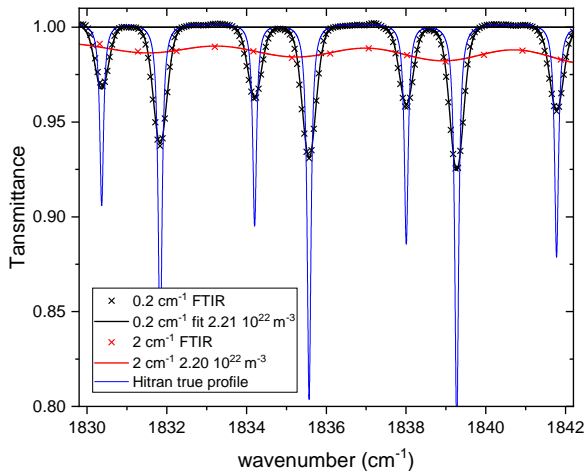
# Analýza produktů koplanárního výboje – N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> – overtones



# Vliv rozlišení a přístrojová funkce

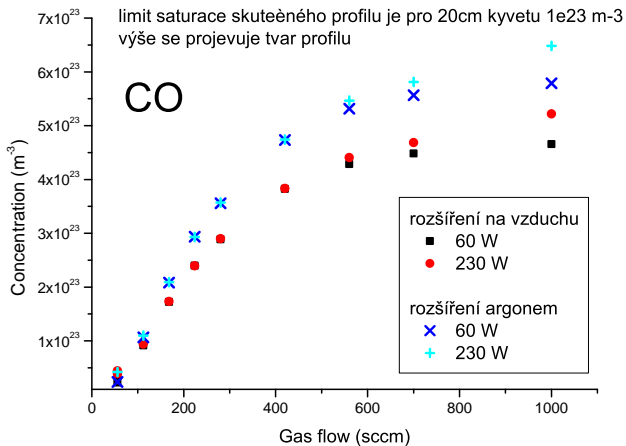


# Vliv rozlišení a přístrojová funkce



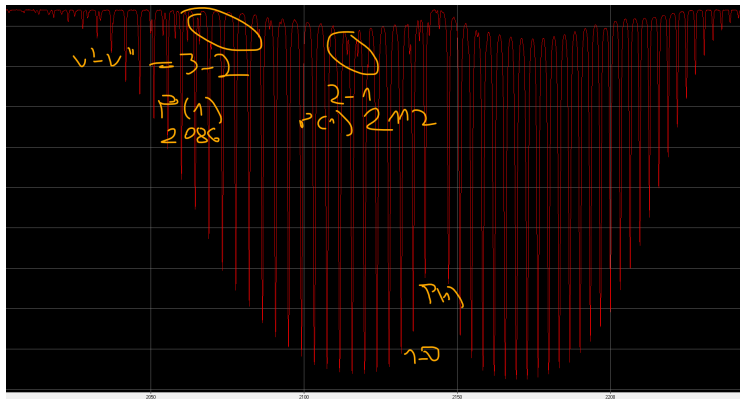
- bez zahrnutí přístrojové funkce nelze fitem dospět ke korektnímu výsledku
- při široké přístrojové funkci lze podcenit možnost saturace
- je zapotřebí znát skutečný profil čar

# Vliv profilu čar při saturaci CO





## Hot bands – CO



předpoklad stejné vibrační a rotační teploty při výpočtech

# Doporučení pro praktikum

| molekula                                   | $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| N <sub>2</sub> O v <sub>1</sub> NN stretch | 2224                              |
| N <sub>2</sub> O v <sub>3</sub> NO stretch | 1270                              |
| N <sub>2</sub> O v <sub>2</sub> bend       | 585                               |
| NO                                         | 1876                              |
| NO <sub>2</sub> v <sub>3</sub>             | 1618                              |
| CO                                         | 2143                              |
| CO <sub>2</sub> v <sub>3</sub>             | 2349                              |

- <https://github.com/hitranonline/hapi> – skript v Pythonu pro přístup do DB Hitran, výpočet spektra
- <https://github.com/qedsoftware/brukeropusreader> – balíče v Pythonu pro konverzi souborů programu OPUS
- <https://irpal.soft112.com/> – starý program vypisující vlnočty známých absorpcí