

FTIR spektroskopie plynné fáze

DM1, EM1

Zdeněk Navrátil

Ústav fyziky a technologií plazmatu PřF MU, Brno

listopad 2024

Obsah

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

Hamiltonián dvouatomové molekuly

$$H = \hat{H}_{el} + \hat{H}_N + \hat{H}_{so}$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \Delta_{R_T} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R$$

BO aproximace:

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



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + \varepsilon_e(R) - E \right] \chi_N(\vec{R}) = 0 \quad \hat{H}_e \psi_e(\vec{r}_i; R) = \varepsilon_e(R) \psi_e(\vec{r}_i; R)$$

separace radiální a úhlové části ↓

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

Osnova

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

Korekce pro reálnou molekulu

- elastický rotátor (distorze odstředivou silou)

$$E_r = \frac{J^2}{2\mu R_c^2} + \frac{1}{2}k(R_c - R_e)^2, \quad k(R_c - R_e) = \mu\omega^2 R_c$$

↓

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \dots$$

- vibrující rotátor

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2\mu} \langle \psi_v(R) | \frac{1}{R^2} | \psi_v(R) \rangle$$

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2 \dots$$

$$D_v = \frac{h^3}{32\pi^4\mu k} \langle \psi_v(R) | \frac{1}{R^6} | \psi_v(R) \rangle$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v + 1/2) \dots$$

Výběrová pravidla

$$|R_{if}|^2 = |\langle \psi_r^f | \vec{\mu} | \psi_r^i \rangle|^2$$

$$\mu_x = \mu_0 \sin \theta \cos \phi$$

$$\cos \theta = \sqrt{4\pi/3} Y_{10}$$

$$\mu_y = \mu_0 \sin \theta \sin \phi$$

$$\sin \theta \sin \phi = \sqrt{2\pi/3} i [Y_{11} + Y_{1-1}]$$

$$\mu_z = \mu_0 \cos \theta$$

$$\sin \theta \cos \phi = -\sqrt{2\pi/3} [Y_{11} + Y_{1-1}]$$

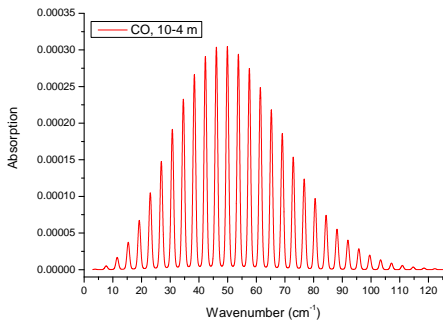
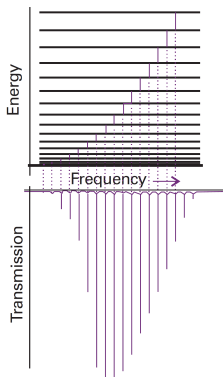
$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{J_1 M_1}^* Y_{J_2 M_2} Y_{J_3 M_3} \sin \theta d\phi d\theta \neq 0$$

pokud $M_1 = M_2 + M_3$ a J_1 , J_2 a J_3 tvoří Δ

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1, \quad \vec{\mu}_0 \neq 0$$

heteronukleární molekuly s permanentním elektrickým dipólovým momentem

Rotační spektra



$$\tilde{\nu} \approx 2B_e(J+1)$$

$$|R_{J+1,J}|^2 = \mu_0^2 \left(\frac{J+1}{2J+1} \right)^2 \sim \frac{\mu_0^2}{2} \quad \text{pro } J \gg 1$$

$$S_{J+1,J} \propto n_J \propto g_J e^{-\frac{E_J}{kT}} = (2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}$$

molekula	B_e (cm^{-1})
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	1.93
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	1.67
$^{16}\text{O}^1\text{H}$	18.91
$^{12}\text{C}^1\text{H}$	14.46

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

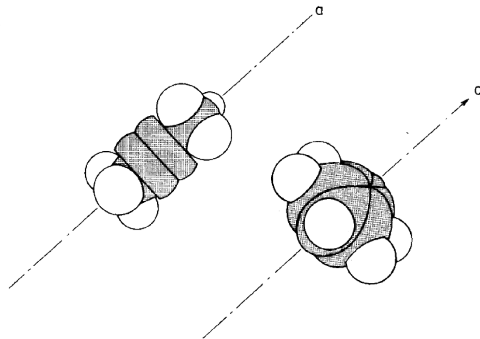
$$I_a = I_b = I_c = I$$

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

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

- jediné rotační číslo J
- stejná výběrová pravidla: $\Delta J = \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$
- Př: CH₄, SiH₄, SF₆

Symmetric top



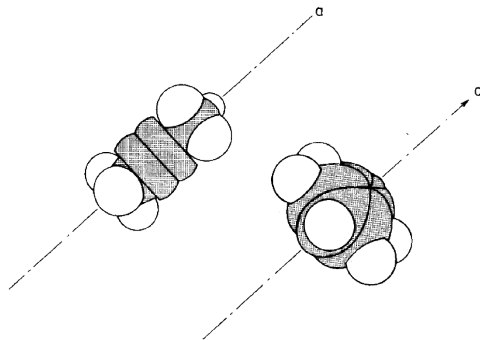
- prolate symmetric top

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

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

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

Symmetric top

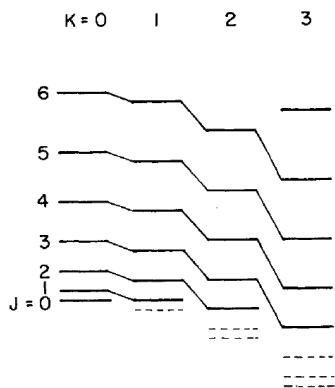


- oblate symmetric top

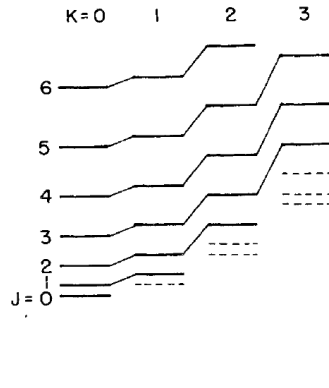
$$I_a = I_b < I_c, \quad A = B > C$$

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

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 vícetomových molekul
- 2 Instrumentace
- 3 Absorpční spektroskopie
- 4 Příklady

Rotující oscilátor

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

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

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

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

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

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 $x(t)$

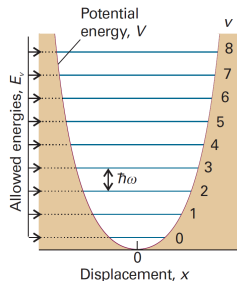
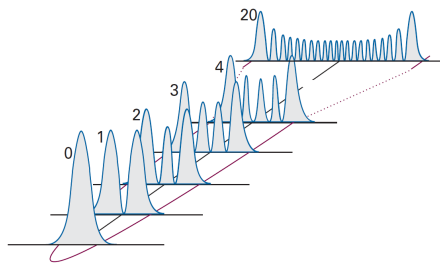
$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi),$$

- 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

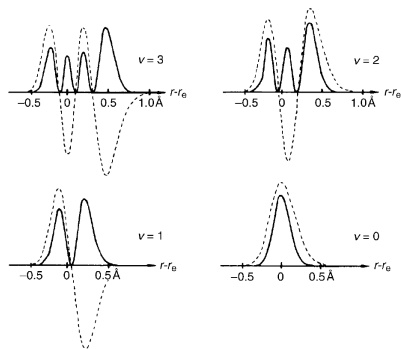
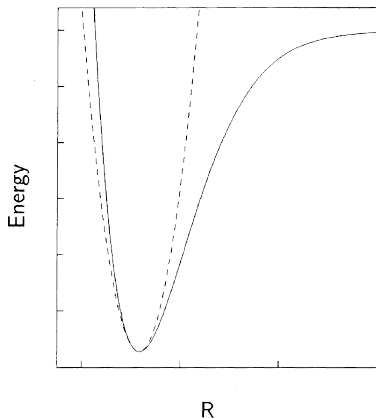
$$E(v) = \hbar\omega(v + 1/2), \quad G(v) = \omega_e(v + 1/2)$$

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

anharmonický případ

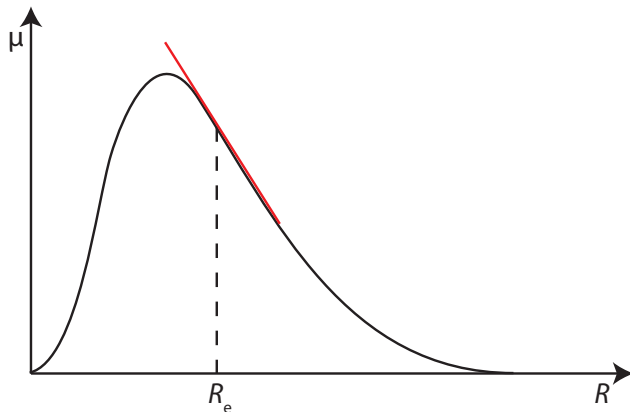
$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 \dots$$

Mechanická anharmonicitata



- mechanická anharmonicitata = 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

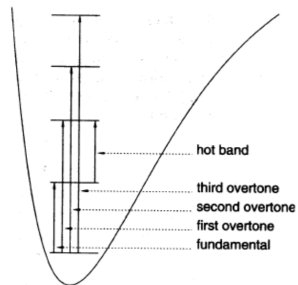
$$\langle v' | \mu(R) | v'' \rangle = \mu_0 \overbrace{\langle v' | v'' \rangle}^0 + \left. \frac{d\mu}{dR} \right|_{R_e} \langle v' | x | v'' \rangle + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\mu}{dR^2} \right|_{R_e} \langle v' | x^2 | v'' \rangle + \dots$$

- 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

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

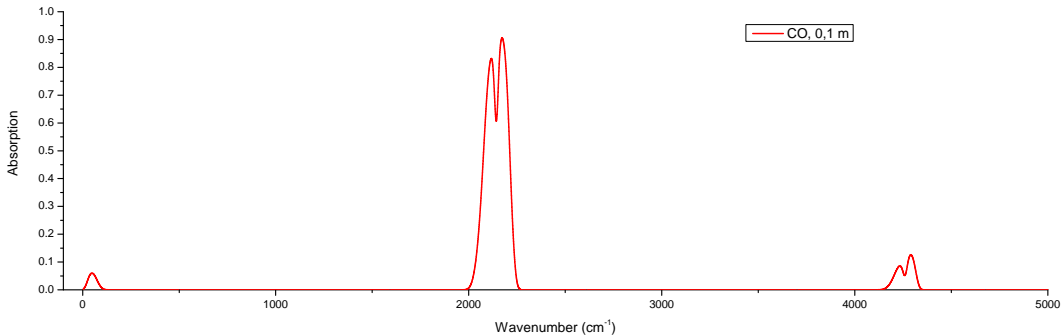
Fundamentální absorpce dvouatomových molekul

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

×

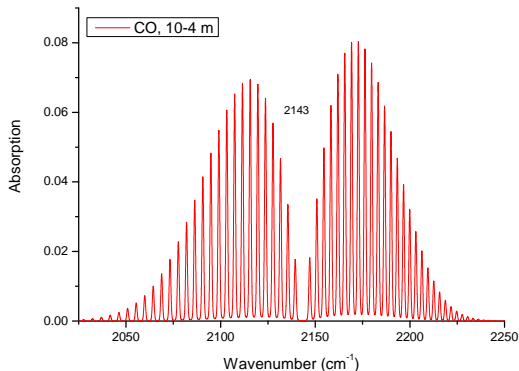
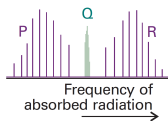
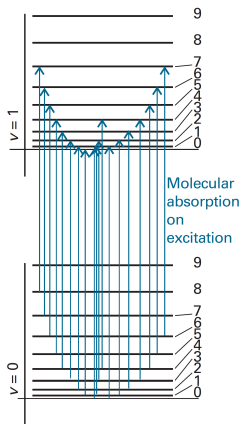
homonukleární molekuly IR záření neabsorbují (N₂, O₂, H₂, ...)

Vyšší harmonické přechody (overtones)



zapotřebí delší absorpční dráhy (~ 1 m)

Vibračně-rotační spektra



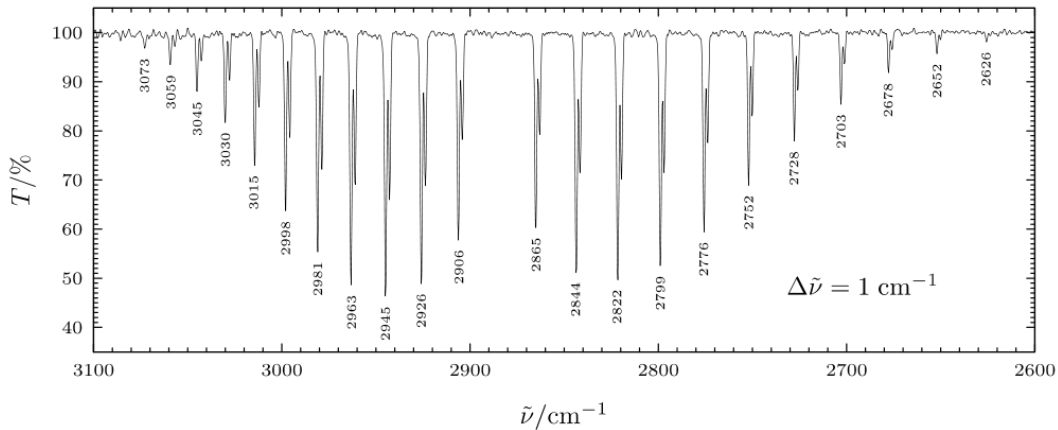
$$\text{větev P: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2$$

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

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

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

Vibračně- rotační spektrum HCl



izotopický efekt Cl^{35} , Cl^{37}

Osnova

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

Stupně volnosti a pohyb molekuly

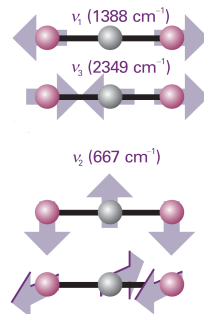
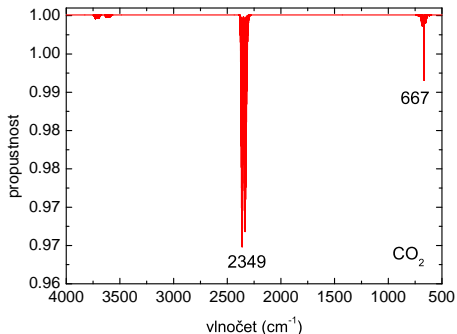
stupňů volnosti molekuly s N atomy	$3N$
na translaci	3
na rotaci	3 (2)
zbývá na vibraci	$3N - 6$ ($3N - 5$)

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 spojnici jader
 - nůžkové (scissoring)
 - kroutivé (twisting)
 - kývavé (wagging)
 - kolébavé (rocking)

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

Př. CO₂

kombinační a vyšší harmonické frekvence

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

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

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

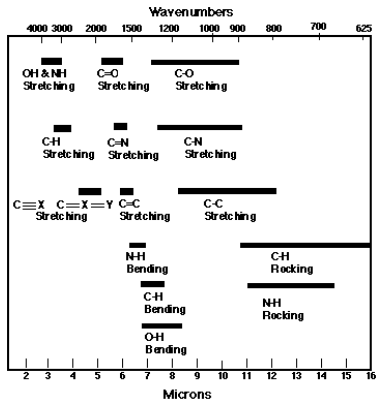
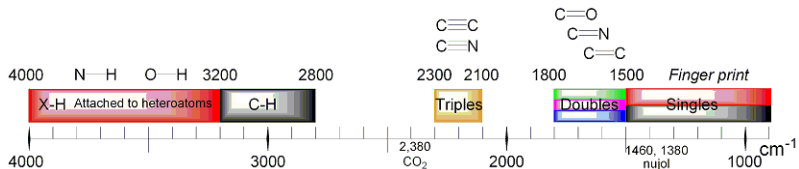
$$782,8 \text{ nm} (12774 \text{ cm}^{-1}) - \nu_1 + 5\nu_3$$

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

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

('Venus bands')

Absorpce vazeb



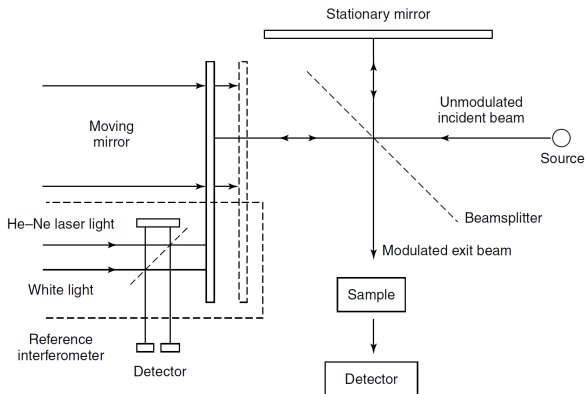
Specifika instrumentace v IR oblasti

- 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, CO_2 , ...)
- křemíkové detektory jsou citlivé do 1100 nm (9000 cm^{-1})
- většina aplikací měří absorpční spektra

Instrumentace

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

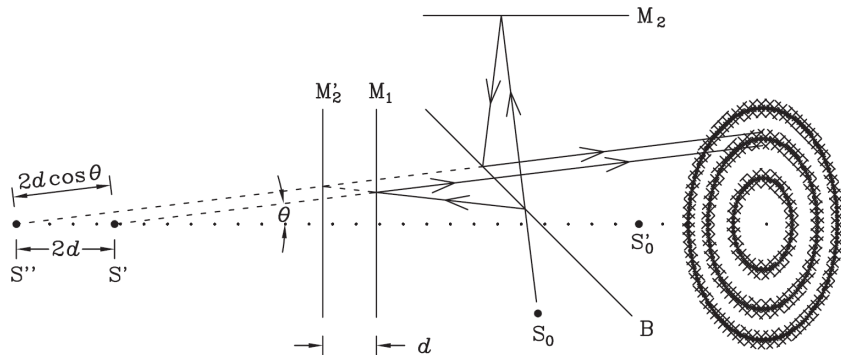
Instrumentace – Michelsonův interferometr



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



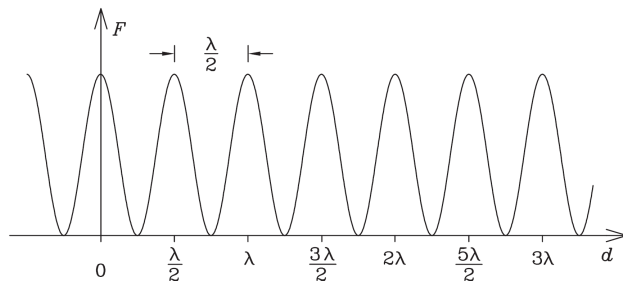
ideální dělič svazku: dva svazky o stejné intenzitě $E(\tilde{\nu}) = \frac{dI}{d\tilde{\nu}}$

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

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

Instrumentace – Michelsonův interferometr

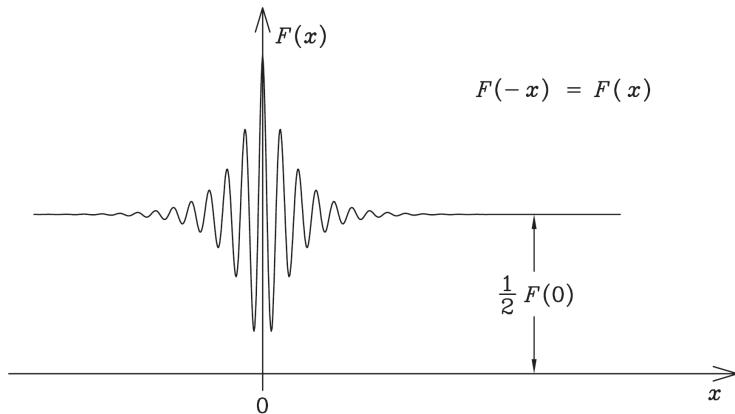
pro monochromatický zdroj



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

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

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

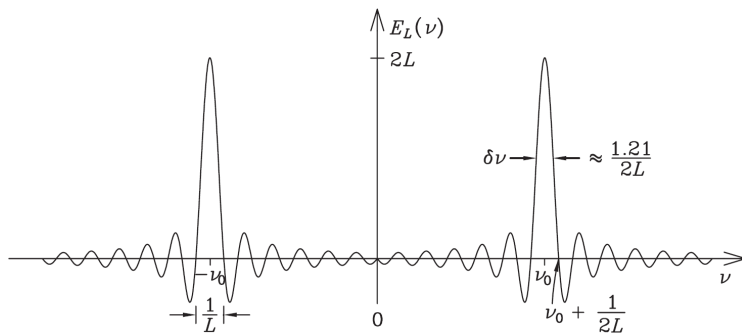
po úpravě

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

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 $x = -L \dots L$

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

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

teoretické rozlišení vlivem délky skenu

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

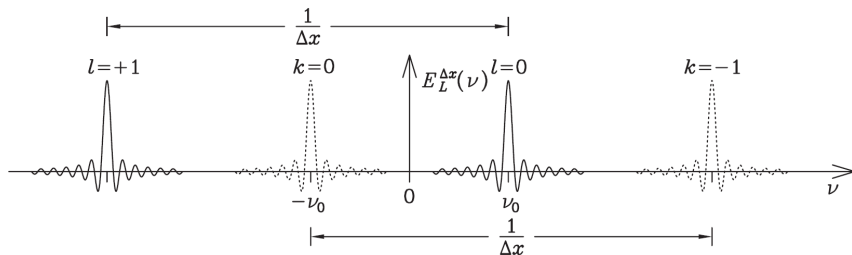
oscilace funkce sinc – apodizace

Vliv diskretizace

skenujeme s krokem Δx :

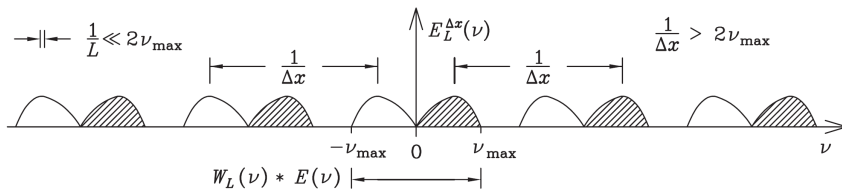
$$[x_j, I_j], \quad x_j = j\Delta x, j = -N \dots N-1; \quad I_j = I(x_j)$$

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



periodicita obou "větvi" s frekvencí $1/\Delta x$ (dosazením $\tilde{\nu}' = \tilde{\nu} + k/\Delta x$ získáme totéž)

Volný spektrální rozsah



překrývání pásů nenastává, pokud

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

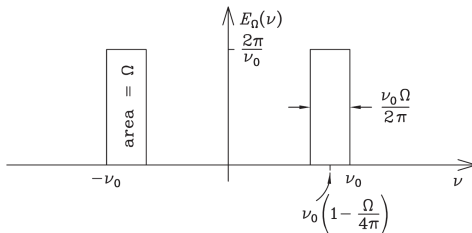
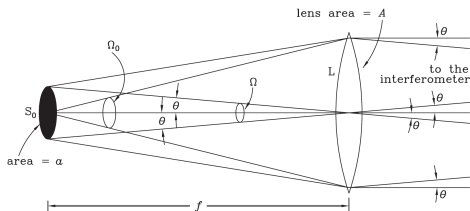
Př. záznam intenzity v každém minimu interference He-Ne laseru:

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

$$\tilde{\nu}_{max} = \frac{1}{2\Delta x} = 7900 \text{ cm}^{-1} = 1,26 \mu\text{m}$$

Spektrometry FTIR dokáží s patřičným vybavením pracovat i v UV/VIS (do 200 nm, $50\,000 \text{ cm}^{-1}$). Musí pak skenovat jemněji.

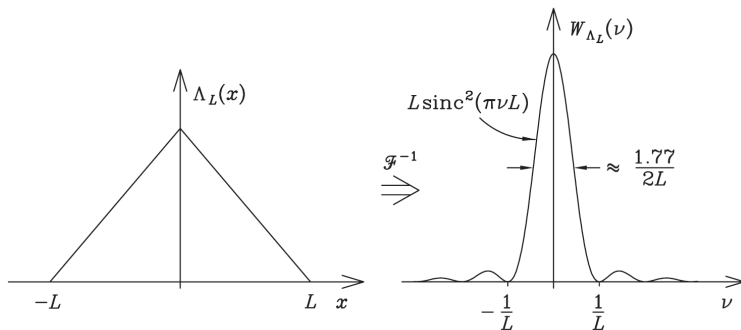
Vliv apertury



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

Apodizace

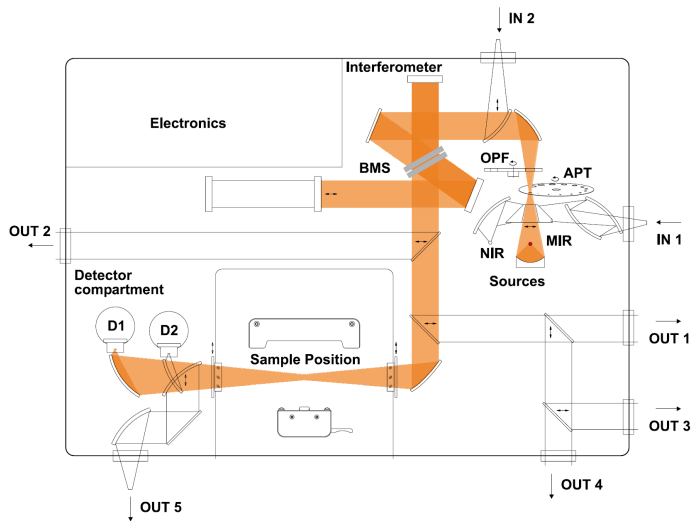
Potlačení oscilací funkce sinc pomocí pomalejšího „ořznutí“



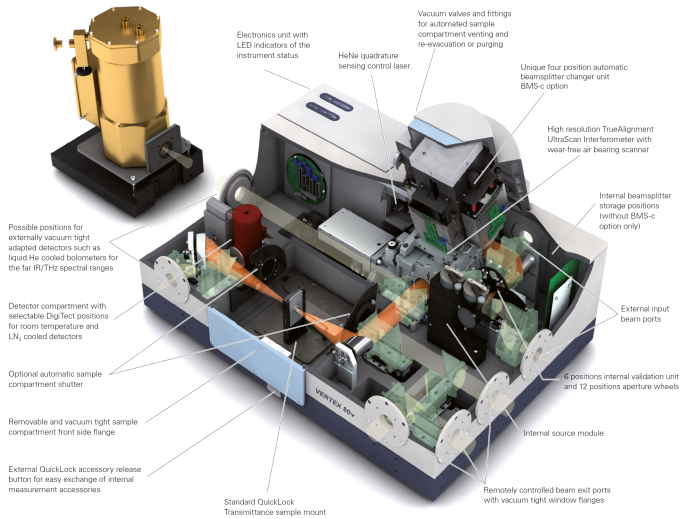
širší centrální maximum, utlumenější vedlejší maxima

speciální funkce: Blackman-Harris 3-Term

Bruker Vertex 80V



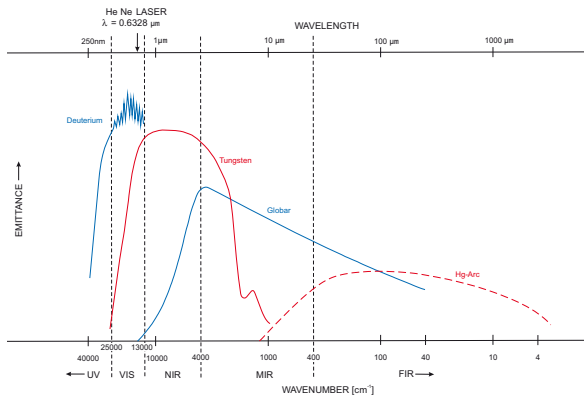
Bruker Vertex 80V



Bruker Vertex 80V

VERTEX Series		VERTEX 70v	VERTEX 80	VERTEX 80v
Performance	Spectral Range	Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV 10 cm ⁻¹ to 28,000 cm ⁻¹ (360 nm)	Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV 10 cm ⁻¹ to 50,000 cm ⁻¹ (200 nm)	Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV 5 cm ⁻¹ to 50,000 cm ⁻¹ (200 nm)
	Spectral Resolution	Better than 0.4 cm ⁻¹ (apodized), optional 0.16 cm ⁻¹	Better than 0.2 cm ⁻¹ (apodized), optional better than 0.06 cm ⁻¹	Better than 0.2 cm ⁻¹ (apodized), optional better than 0.06 cm ⁻¹
Optics Bench	Optics Housing	Standard vacuum or purgeable, includes dry vacuum pump	Standard sealed and purgeable	Standard vacuum or purgeable, 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
Optional Components & Electronics	Detectors internal	Up to two 24 bit dual-channel ADC DigiTect™	Up to two 24 bit dual-channel ADC DigiTect™	Up to two 24 bit dual-channel ADC 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 NIR and external water cooled MIR, Tungsten and Hg-Arc	Internal air cooled MIR, optional Tungsten NIR and external water cooled MIR, Tungsten, Hg-Arc and air cooled Deuterium	Internal MIR, optional Tungsten NIR and external water cooled MIR, Tungsten, Hg-Arc and air 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
Dedicated Techniques	Rapid Scan	>70 spectra/sec at 16 cm ⁻¹ spectral resolution	>110 spectra/sec at 16 cm ⁻¹ spectral resolution	>110 spectra/sec at 16 cm ⁻¹ spectral resolution
	Slow Scan & Step Scan	100 Hz (0.0063 cm/sec), Phase modulation and internal demodulation, Temporal resolution 6 μsec/2.5 nsec	10 Hz (0.0063 cm/sec), Phase modulation and internal demodulation, Temporal resolution 6 μsec/2.5 nsec	10 Hz (0.0063 cm/sec), Phase modulation and internal demodulation, Temporal resolution 6 μsec/2.5 nsec
External Accessories	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			
Software	Integrated OPUS operation and evaluation software, fully validated, IQ/OQ/PQ test standards, 21 CFR Part 11 compliant			

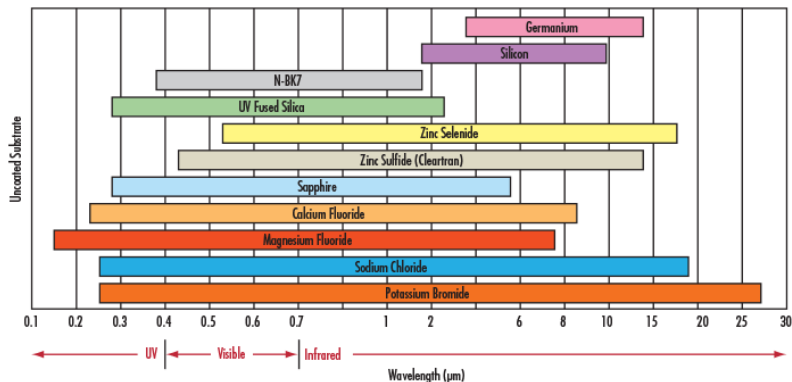
Zdroje spojitého spektra pro IR oblast



Planckovy zářiče s teplotou 1300-2000 K

- Globar (SiC), Nernstův zářič (ZrO₂ ...) – MIR (200-4000 cm⁻¹)
- wolframové vlákno – NIR (do 2,5 μm)
- vysokotlaký Hg oblouk – FIR (35-200 cm⁻¹) – svítí křemenná baňka

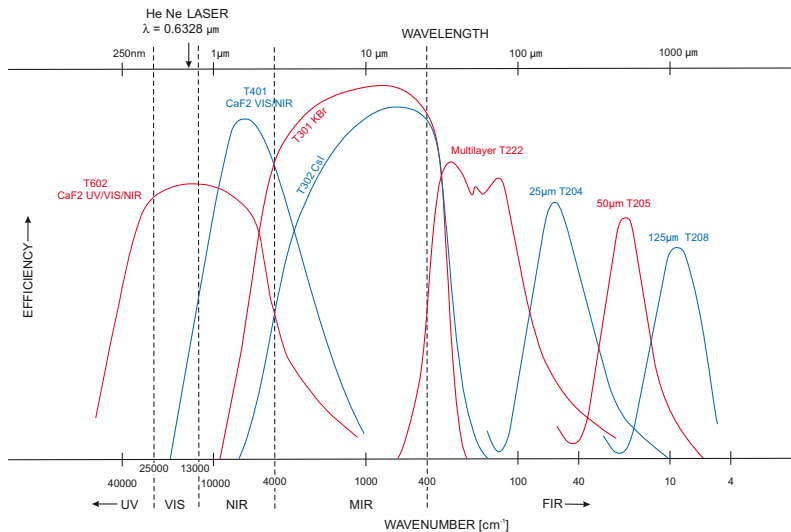
Propustnost látek v IR oblasti



- okénka z Si, Ge, CaF₂, ZnSe, NaCl, KBr . . .
- odolnost kyvety vůči vnějšímu podtlaku
- možnost ohřevu stěn kyvety
- více průchodu (Whiteova, Herriotova cela)

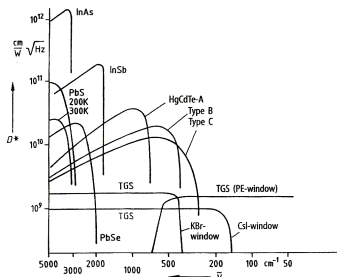


Děliče intenzity



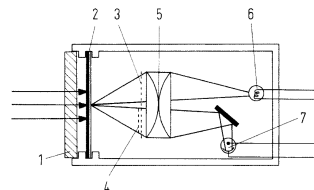
Detektory pro IR oblast

- tepelné (teploměry, spíše pomalé)
 - pneumatické: Golayova cela
 - odporové: bolometr (odporový teploměr – Pt/Ni/termistor)
 - termoelektrické: thermopile (baterie termočlánků)
 - pyroelektrické: spontánní polarizace dielektrika teplotní změnou (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)



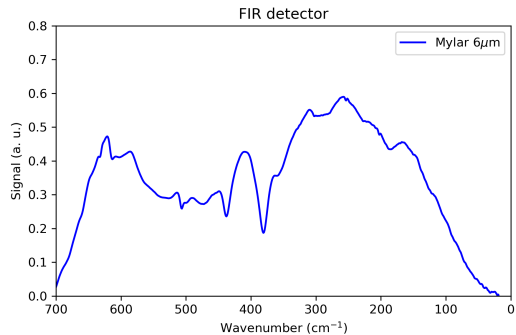
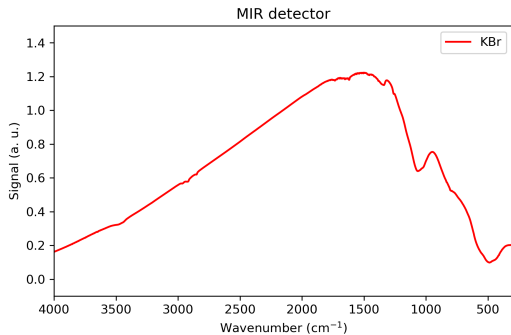
Material	Betriebs-temperatur T/K	E_g/eV	$\lambda_c/\mu\text{m}$	$\bar{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$
PbS	295	0.42	2.9	3500
PbSe	195	0.23	5.4	1800
Photo-Halbleiter	$\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$	77	12	850
	$\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$			
Dioden-Halbleiter	Ge : Hg	0.09	14	700
	: Cd	0.06	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 μm

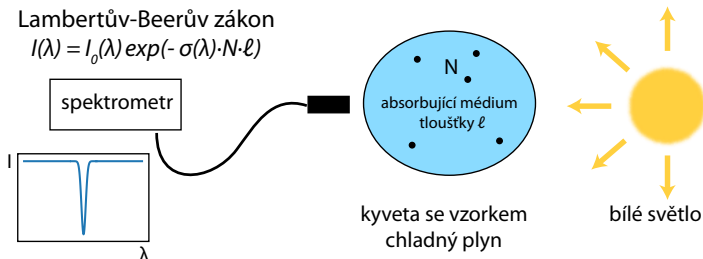
Bruker Vertex 80V – detektory



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)

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

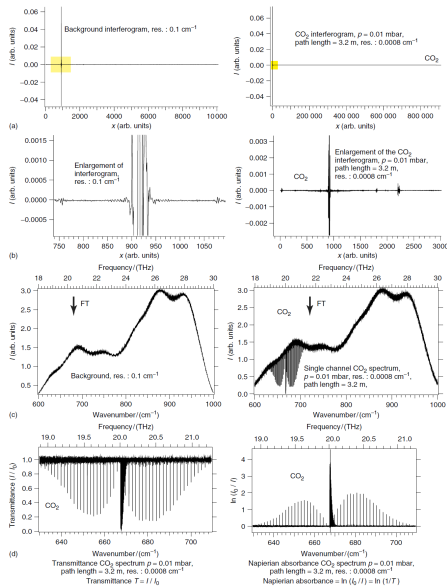
- absorbance (dekadická)

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

- 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 (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 ⁻¹
<i>S</i>	Intensity	10/10	Real	cm ⁻¹ /(molecule cm ⁻²) at standard 296 K
<i>R</i>	Weighted square of the transition moment	10/0	Real	Debye ² (for an electric dipole transition)
<i>A</i>	Einstein <i>A</i> -coefficient	0/10	Real	s ⁻¹
γ_{air}	Air-broadened half-width	5/5	Real	HWHM at 296 K (in cm ⁻¹ atm ⁻¹)
γ_{self}	Self-broadened half-width	5/5	Real	HWHM at 296 K (in cm ⁻¹ atm ⁻¹)
<i>E''</i>	Lower-state energy	10/10	Real	cm ⁻¹
<i>n_{air}</i>	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	cm ⁻¹ atm ⁻¹ 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
<i>Ierr</i>	Uncertainty indices	3/6	Integer	Accuracy for 3/6 critical parameters (<i>v</i> , <i>S</i> , γ_{air}/v , <i>S</i> , γ_{air} , γ_{self} , <i>n_{air}</i> , δ_{air}), see Table 5
<i>Iref</i>	Reference indices	6/12	Integer	References for 3/6 critical parameters (<i>v</i> , <i>S</i> , γ_{air}/v , <i>S</i> , γ_{air} , γ_{self} , <i>n_{air}</i> , δ_{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

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

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

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

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

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

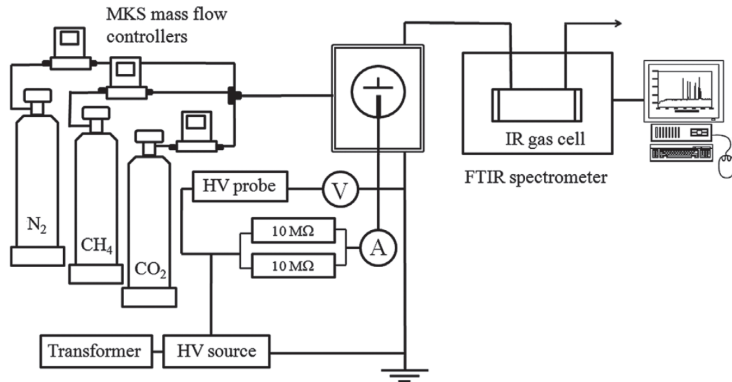
Databáze HITRAN – absorpční koeficient

'monochromatic absorption coefficient [1/(molecule cm⁻²)]' – absorpční účinný průřez

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

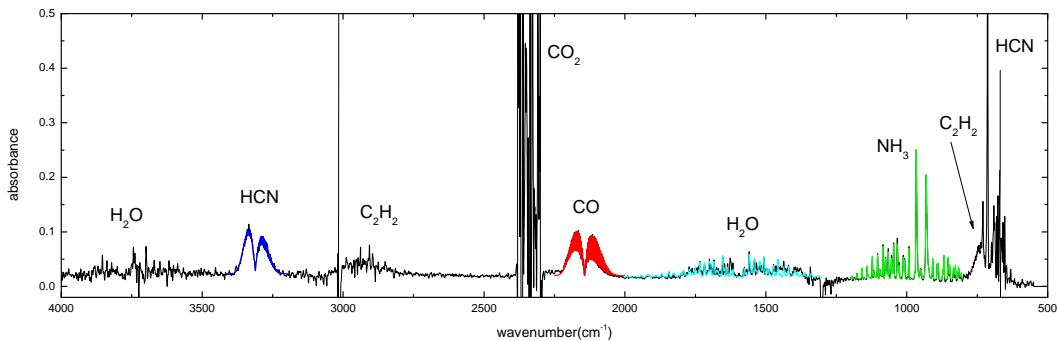
absorpční koeficient dostaneme po vynásobení koncentrací N v [molecule cm⁻³]

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

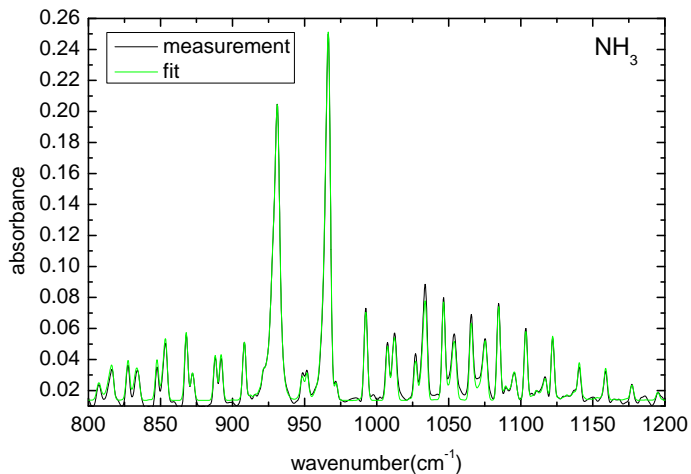
Koronový výboj ve směsích N_2 - CH_4 

- atmosférický tlak
- analýza stabilních produktů
- časově nerozlišené měření

Koronový výboj ve směsích N₂-CH₄



FTIR spektra – fit



Koronový výboj ve směsích N₂-CH₄

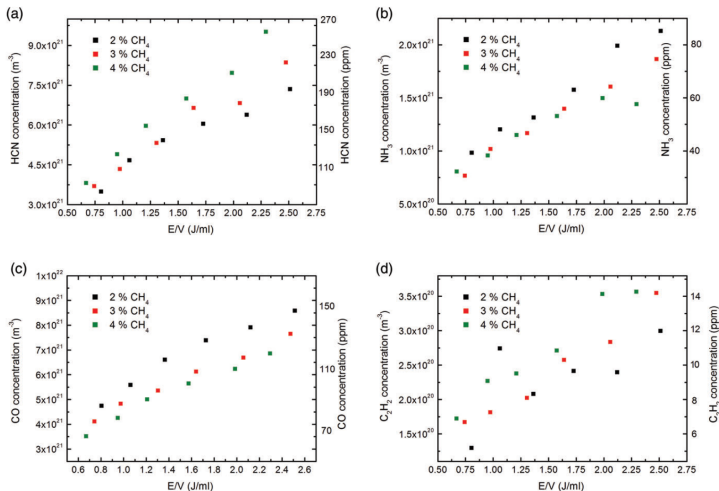
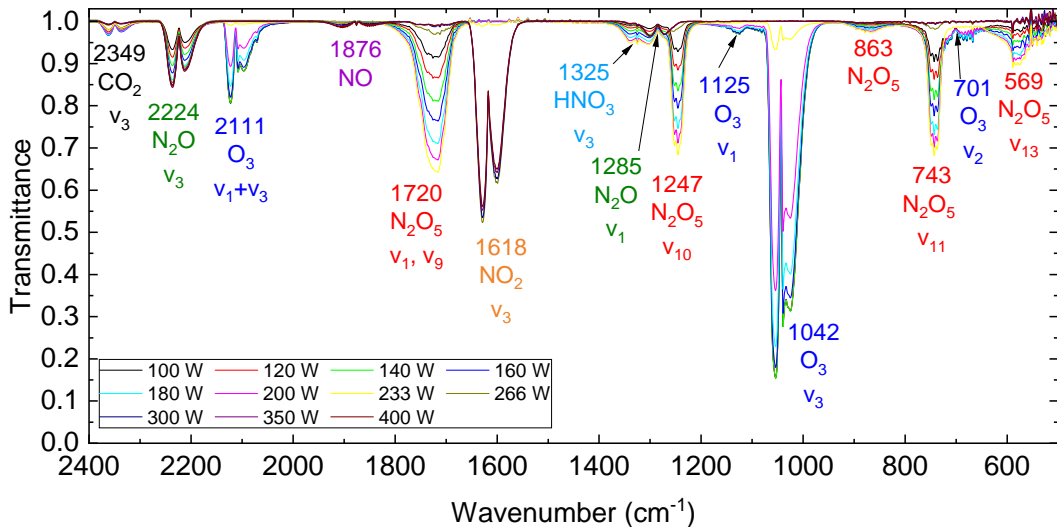
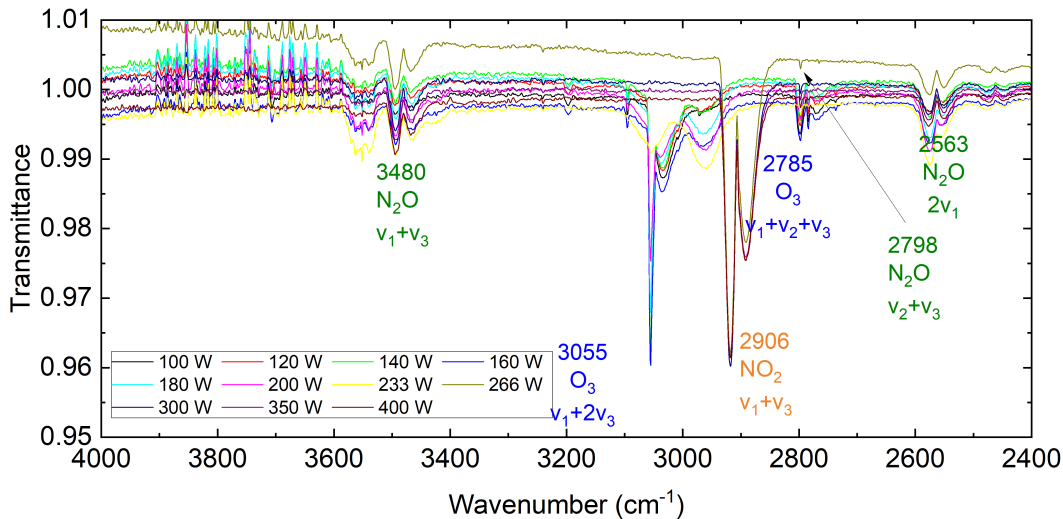


FIGURE 6 Dependence of (a) HCN, (b) NH₃, (c) CO, and (d) C₂H₂ concentrations on specific input energy for different initial concentrations of CH₄ and 1% CO₂

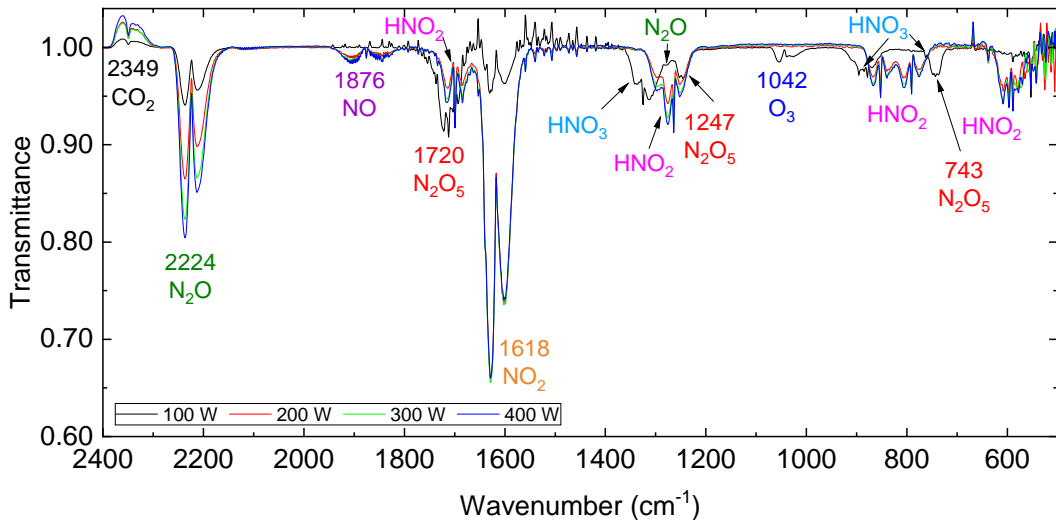
Analýza produktů koplanárního výboje – N₂/O₂



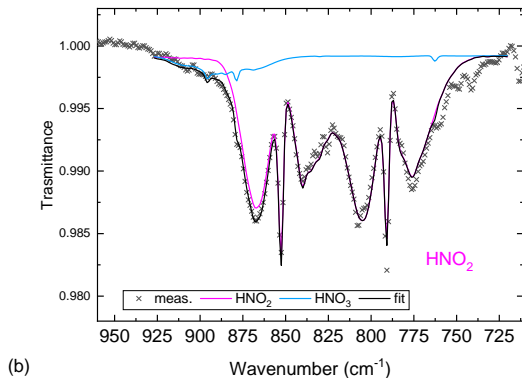
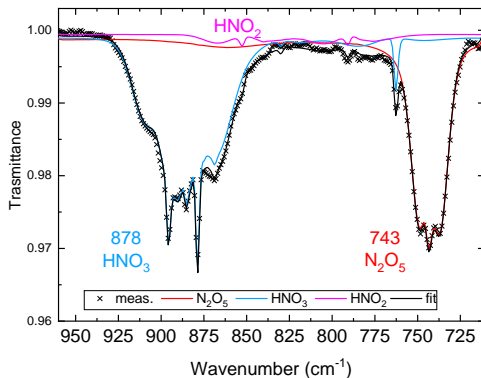
Analýza produktů koplanárního výboje – N₂/O₂ – overtones



Analýza produktů koplanárního výboje – vzduch

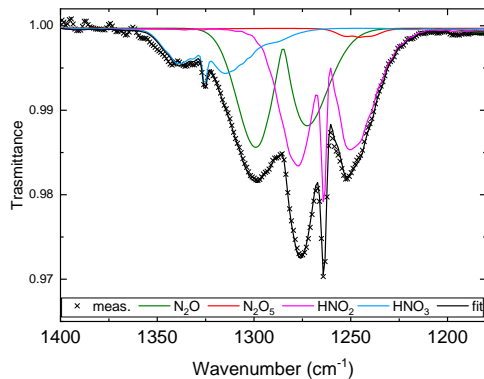
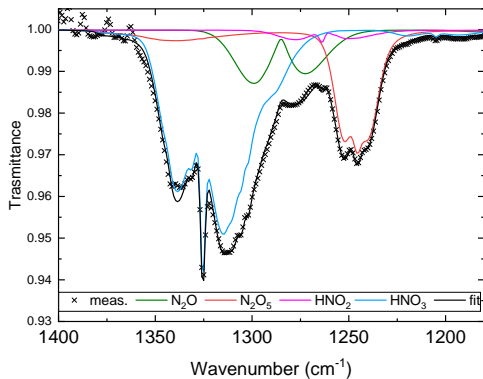


Analýza produktů koplánárního výboje



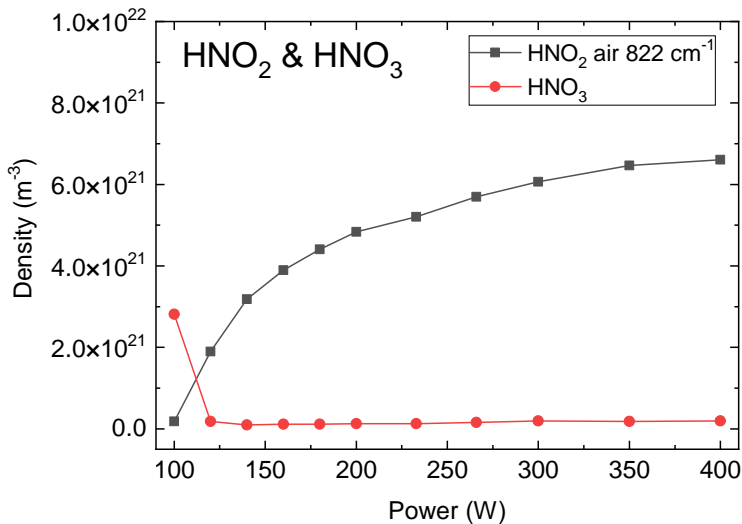
Example of peaks fit in $950-720\text{ cm}^{-1}$ region for power of (a) 100 W and (b) 120 W and humid ambient air. The HNO_3 absorption peak is clearly replaced by HNO_2 absorption.

Analýza produktů koplanárního výboje

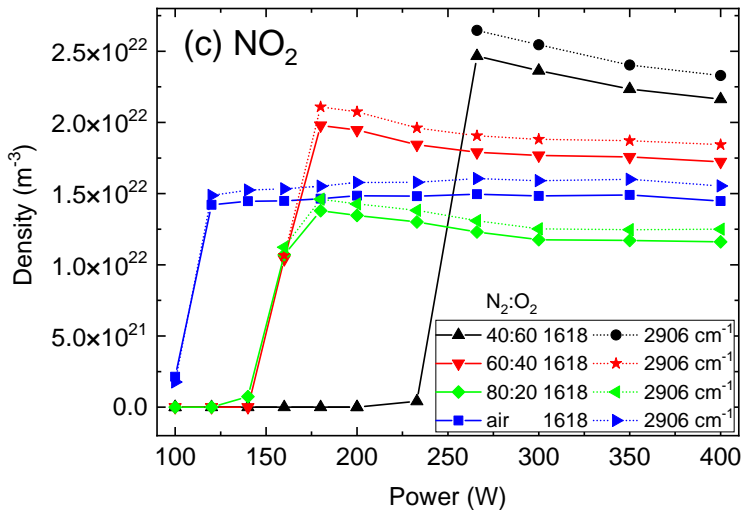


Example of peak fit in $1400-1180\text{ cm}^{-1}$ region using four curve fitting for powers (a) 100 W and (b) 120 W in air. The shape is different because of strong decrease of N_2O_5 and HNO_3 densities between these powers. (Note the different scale of y-axes.)

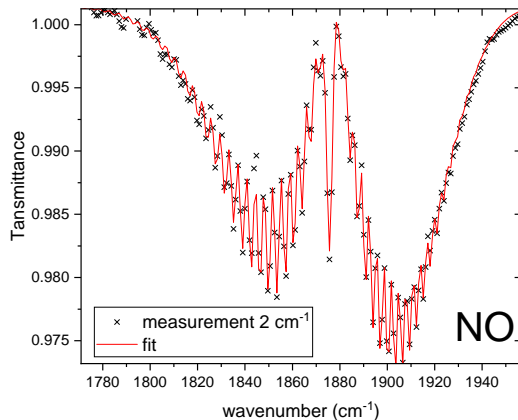
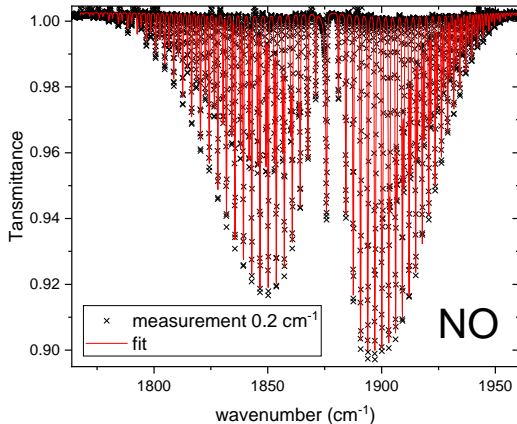
Analýza produktů koplanárního výboje – kyseliny



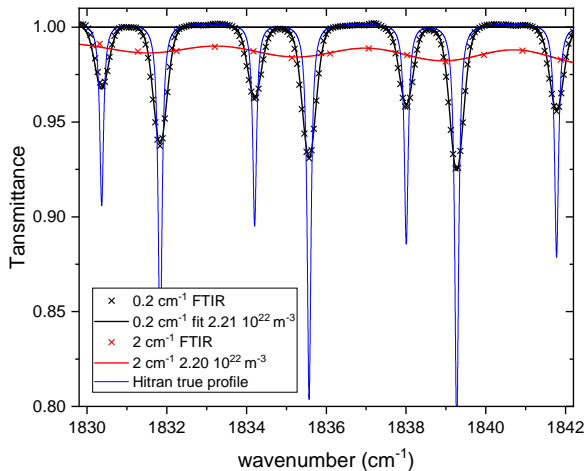
Porovnání užití různých módů NO₂



Vliv rozlišení a přstrojová funkce

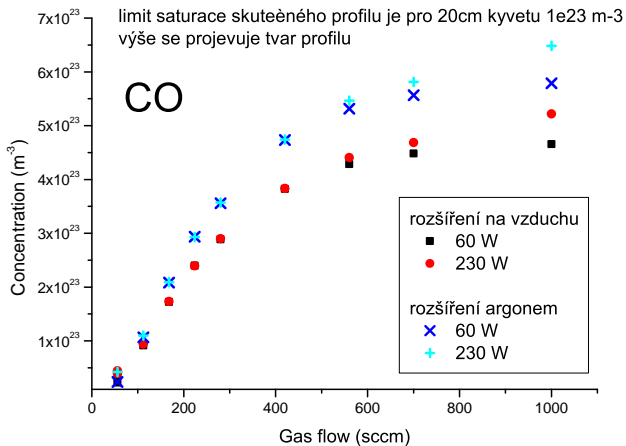


Vliv rozlišení a přístrojová funkce

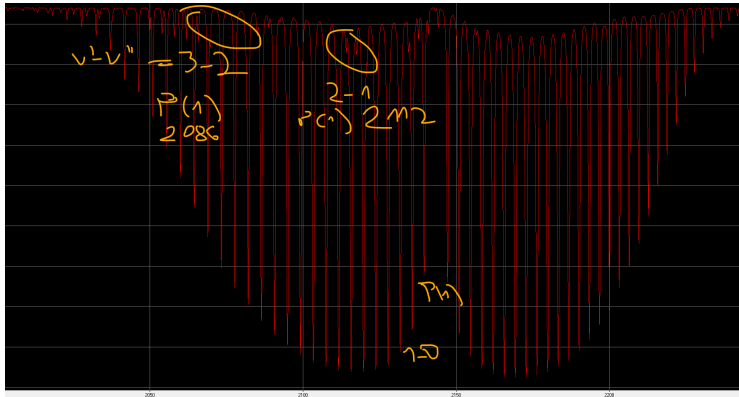


- bez zahrnutí přístrojové funkce nelze fitem dospět ke korektnímu výsledku
- při široké přístrojové funkci lze podcenit možnost saturace
- je zapotřebí znát skutečný profil čar

Vliv profilu čar při saturaci CO



Hot bands – CO



předpoklad stejné vibrační a rotační teploty při výpočtech

Doporučení pro praktikum

molekula	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
N ₂ O v ₁ NN stretch	2224
N ₂ O v ₃ NO stretch	1270
N ₂ O v ₂ bend	585
NO	1876
NO ₂ v ₃	1618
CO	2143
CO ₂ v ₃	2349

Software

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