

FTIR spektroskopie plynné fáze

Diagnostické metody 2

Zdeněk Navrátil

Ústav fyzikální elektroniky PřF MU, Brno

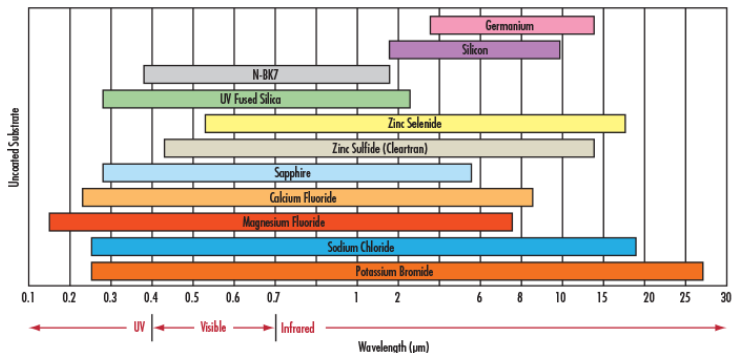
Obsah

- 1 Instrumentace
- 2 Spektra molekul
- 3 Absorpční spektroskopie
- 4 Příklady

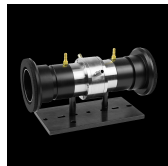
Odlišnost instrumentace v IR oblasti

- propustnost materiálů (křemenné sklo do $2,7 \mu\text{m}$)
- v monochromátoru dochází k absorpci (vodní pára, CO_2, \dots)
- křemíkové detektory jsou citlivé do 1100 nm (9000 cm^{-1})
- IR oblast je rozsáhlá ($100 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)
- většina aplikací měří absorpční spektra

Propustnost látek v IR oblasti

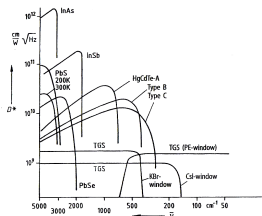


- okénka z Si, Ge, CaF₂, ZnSe, NaCl, KBr...
- odolnost kyvety vůči vnějšímu podtlaku
- možnost ohřevu stěn kyvety
- více průchodů (Whiteova, Herriotova cela)



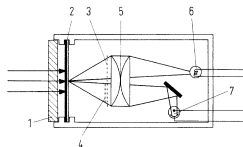
Detektory pro IR oblast

- 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 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) \cdot H_2SO_4)
- fotoelektrické (vnitřní fotoefekt)
 - fotoodporové
 - fotovoltaické (diodové)



Material	Betriebs-temperatur /DK	E_g /eV	$\lambda_c/\mu\text{m}$	$\bar{\nu}_c/\text{cm}^{-1}$
PbS	295	0.42	2.9	3500
PbSe	195	0.23	5.4	1800
Photo-Halbleiter $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	77	0.1	12	850
Ge : Hg		0.09	14	700
: Cd		0.06	21	500
Dioden-Halbleiter : B		0.0104	120	90
: 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

Zdroje pro IR oblast

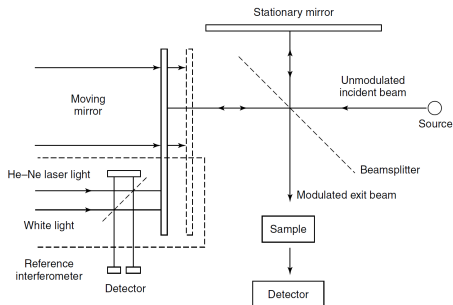
Planckovy zářiče s teplotou 1500-2000 K

- Globar (SiC), Nernstův zářič ($\text{ZrO}_2 \dots$) – MIR (200-4000 cm^{-1})
- wolframové vlákno – NIR (do 2,5 μm)
- vysokotlaký Hg oblouk – FIR (35-200 cm^{-1}) (svítí křemenná baňka)

Instrumentace

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

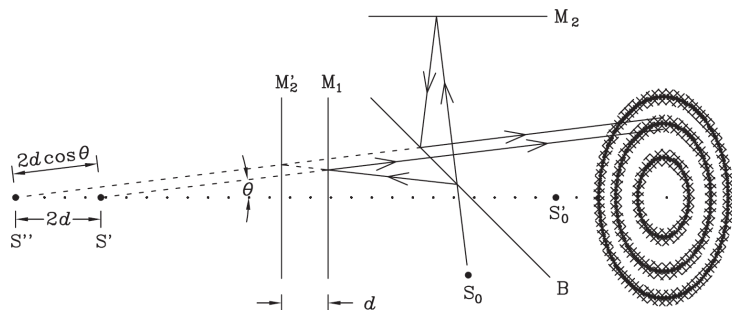
Instrumentace – Michelsonův interferometr



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



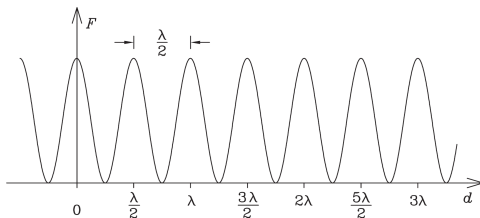
ideální dělič svazku: dva svazky o stejné intenzitě $E(\tilde{\nu}) = \frac{dI}{d\tilde{\nu}}$

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

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

Instrumentace – Michelsonův interferometr

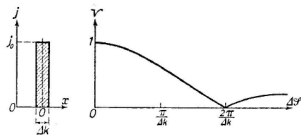
pro monochromatický zdroj



pro bílé světlo

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

Viditelnost interference

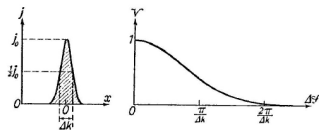


(a)

$$= j_0 \text{ when } |x| < \frac{1}{2}\Delta k,$$

$$= 0 \text{ when } |x| > \frac{1}{2}\Delta k,$$

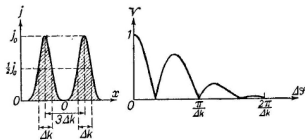
$$V = \frac{|\sin(\frac{1}{2}\Delta k \Delta \mathcal{S})|}{|\frac{1}{2}\Delta k \Delta \mathcal{S}|}.$$



(b)

$$= j_0 e^{-\alpha^2 x^2},$$

$$V \sim e^{-\left(\frac{\Delta \mathcal{S}}{2\alpha}\right)^2}.$$



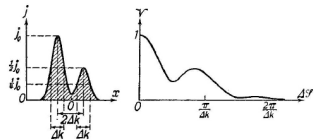
(c)

$$j = j_0 e^{-(\alpha x + \beta)^2} + j_0 e^{-(\alpha x - \beta)^2},$$

$$V \sim e^{-\left(\frac{\Delta \mathcal{S}}{2\alpha}\right)^2} \left| \cos\left(\frac{\beta}{\alpha} \Delta \mathcal{S}\right) \right|,$$

with

$$\frac{\beta}{\alpha \Delta k} = \frac{3}{2}.$$



(d)

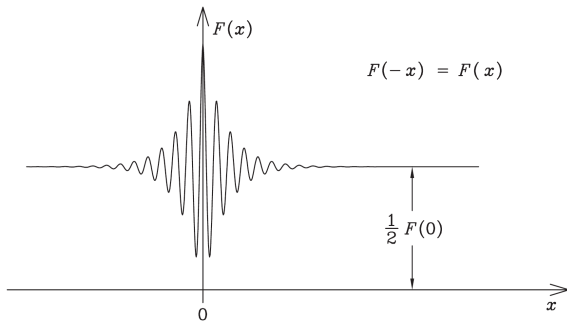
$$j = j_0 e^{-(\alpha x + \beta)^2} + \frac{1}{2} j_0 e^{-(\alpha x - \beta)^2},$$

$$V \sim \frac{1}{2} e^{-\left(\frac{\Delta \mathcal{S}}{2\alpha}\right)^2} \sqrt{5 + 4 \cos\left(\frac{2\beta}{\alpha} \Delta \mathcal{S}\right)},$$

with

$$\frac{\beta}{\alpha \Delta k} = 1.$$

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

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

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

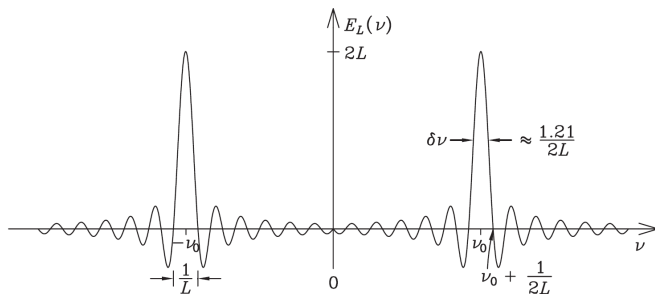
po úpravě

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

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

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

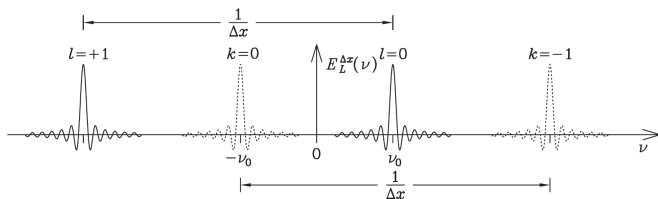
oscilace funkce sinc – apodizace

Vliv diskretizace

skenujeme s krokem Δx :

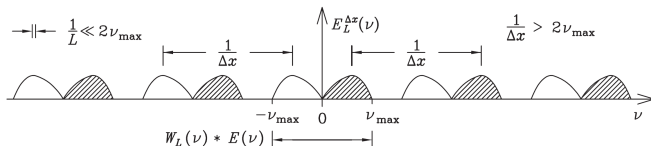
$$[x_j, I_j], \quad x_j = j\Delta x, j = -N \dots N-1; \quad I_j = I(x_j)$$

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



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

Volný spektrální rozsah



překrývání pásů nenastává, pokud

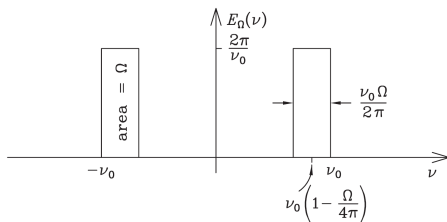
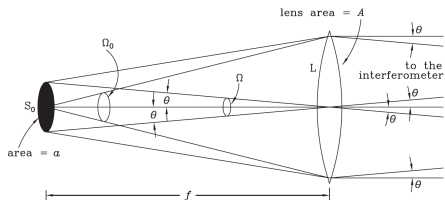
$$1/\Delta x \geq 2\tilde{\nu}_{\max}$$

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

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

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

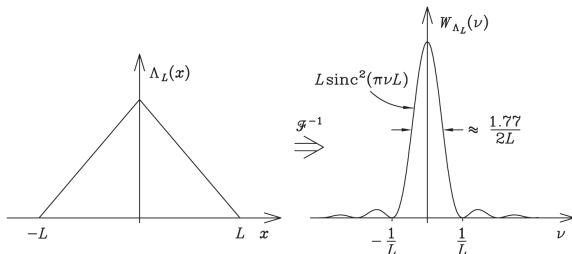
Vliv apertury



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

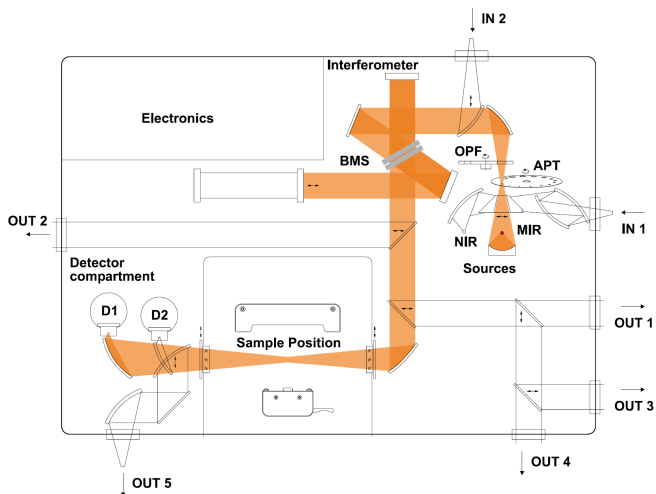
Apodizace

Potlačení oscilací funkce sinc pomocí pomalejšího „oříznutí“

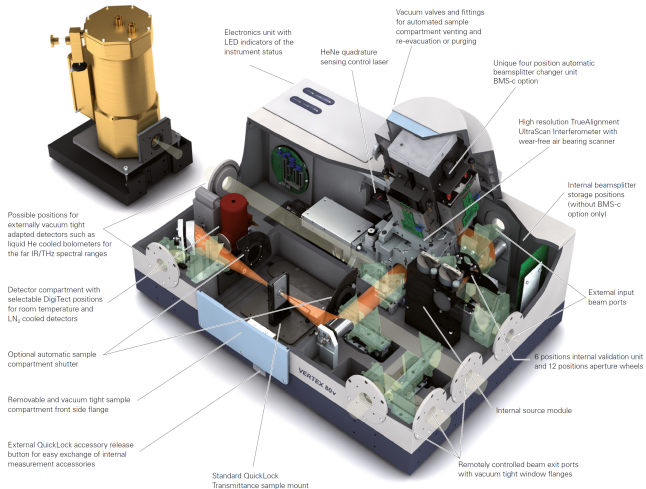


širší centrální maximum, utlumenější vedlejší maxima

Brucker Vertex 80V



Brucker Vertex 80V

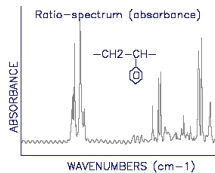
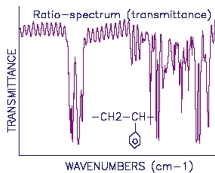
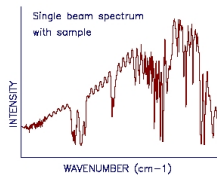
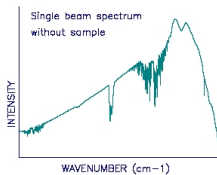
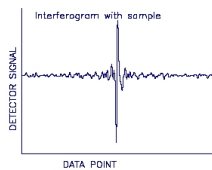
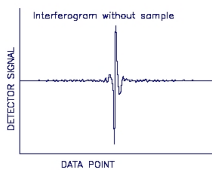


Brucker Vertex 80V

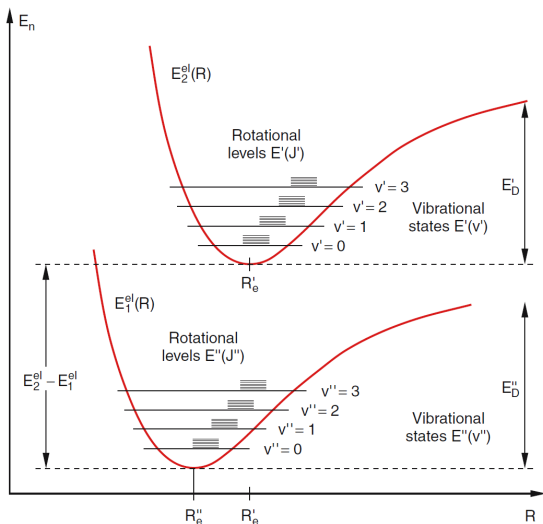
VERTEX Series		VERTEX 70v	VERTEX 80	VERTEX 80v
Performance	Spectral Range	Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV 10 cm ⁻¹ to 28,000 cm ⁻¹ (360 nm)	Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV 10 cm ⁻¹ to 50,000 cm ⁻¹ (200 nm)	Mid-IR, NIR, Far-IR/THz, Visible/UV 5 cm ⁻¹ to 50,000 cm ⁻¹ (200 nm)
	Spectral Resolution	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 or 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™
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 (0.00063 cm/sec), Phase modulation and internal demodulation, Temporal resolution 6 µsec/2.5 nsec	10 Hz (0.00063 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			

pyroelektrický detektor DLaTGS

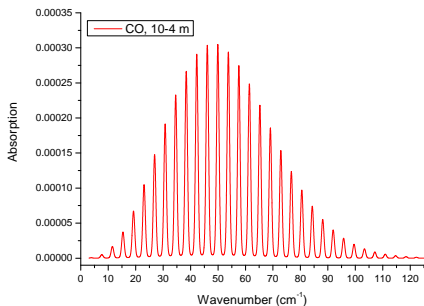
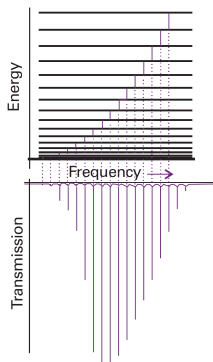
FTIR spectra



Stavy molekuly



Rotační spektra



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

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

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

$$\tilde{\nu} \approx 2B_e(J+1), \quad \Delta J = \pm 1, \quad \tilde{\mu} \neq 0 \quad (1)$$

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

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

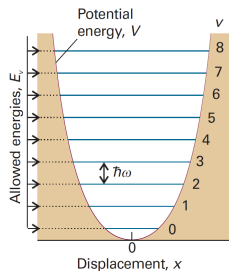
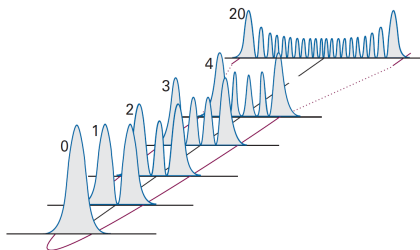
- řešením je časová závislost výchylky $x(t)$

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

- 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



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

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

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

- při absorpci/emisi fotonu platí $\Delta v = \pm 1$ ($\pm n$ pro $\frac{d^n \bar{\mu}}{dx^n} \neq 0$)

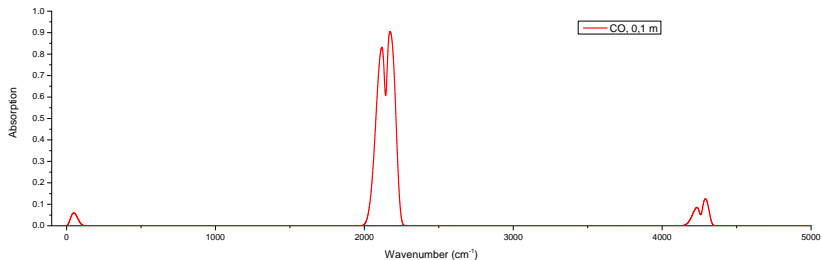
Fundamentální absorpce dvouatomových molekul

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

×

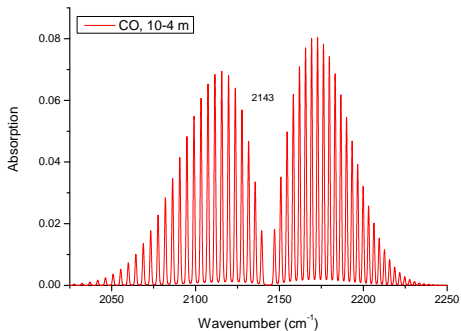
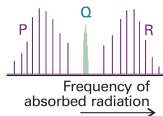
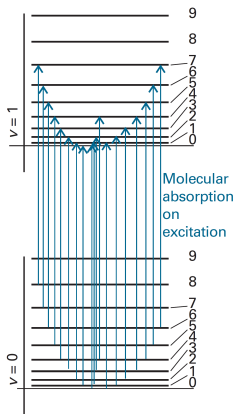
homonukleární molekuly IR záření neabsorbují (N₂, O₂, H₂, ...)

Vyšší harmonické přechody (overtones)



zapotřebí delší absorpční dráhy (~ 1 m)

Vibračně-rotací spektra



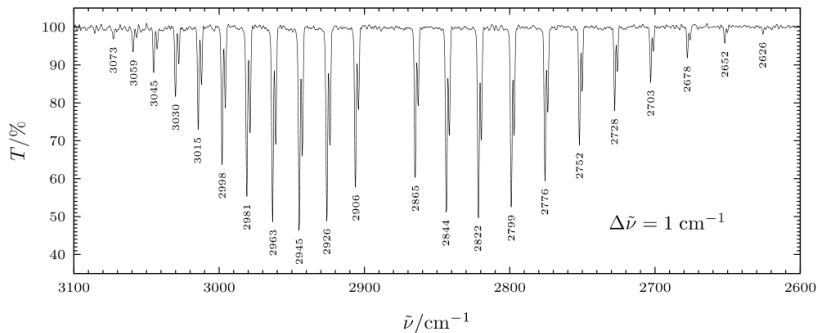
$$\text{větev P: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2$$

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

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

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

Vibračně-rotací spektrum HCl



izotopový efekt

Stupně volnosti a pohyb molekuly

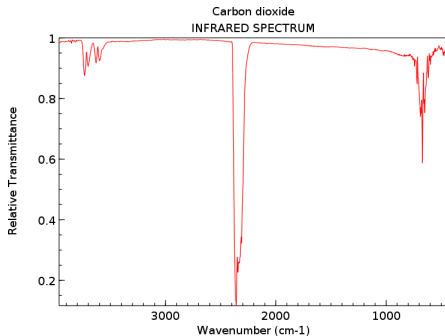
stupňů volnosti molekuly s N atomy	$3N$
na translaci	3
na rotaci	3 (2)
zbývá na vibraci	$3N - 6$ ($3N - 5$)

velké rozdíly ve frekvencích vazeb → charakteristické vibrace vazeb
skeletární vibrace

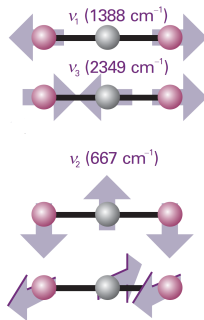
Normální vibrační módy víceatomových molekul

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

stretch
bend

Př. CO₂

NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



kombinační a vyšší harmonické frekvence

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

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

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

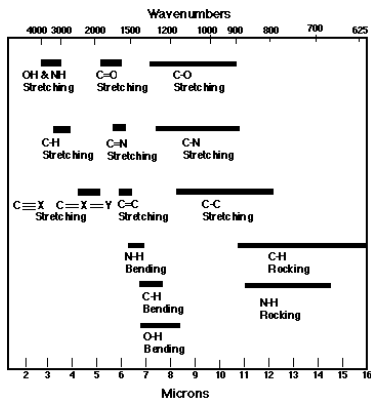
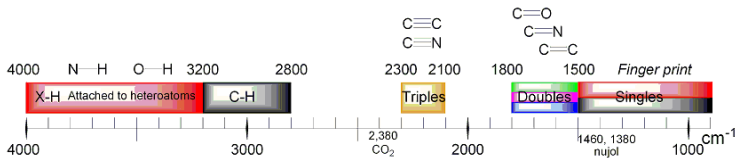
$$782,8 \text{ nm} (12774 \text{ cm}^{-1}) - \nu_1 + 5\nu_3$$

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

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

('Venus bands')

Stupně volnosti a pohyby molekuly



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

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

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^o</i>	Lower-state energy	10/10	Real	cm ⁻¹
<i>n_{air}</i>	Temperature-dependence exponent for γ_{air}	4/4	Real	unitless, with $\gamma_{air}(T) = \gamma_{air}(T_0) \times (T_0/T)^{n_{air}}$
δ_{air}	Air pressure-induced line shift	8/8	Real	cm ⁻¹ atm ⁻¹ at 296 K
<i>V^u</i>	Upper-state “global” quanta	3/15	Hollerith	see Table 3
<i>V^l</i>	Lower-state “global” quanta	3/15	Hollerith	see Table 3
<i>Q^u</i>	Upper-state “local” quanta	9/15	Hollerith	see Table 4
<i>Q^l</i>	Lower-state “local” quanta	9/15	Hollerith	see Table 4
<i>lerr</i>	Uncertainty indices	3/6	Integer	Accuracy for 3/6 critical parameters (<i>v</i> , <i>S</i> , γ_{air} / <i>v</i> , <i>S</i> , γ_{self} , 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} / <i>v</i> , <i>S</i> , γ_{self} , δ_{air})
*	Flag	0/1	Character	Availability of program and data for the case of line mixing
<i>g^u</i>	Statistical weight of the upper state	0/7	Real	See details in Ref. [3]
<i>g^l</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

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

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

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

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

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

Databáze HITRAN – absorpční koeficient

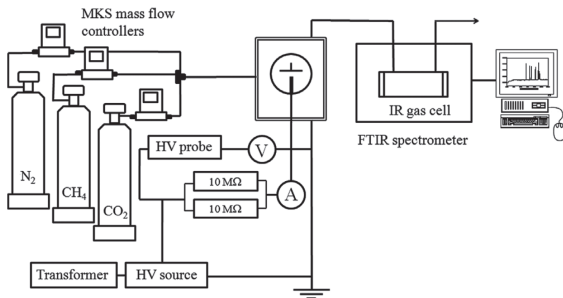
'monochromatic absorption coefficient [1/(molecule cm⁻²)]' –
absorpční účinný průřez

$$k_{ij}(v, T, p) = S_{ij}(T)f(v; v_{ij}, T, p)$$

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

$$k_{ij}(v, T, p) = NS_{ij}(T)f(v; v_{ij}, T, p)$$

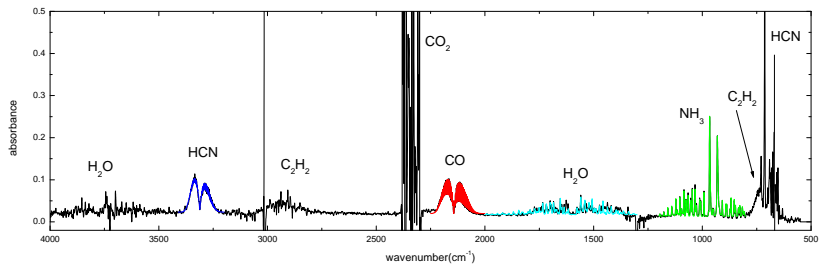
Koronový výboj ve směsích N_2-CH_4



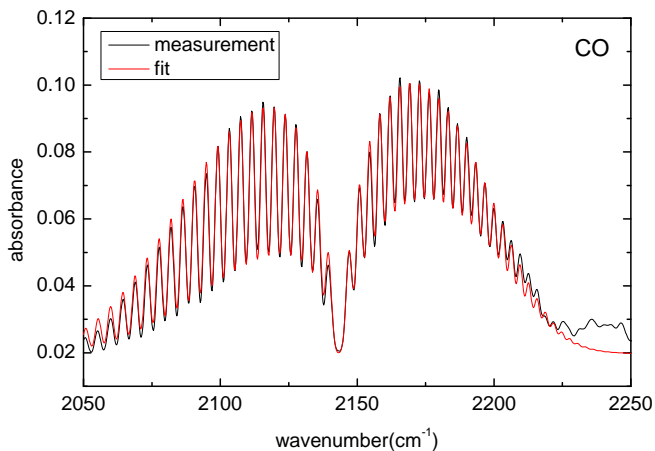
- atmosférický tlak
- analýza stabilních produktů
- časově nerozlišené měření

Mazankova V, Torokova L, Moravsky L, Matejcek S, Trunec D, Navratil Z and Mason N J (2018). Analysis of the products of a negative corona discharge in a N_2-CH_4 mixture with added CO_2 used as a laboratory mimic of a prebiotic atmosphere. *Contrib. Plasma Phys.* 58 995

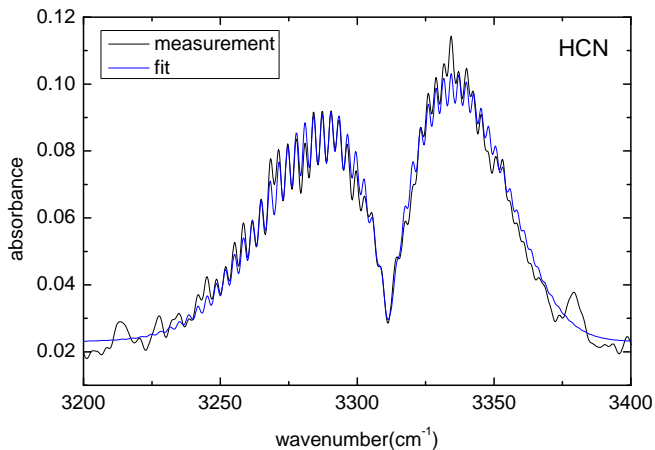
Koronový výboj ve směsích N_2-CH_4



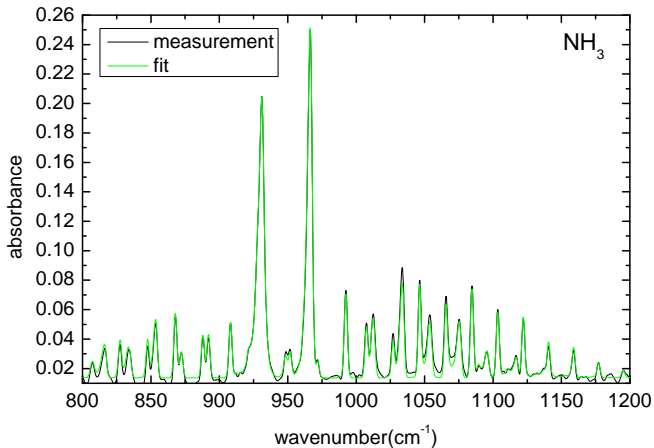
FTIR spektra – fit



FTIR spektra – fit



FTIR spektra – fit



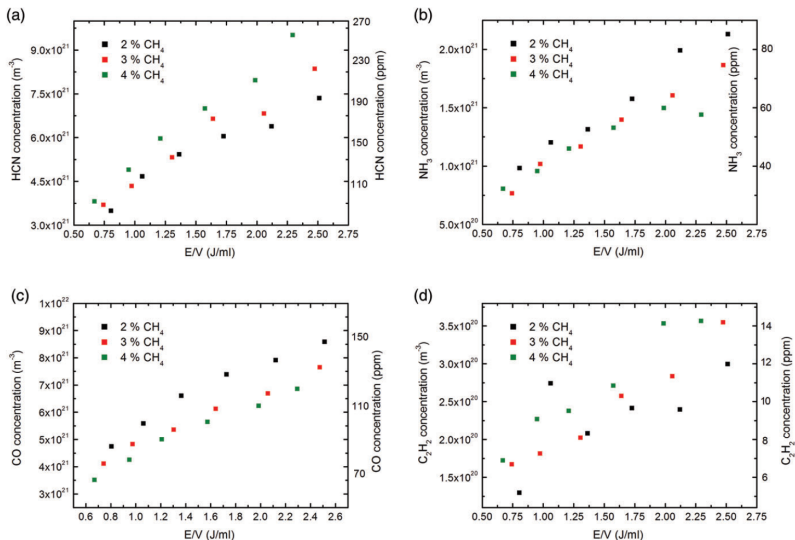
Koronový výboj ve směsích N_2-CH_4 

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

Příklady

Důležité aspekty simulace spekter

- saturace čar
- rozlišení nutné pro výpočet \times pro měření (nízký tlak)
- jednoduchost výpočtu pro malou / silnou absorpci (Gaussův profil \times konvoluce přístr. funkcí)