

FTIR spektroskopie plynné fáze

Úkol

Metodou absorpční infračervené spektroskopie proveďte diagnostiku plynných produktů vybraného výboje. Pomocí FTIR spektrometru Bruker Vertex 80V naměřte absorpční spektra plynu za různých výbojových podmínek. Ve spektrech identifikujte významné absorpce a určete koncentrace jejich původců. Posuďte, zda za měřených podmínek nedochází k saturaci čar.

Molekulová absorpční spektrometrie

Molekulová spektroskopie se běžně provádí v několika spektrálních oblastech: v ultrafialové–viditelné (UV-VIS, 10 – 800 nm), kde molekuly absorbují a vyzařují při přechodech elektronů, blízké infračervené oblasti (NIR, 0,8– 2,5 μm), kdy se mění vibrační a rotační stav molekuly při vyšších harmonických a kombinačních vibračních přechodech, ve střední infračervené oblasti (MIR, 2,5 – 25 μm), kam spadají fundamentální vibrační přechody a konečně ve vzdálené infračervené (FIR, 25 μm – 1 mm) až mikrovlnné oblasti (MW, $\lambda > 1\text{mm}$), kde molekuly vyzařují při čistě rotačních přechodech. Přechodová oblast mezi FIR a MW s vlnovými délkami 0,1 – 1 mm ($100\text{–}10\text{ cm}^{-1}$) se také označuje podle frekvence jako oblast terahertzového záření.

Pro absorpční spektroskopii molekul je nejdůležitější oblast MIR, která obsahuje fundamentální vibrační přechody. Protože frekvence vyzařování na těchto přechodech závisí zejména na tuhosti vazby a hmotnostech atomových jader, jsou absorpce různých molekul či funkčních skupin víceméně rozloženy do různých částí spektra. To usnadňuje jejich identifikaci a kvantitativní analýzy. Kombinační a vyšší harmonické absorpce v NIR oblasti se naopak velmi překrývají a jejich identifikace je složitější. I elektronická spektra v UV-VIS se značně překrývají (hmotnost jader má jen malý vliv na centrální polohu elektronických pásů) a mají složitější strukturu než vibračně-rotační spektra v MIR.

Absorpční spektroskopie aplikuje Lambert-Beerův zákon

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu})e^{-\sigma NL},$$

ve kterém I a I_0 je intenzita po či před průchodem vzorkem, $\sigma(\tilde{\nu})$ optický účinný průřez na daném vlnočtu, N koncentrace absorbujících částic a L je absorpční délka. Součin $k(\tilde{\nu}) = \sigma(\tilde{\nu})N$ je absorpční koeficient. V případě měření plynné fáze je plyn uzavřen, případně protéká kyvetou vybavenou okénky z materiálu propustného pro IR záření (Ge, Si, KBr, ZnSe pro MIR, HDPE pro FIR). Kyveta může být rovněž vyhřívána, aby nedocházelo ke kondenzaci plynů na stěnách kyvety. L je pak délka kyvety.

Vhodná délka kyvety L závisí koncentraci absorbujících částic a síle studovaného optického přechodu (tj. na absorpčním koeficientu k). V krátké kyvetě se absorpce nezpozoruje, v příliš dlouhé kyvetě budou absorpční čáry satureovány. Zatímco pro plyn s koncentrací $\approx 100\text{ ppm}$ a fundamentální absorpce postačuje absorpční délka několika jednotek až desítek cm, slabé přechody vyžadují i metrové absorpční délky. Ty lze realizovat i vícenásobným průchodem záření plynem,

kterého dosáhneme pomocí odrazivých zrcadel (Herriotova cela). Studia extrémně slabých signálů (např. detekce spektrálního kontinua vody v oblastech, kde voda rezonančně neabsorbuje) se využívá technika na bázi CRDS (cavity ring-down spectroscopy), při kterých je vzorek umístěn do cely s vysoce odrazivými zrcadly a je studován časový vývoj intenzity vystupujícího záření po pulzním osvětlení. U této techniky je už zapotřebí počítat s interferencí světla a s vlastními módy v rezonátoru. Odpovídající absorpční dráha může být i několik km.

Absorpční spektra měřená na průchod vzorkem se obvykle vyjadřují pomocí veličin spektrální propustnost (transmittance)

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})},$$

nebo absorbance

$$A(\tilde{\nu}) = \log_{10} \left[\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right].$$

Absorbance je obzvláště výhodná při dostatečném rozlišení spektra, neboť

$$A(\tilde{\nu}) = \frac{\sigma(\tilde{\nu})NL}{\ln 10}.$$

Hledaná koncentrace N je pak při znalosti integrálního účinného průřezu $\int \sigma(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ přes skutečný profil čáry dána plochou pod křivkou $A(\tilde{\nu})$

$$N = \frac{\ln 10}{L} \frac{\int A(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}}{\int \sigma(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}}.$$

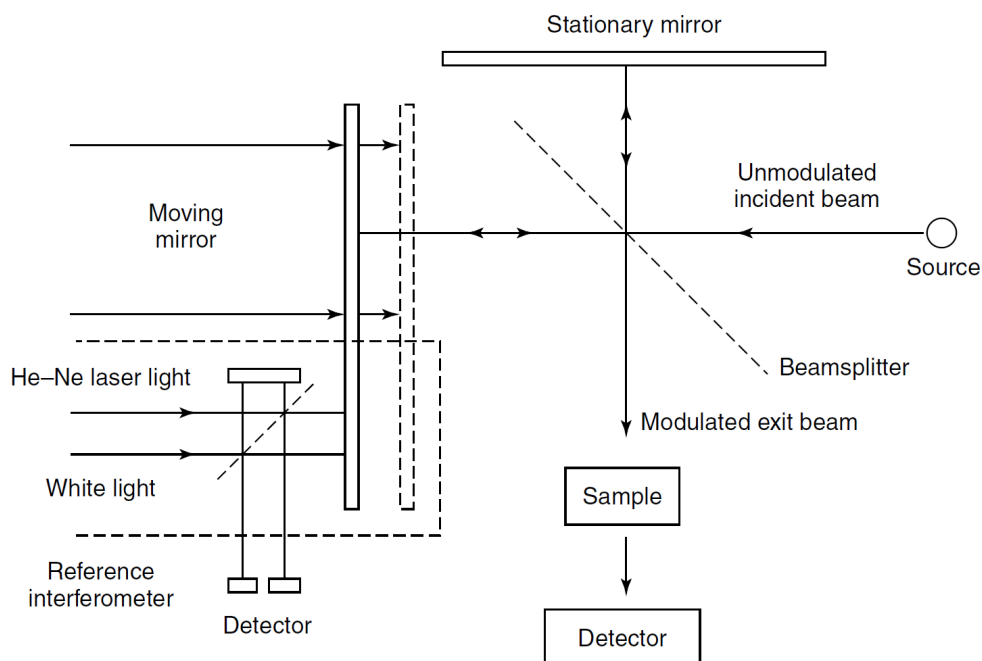
U absorpce plynů však obvykle neměříme pravdivá spektra, ale spektra, která jsou rozšířena přístrojovou funkcí spektrometru. Ta mohou skrývat saturaci čar. Integrál $\int A(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ pak nebude přímo úměrný koncentraci N . V řadě případů je proto vhodnější absorpční spektrum dané molekuly nasimulovat a použít regresní analýzu – kupř. metodu nejmenších čtverců – ke stanovení koncentrace. Tento postup dovoluje odhalit nejen případné saturace, ale i přítomnost jiných absorpčních píků v měřeném spektru. Tento postup využijeme i v naší úloze.

Spektrální propustnost T se měří obvykle nadvakrát. Nejprve se změří spektrum $I_0(\tilde{\nu})$ při průchodu prázdnou kyvetou. (Kyveta může být evakuována, případně proplachována neabsorbujícím plynem jako N_2 , Ar, ...) Tomuto referenčnímu spektru se říká pozadí (*background*). Následně se kyveta naplní zkoumaným plynem a změří se spektrum $I(\tilde{\nu})$. Pozadí není nutné měřit při každém měření $I(\tilde{\nu})$.

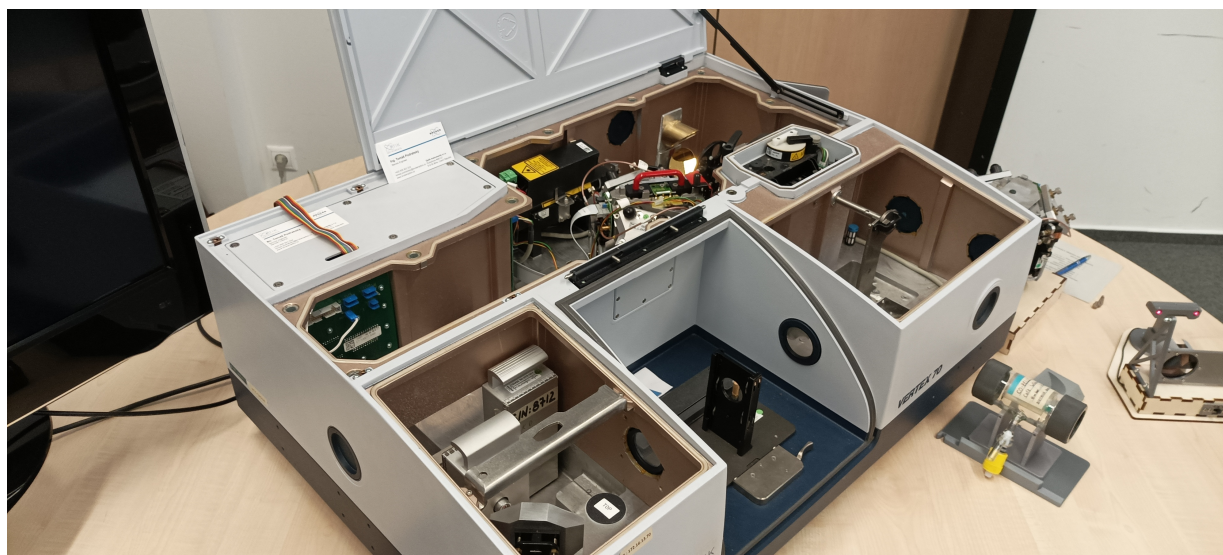
FTIR spektrometr

Klasický FTIR spektrometr je v podstatě Michelsonův interferometr rozšířený o vhodný zdroj a detektor záření, viz obrázek 1. FTIR spektrometr může být obecně použit jak k absorpčnímu, tak i k emisnímu měření v oblastech UV, VIS a IR. V případě emise se obvykle zkoumá zahřátý vzorek, jehož záření je přivedeno na vstup interferometru. Porovnáním se spektrem normálu černého tělesa pak získáme jeho spektrální emisivitu. V případě absorpce se využije interní zdroj záření a vzorek se pak umístí do optické cesty mezi interferometr a detektor. Získanou veličinou je pak např. spektrální propustnost. Klasické uspořádání s pevným a posuvným zrcadlem je v některých přístrojích dvojitým kyvadlem, na kterém se společně kývají obě zrcadla v podobě koutových odražečů (technika RockSolid u Brukeru), viz obrázek 2. To zvyšuje robustnost interferometru a současně dovoluje snížit rozsah pohybu zrcadel.

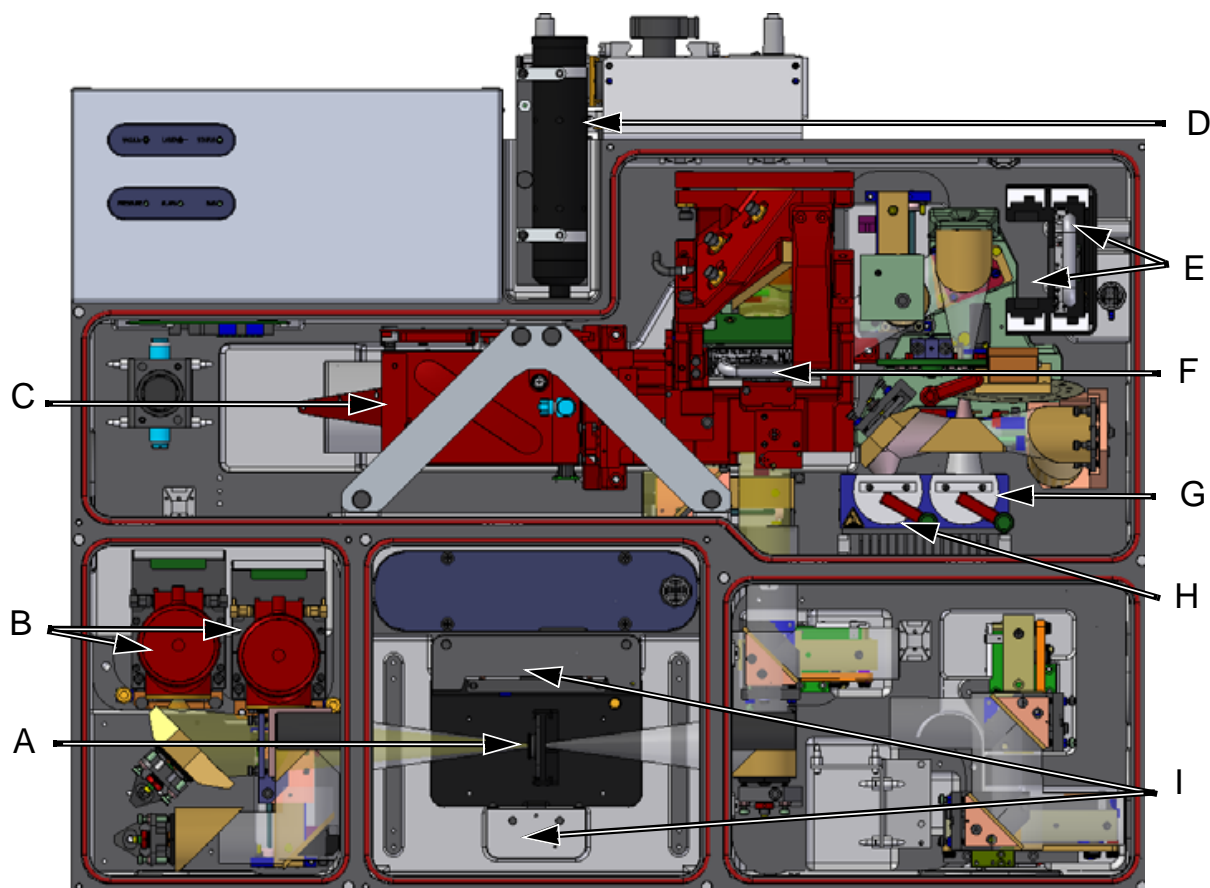
Pro měření pevných či kapalných vzorků může být spektrometr vybaven příslušenstvím jako je ATR hranol, integrační koule apod. Součástí spektrometru může být též automatický výměník děličů intenzity, detektorů či světelných zdrojů. Absorpce infračerveného záření v optické cestě mimo vzorek nebo kyvetu se eliminuje dvěma způsoby: proplachováním suchým vzduchem/dusíkem (purging) nebo evakuováním komory interferometru a komory se vzorky.



Obrázek 1: Schéma spektrometru pro měření absorpčních spekter založeného na Michelsonově interferometru. Zdroj obrázku [2].



Obrázek 2: Pohled na otevřený spektrometr Bruker Vertex 70V s interferometrem RockSolid. Červené držadlo slouží k vytažení děliče intenzity. Nahoře He-Ne laser pro měření polohy, vpravo zdroj, úplně dole oddělení pro detektory.



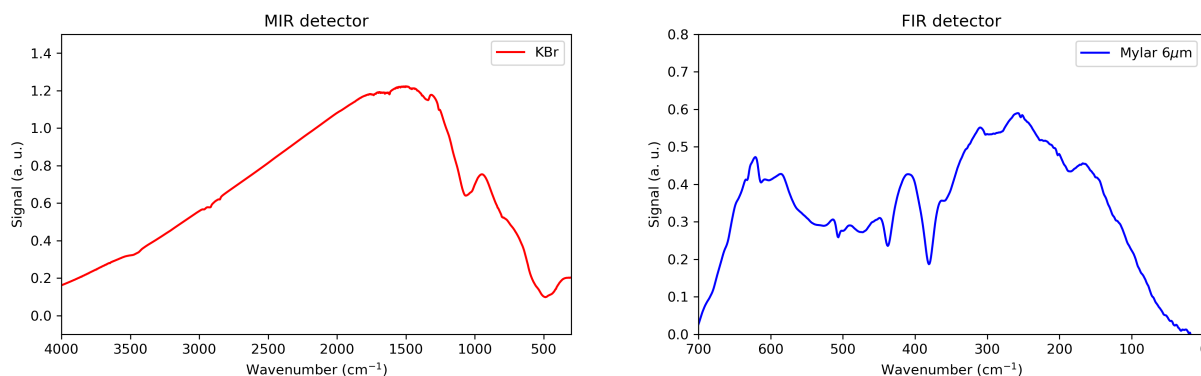
Obrázek 3: Schéma spektrometru Bruker Vertex 80V: A – držák vzorků či jiné příslušenství (kveteta, ATR hranol,...), B – detektory, C – lineární skener na vzduchovém polštáři (UltraScan, true-aligned), D – laser, E – 2x dělič svazku (odkládací pozice), F – dělič svazku (pracovní pozice), G – zdroj pro MIR oblast (pracovní pozice), H – zdroj pro NIR oblast (odkládací pozice; zdroj nemáme), I – mechanismus QuickLock (pro uchycení příslušenství v prostoru pro vzorky). Zdroj [3].

FTIR spektrometr je vhodným přístrojem jak do vědeckého, tak i průmyslového prostředí. V kombinaci s vhodným příslušenstvím dovoluje rutinní měření. Na principu FTIR spektrometrie fungují i některé analyzátoři plynu. Jak již však bylo uvedeno, typické rozlišení okolo 1 cm^{-1} nedovoluje naměřit skutečný profil absorpčních čar v plynu. K vyššímu rozlišení samozřejmě existují specializované FTIR spektrometry, v základním výzkumu se v poslední době však pro získání vysokého rozlišení spíše využívají laserové techniky jako např. DCS – *Dual comb spectroscopy*.

Spektrometr Bruker Vertex 80V

Spektrometr Bruker Vertex 80V je již mnoho let nejvyšším modelem firmy Bruker ve třídě Vertex, poskytující spektrální rozlišení až $0,2\text{ cm}^{-1}$ (příp. $0,07\text{ cm}^{-1}$). Toho je dosaženo klasickým uspořádáním interferometru s jedním pevným a druhým lineárně posuvným zrcadlem. Písmeno V znamená, že je možné ho provozovat ve vakuovém režimu, tj. s vyčerpaným prostorem interferometru a prostorem pro vzorky.

Spektrometr s patřičným vybavením (zdroj – dělič svazku – detektor) je použitelný v široké spektrální oblasti ($50\,000 - 5\text{ cm}^{-1}$, tj. 200 nm až 2 mm). Se zdrojem pro MIR (globar), děličem z KBr a pyroelektrickým detektorem DLaTGS může měřit spektra v intervalu $7\,500 - 380\text{ cm}^{-1}$.



Obrázek 4: Čistý signál (pozadí) při měření bez kyvety. S detektorem pro MIR a FIR a příslušnými děliči intenzity.

Nad 4000 cm^{-1} je však signál už poměrně slabý. S $0,6\text{ }\mu\text{m}$ děličem z Mylaru (polyester vyrobený z PE) a detektorem pro FIR oblast lze měřit v intervalu $680 - 30\text{ cm}^{-1}$, viz obrázek 4.

Vzhledem k tomu, že čisté absorpční spektrum je získáno ze dvou měření (měření pozadí a vzorku), důležitým aspektem je stabilita přístroje. Přístroj by měl být umístěn v laboratoři se stabilní teplotou (změna max 1°C za h). Pro jednoduchá měření postačuje před měřením $0,5$ hodinová stabilizace; pro náročná měření je doporučena až čtyřhodinová. Důležité je dosáhnout stabilní koncentrace absorbérů v optické trase.

Simulace absorpčních spekter pomocí databáze Hitran

Databáze Hitran [1] je v současnosti nejvýznamnějším zdrojem informací o spektrálních přechodech v molekulách. Databáze umožňuje z dat ke každé rotační čáře zkonstruovat absorpční účinný průřez na jejím intervalu vlnočtů. Kromě intenzity čáry (přesněji integrálního účinného průřezu) obsahuje i mnoho dalších údajů. Níže je struktura záznamu pro každou čáru ve formátu databáze Hitran 2016. K přechodu můžou být k dispozici i další, zde neuvedené informace.

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

„Nejdůležitější“ veličinou v záznamu je *spectral line intensity*, což je absorpční účinný průřez integrovaný přes profil čáry

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

Význam ostatních veličin vystupujících ve vztahu je

- *partition function* – partiční funkce, stavová suma sečtená přes všechny stavy v závislosti na teplotě

$$Q(T) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{c_2 E_k}{T}\right). \quad (2)$$

- *transition probability* – pravděpodobnost přechodu, Einsteinův koeficient

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

V databázi Hitran jsou integrální intenzity defaultně předpočítány pro $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$. Pro jinou teplotu platí

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

Výše uvedené vztahy jsou v jednotkách CGS. Pro přepočet do SI platí $\epsilon_0 = (4\pi)^{-1}$, $\mu_0 = 4\pi/c^2$

Pro výpočet spektra je nutné každou čáru syntetizovat na vhodné oblasti vlnočtů. K tomu je zapotřebí znát spektrální profil čáry $f(\tilde{\nu})$. Ten lze dopočítat ze znalosti podmínek prostředí a dalších parametrů (tlakové rozšíření částicemi stejného druhu, částicemi okolního plynu, posun čáry vlivem tlaku, rozšíření Dopplerovým jevem apod.). Získáme tak tzv. *monochromatic absorption coefficient* [$1/(\text{molecule cm}^{-2})$], tj. absorpční účinný průřez pro danou frekvenci

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

Absorpční koeficient od jedné čáry dostaneme po vynásobení koncentrací N v jednotce molecule cm^{-3}

$$k_{ij}(\tilde{\nu}, T, p) = N S_{ij}(T) f(\tilde{\nu}; \tilde{\nu}_{ij}, T, p).$$

Pokud předpokládáme, že absorpce od jednotlivých čar či molekul nastává nezávisle, celkový účinný průřez dostaneme součtem jednotlivých příspěvků

$$k(\tilde{\nu}) = \sum_{ij} k_{ij}(\tilde{\nu}).$$

Dále už můžeme spočítat propustnost $T = e^{-k(\tilde{\nu})L}$.

Tímto postupem získáme skutečnou propustnost plynu, vykazující velmi úzké absorpční čáry s šířkou kolem $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Tuto veličinu bychom mohli srovnávat s měřením, pokud bychom dokázali podobné profily spolehlivě naměřit. I když takové spektrometry existují, v mnoha laboratořích jsou přístroje s rozlišením řádově horším, kolem 1 cm^{-1} . Před porovnáním měření s teorií je proto nejprve nutné profil rozšířit (víceméně rozmazat) přístrojovou funkcí g . Toho dosáhneme konvolucí

$$I_{\text{conv}}(\tilde{\nu}) = \int_0^{\infty} g(\tilde{\nu}' - \tilde{\nu}) I_{\text{true}}(\tilde{\nu}') d\tilde{\nu}',$$

kteřou můžeme aplikovat i na propustnost, pokud se referenční spektrum pozadí $I_0(\tilde{\nu})$ se mění velmi pomalu.

Přístrojová funkce Michelsonova spektrometru může být obecně velmi složitá funkce, záleží například na nastavení tzv. apodizace. Pro nízká rozlišení však postačí i použití Gaussova profilu. Jeho šířku lze určit fitováním na některém lépe rozlišeném spektru (CO, NO), většinou bude o něco větší než rozlišení požadované při nastavení spektrometru.

HAPI

Rozhraní HAPI je sada rutin v jazyce Python, které dovolují vzdálený přístup do databáze HITRAN. Dovoluje stahovat informace o databázi, získávat spektrální data k jednotlivým molekulám, jejich partiční funkce apod. Také nabízí řadu pokročilých funkcí pro simulaci spekter (např. rutiny pro generování pokročilých profilových funkcí, konvoluci atd.).

Použití následujících částí kódu předpokládá, že v adresáři se skriptem je i knihovna hapi.py. Knihovnu lze stáhnout na stránkách [1]. Knihovnu není nutné instalovat.

- Základní informace o databázi HITRAN, stažení dat:

```
getHelp(ISO_ID) # informace o molekulách v databázi
print(ISO_ID[26]) # informace o molekule

mol_id = 5 # číslo molekuly v databázi (nehled na izotopické složení)
print(moleculeName(mol_id))

local_iso_id = 1 # číslo izotopu dané molekuly podle zastoupení (abundance)
print(isotopologueName(mol_id, local_iso_id)) # globální izotopologické či
slo molekuly
print(abundance(mol_id, local_iso_id)) # procentuální zastoupení izotopologu
molekuly

db_begin('db') # vytvoření databáze v daném adresáři
# rutiny pro stažení dat:
#fetch(table_name, mol_id, local_iso_id, nu_min, nu_max) # stažení dat z
databáze do souboru table_name
#fetch_by_ids(table_name, iso_id_list, nu_min, nu_max) # stažení více
molekul podle seznamu global_iso_id

fetch('db_1', mol_id, 1, 500, 4000)
fetch('db_2', mol_id, 2, 500, 4000)
fetch_by_ids('db_3', [26, 27], 500, 4000)

describe('db_1') # vypiš strukturu souboru
tableList() # vypiš tabulky (stažené soubory)
```

- Simulace absorpčního koeficientu pomocí zvoleného profilu čáry

```
X, Y = getColumn ('db_1', ['nu', 'sw']) # získání integrálních účinných
průřezů čar
# dostupné profily:
absorptionCoefficient_Doppler() # Gaussuv profil Dopplerovského rozšíření
absorptionCoefficient_Lorentz() # srážkové rozšíření
absorptionCoefficient_Voigt() # kombinace Dopplerova a Lorentzova profilu
absorptionCoefficient_HT() # pokročilý profil Hartmann Tran (HT)

wn1, xs1 = absorptionCoefficient_Voigt([(mol_id,1)], ['db_1'], Environment
= {'p':1.0, 'T':296.0}, Diluent={'air':1, 'self':1e-5},
OmegaRange=(500,4000), OmegaStep=0.01, HITRAN_units=False )
```

```
wn, xs2 = absorptionCoefficient_Voigt([(mol_id,1),(mol_id,2)], ['db_1',
'db_2'], Environment = {'p':1.0,'T':296.0}, Diluent={'air':1,
'self':1e-5}, OmegaRange=(500,4000), OmegaStep=0.01, HITRAN_units=False
)
```

- Výpočet partičních sum pro teplotu $T \ll 296 \text{ K}$

```
# Hodnoty partičních sum:
# partitionSum(mol_id, local_iso_id, temperature_in_K)
partitionSum(mol_id, 2, 296)
```

- Výpočet propustnosti pro absorpční délku l

```
concentration = 1e-4 # hustota (tlak) částic v jednotkách 1 bar
wn, tr = transmittanceSpectrum(wn, concentration*xs1,
    Environment={'l':20.0, 'T':296.0}) # l in cm
```

- Konvoluce přístrojovou funkcí

```
wnf, trf, _, _, _ = convolveSpectrum(wn, tr, SlitFunction=SLIT_GAUSSIAN,
    Resolution=0.5) # rozlišení 0.5 cm-1 (FWHM)
```

Úkoly

1. Do spektrometru Bruker Vertex 80V vložte plynovou kyvetu a spektrometr vyčerpajte. Sledujte mezní tlak v přístroji, abyste odhalili případné netěsnosti. Běžně dosahovaný tlak udávaný přístrojem je 2.5 hPa.
2. Nastavte vhodné parametry měření (detektor, rozlišení, počet skenů atd). Zkontrolujte, zda je použit správný dělič svazku (beamsplitter).
3. Proveďte kontrolu intenzity signálu (kolem 10 000 při rozlišení 2 cm^{-1}) a případně vyladte pozici svazku. Nakonec pozici uložte.
4. Kyvetu zařaďte do cesty plynu vystupujícího z plazmového reaktoru. Celou cestu nejprve proplachujte bez výboje vhodným plynem a opakovaně měřte pozadí. Pozorujte jeho stabilitu.
5. Proveďte vlastní měření. Proměřte absorpční spektra produktů výboje při různých výbojových podmínkách. Identifikujte významné absorpční pásy ve spektru.
6. Vybrané absorpce nasimulujte pomocí databáze Hitran. Simulace použijte ke stanovení koncentrace plynného produktu ve výboji.
7. Simulaci dále použijte ke studiu vlastností absorpčních spekter. Porovnejte skutečné spektrum (nezatížené přístrojovou funkcí) a spektrum naměřené či nasimulované s parametry odpovídajícími spektrometru. Posuďte, jak se oba typy spekter vyvíjejí s rostoucí koncentrací.

Reference

- [1] <https://hitran.org/>
- [2] B. Stuart (2004) Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN 0-470-85428-6

- [3] Bruker Optik (2013) Vertex 80V User Manual. Bruker Optik, Ettlingen. www.brukeroptics.com



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MS
MT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY